



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Thèse de DOCTORAT

Préparée à L'Université de Lorraine - Laboratoire GeoRessources –UMR7359

Présentée par

Emerence HOUMMADY

Pour obtenir le grade de

Docteur en SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité

Géosciences

*Etude multi-échelle de l'agglomération pour la lixiviation en tas de minerais
uranifères*

Soutenue publiquement le 6 décembre 2017

Jury composé de

<i>L. CASSAYRE</i>	<i>CR, CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, France</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>D. TOYE</i>	<i>PR, Université de Liège, Belgique</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>P. COSENZA</i>	<i>PR, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, France</i>	<i>Examineur</i>
<i>D. BARTIER</i>	<i>MCF, GeoRessources, Nancy, France</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>C. DAVY</i>	<i>PR, Centrale Lille, France</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>A. CHAGNES</i>	<i>PR, GeoRessources, Nancy, France</i>	<i>Examineur</i>
<i>F. GOLFIER</i>	<i>MCF, GeoRessources, Nancy, France</i>	<i>Directeur</i>
<i>M. CATHELINÉAU</i>	<i>DR, CNRS, GeoRessources, Nancy, France</i>	<i>Co-directeur</i>
<i>N. DURUPT</i>	<i>SEPA - AREVA, Bessines-sur-Gartempe, France</i>	<i>Invité</i>
<i>J. NETO</i>	<i>SOLVAY, Dombasle-sur-Meurthe, France</i>	<i>Invité</i>

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	x
Remerciements	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : LIXIVIATION EN TAS DE MINERAIS URANIFERES ET AGGLOMERATION.....	5
1 Quelques notions sur le traitement de l'uranium	6
1.1 Approche du cycle de l'uranium	6
1.2 Procédés de traitement de l'uranium et lixiviation.....	6
1.2.1 Mécanismes de lixiviation acide de l'uranium	6
1.2.2 Paramètres influant sur les réactions de lixiviation	7
1.2.3 Choix du procédé industriel de lixiviation	9
2 La lixiviation en tas	10
2.1 Mécanismes impliqués dans la lixiviation en tas	11
2.1.1 A l'échelle de la particule	11
2.1.2 Mécanismes à l'échelle du tas	12
2.1.3 Etat de l'art sur la lixiviation en tas.....	13
2.2 Facteurs influençant la lixiviation en tas	15
3 Le procédé d'agglomération	16
3.1 Mise en place des agglomérats	16
3.1.1 Principe et intérêt de l'agglomération.....	16
3.1.2 Modèles de mise en place des agglomérats.....	17

3.2	Typologie des agglomérats	20
3.2.1	Mécanismes de liaisons au sein de l'agglomérat.....	20
3.2.2	Morphologie des agglomérats.....	22
3.3	Paramètres influençant l'agglomération	24
3.3.1	Paramètres liés au trommel	24
3.3.2	Paramètres liés au minerai	25
3.3.3	Influence des agents de liaison.....	25
3.3.4	Teneur en eau des agglomérats (ratio L/S)	27
3.3.5	Influence de la température	29
3.3.6	Synthèse des principaux paramètres d'agglomération	29
3.4	Contrôle de la qualité de l'agglomération	30
3.4.1	Essais « visuels »	30
3.4.2	Porosité des agglomérats	31
3.4.3	Essais de résistance des agglomérats.....	31
3.4.4	Contrôle de la qualité d'un lot d'agglomérats	32
3.4.5	Synthèse des principaux tests :	34
4	Conclusion.....	34
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES		38
1	Caractérisation du minerai d'étude	39
1.1	Contexte géologique.....	39
1.2	Caractérisation du minerai M3 Tamou.....	41
1.2.1	Analyses granulométriques.....	41
1.2.2	Analyses pétrographiques et chimiques	42
1.2.3	Analyses en DRX.....	44
1.2.4	Conclusions	48
2	Agglomération du minerai et essais de lixiviation	48
2.1	Protocole d'agglomération.....	48

2.2	Etude des agglomérats à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif : Lixiviation d'agglomérats en colonne décimétrique	50
2.3	Etude de la lixiviation d'agglomérats à l'échelle du tas : Lixiviation en colonnes métriques	52
3	Méthodes de caractérisation des agglomérats et des lixiviats	53
3.1	Analyses sur les agglomérats humides	54
3.2	Analyses post-lyophilisation des agglomérats	55
3.2.1	Porosimétrie mercure	55
3.2.2	Analyses de sections polies	56
3.3	Essais œdométriques sur des lots d'agglomérats	56
3.4	Analyse des solutions de lixiviation	58
4	Méthodes de caractérisation de la lixiviation à l'échelle métrique	59
4.1	Suivi massique et du tassement de la colonne	59
4.2	Suivi de la saturation verticale de la colonne	60
4.3	Mesure de la perméabilité	61
4.4	Mesure de la macroporosité et de la connectivité des pores par Tomographie X	64
5	Conclusions :	64
CHAPITRE 3 : EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES AGGLOMERATS AU COURS DE LA LIXIVIATION		66
Article : A multi-analytical approach to the study of uranium-ore agglomerate structure and porosity during heap leaching		70
Conclusions		98
CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES CONDITIONS D'AGGLOMERATION		99
Article: a study of uranium-ore agglomeration parameters and their implications during heap leaching		103
Conclusions		129
CHAPITRE 5 : ETUDE MULTI ECHELLE DE LA LIXIVIATION ACIDE D'AGGLOMERATS		130

1	Etude de la lixiviation à l'échelle d'une colonne métrique.....	131
1.1	Résumé de l'article	131
1.2	Article: An integrated multiscale approach to heap leaching of uranium-ore agglomerates	133
1.3.	Conclusions.....	160
2.	Etude de l'influence de l'ajout d'un polyacrylamide à l'agglomération sur la lixiviation à l'échelle métrique	161
2.1.	Caractérisation structurale des colonnes Nalco	161
2.2.	Analyses de la solution de lixiviation	163
2.3.	Conclusions.....	165
	CHAPITRE 6 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	166
	BIBLIOGRAPHIE.....	172
	ANNEXES	180
	Annexe 1 : Evolution des répartitions de porosité connectée et efficace des agglomérats CSA au cours de la lixiviation.....	181
	Annexe 2 : Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation (analyses par ICP OES) – essais en colonnes décimétriques.....	182
	Annexe 3 : Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation (analyses par ICP OES) – essais en colonnes métriques	189
	Résumé	192
	Abstract	Erreur ! Signet non défini.

Liste des figures

Figure 1: Choix des méthodes de traitement des minerais d'uranium (d'après Muñoz et al., 1995).....	9
Figure 2: Schéma d'un tas de lixiviation (d'après Roman <i>et al</i> , 74)	11
Figure 3: Classification des minéraux en fonction de leur accessibilité par les solutions de lixiviation (d'après Ghorbani et al. (2011))	12
Figure 4: évolution du taux de lixiviation en fonction du temps (d'après Ghorbani et al. (2011)).....	12
Figure 5: représentation d'un tas d'agglomérat caractéristique d'un milieu à « double porosité » (d'après Petersen (2010))	14
Figure 6: Circulation de la solution de lixiviation (flèches noires) dans un minerai aggloméré (à gauche) et dans un minerai non aggloméré (à droite). Les particules noires représentent des particules argileuses (d'après Dhawan et al. (2013)	17
Figure 7: Mécanismes de nucléation et de croissance des agglomérats (d'après Sastry et al. (2003)	19
Figure 8: Exemple de ponts solides formés entre des particules. a) par fusion partielle b) par réaction chimique ou par durcissement des liants c) par réaction chimique, durcissement des liants, disposition de particules colloïdales ou par cristallisation (d'après Janwong (2012))	20
Figure 9: Exemple de ponts liquides entre des particules. a) les deux particules sont liées par un pont liquide b) les particules sont agglomérées par pression capillaire (D'après Janwong, (2012))	21
Figure 10: Exemple de forces d'attractions entre des particules solides (D'après Janwong (2012)).....	22
Figure 11: Exemple de liaisons d'emboîtement entre les particules (D'après Janwong (2012)).....	22
Figure 12: représentation simplifiée d'un pellet (à gauche) et d'un agglomérat (à droite) (d'après Bouffard (2005)).....	23
Figure 13: Distribution spatiale des particules à faible et hautes densité au sein d'un agglomérat issu de minerai de nickel latéritique (D'après Nosrati et al. (2012))	24

Figure 14: Diamètre d'agglomérats en fonction de la vitesse de rotation du trommel (n) (d'après Pietsch (2002))	25
Figure 15: Effets de l'utilisation du stucco comme liant (D'après Kodali (2010))	27
Figure 16: Photos d'agglomérats a) Trop sec (humidité de 10% et concentration d'acide 1840g/l) b) Bonne qualité (humidité de 20% et concentration d'acide 102g/l) c) Trop humides (humidité de 25.6% et concentration d'acide 102g/l) (d'après Janwong (2012)).....	28
Figure 17: Diamètre des agglomérats en fonction de la teneur en eau (volumique) (d'après Janwong (2012))......	28
Figure 18: Influence de la température sur la granulométrie des agglomérats. Les symboles en triangle représentent des agglomérats avec 30% d'humidité et ceux avec des cercles, des agglomérats ayant 44% d'humidité (D'après Nosrati et al. (2012a))......	29
Figure 19: Dispositif de mesure de la conductivité électrique des agglomérats (d'après Janwong (2012)).....	34
Figure 20: Etude multi-échelle de la lixiviation en tas d'agglomérats de minerais uranifère	35
Figure 21: Localisation du district minier d'Arlit dans le bassin de Tim Mersoï (d'après Cavellec, (2006))	39
Figure 22: Localisation des principaux gisements d'uranium et minéralisations en uranium du bassin de Tim Mersoï (d'après Cavellec (2006))	40
Figure 23: Flowsheet des analyses de caractérisation du minerai M3 Tamou	41
Figure 24: Section polie du minerai M3 Tamou observée au MEB.....	43
Figure 25: exemple de minéralisations en U dans le minerai M3 Tamou A) oxydes d'Uranium-Titane associé à des chlorites B) oxydes d'Uranium-Titane en inclusion dans un quartz (pointés par les flèches).....	44
Figure 26: Diffractogramme "roche totale" réalisé sur le minerai M3 Tamou.....	46
Figure 27: Diffractogramme des agrégats orientés (étude des argiles) réalisés sur le minerai M3 Tamou.....	47
Figure 28: Comparaison entre les méthodes de granulométrie par analyse d'image et par tamisage manuel	50
Figure 29 : Comparaison des répartitions granulométriques entre les agglomérats réalisés à GeoRessources et les agglomérats réalisés au SEPA.....	50
Figure 30: Dispositif de lixiviation en colonne décimétrique.....	52

Figure 31: Colonne métrique utilisée munie des sondes TDR.....	53
Figure 32: Plan d'analyses pour la caractérisation des agglomérats.....	54
Figure 33: Dispositif d'essai œdométrique.....	57
Figure 34: Exemple de courbe œdométrique	58
Figure 35: Plan d'analyses réalisées sur les essais en colonnes métriques.....	59
Figure 36: porosités au sein d'une colonne d'agglomérats ou de minéral	60
Figure 37: Evolution du débit d'air en sortie en fonction de la pression d'air en entrée – essais de perméabilité à l'air.	62
Figure 38: Réseau poral (macro porosité) au sein d'une colonne d'agglomérats	64
Figure 39: Evolution de la porosité totale d'une colonne métrique en fonction du type d'agglomérats	162
Figure 40: Evolution du taux de saturation d'une colonne métrique en fonction du type d'agglomérats	162
Figure 41: Analyse par tomographie X d'une section de colonne colmatée (agglomérats Nalco)	163
Figure 42: Evolution du pourcentage d'extraction d'uranium lors d'essais en colonnes métriques en fonction du type d'agglomérat utilisé	164
Figure 43: Evolution du ratio au cours de la lixiviation d'agglomérats Nalco et d'agglomérats CSA en colonnes métriques.....	164

Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des principaux paramètres de l'agglomération ainsi que de leurs influences.....	30
Tableau 2: Tableau récapitulatif des principales variables de contrôle de la qualité des agglomérats.....	34
Tableau 3: Répartition des teneurs en U par fraction granulométrique du minerai M3 Tamou	42
Tableau 4: Composition chimique du minerai M3 Tamou (analyses SEPA).....	42
Tableau 5: Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux contenues dans le minerai M3 Tamou (analyses DRX fournies par le SEPA).....	48
Tableau 6: Caractéristiques des essais réalisés.....	67
Tableau 7: Caractéristiques des lots d'agglomérats étudiés.....	100

Remerciements

Me voilà arrivée au bout de ces trois années de thèse, après de longs mois de travail acharné, d'attente de minerais et de résultats, de manips et de modélisation. Au terme de ces années, je suis plus que convaincue que tout cela n'aurait pas pu avoir lieu sans l'aide d'un certain nombre de personnes, qui m'ont accompagnée tout du long de mes travaux.

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse, Fabrice Golfier, et mon co-directeur de thèse, Michel Cathelineau, pour votre confiance, votre patience et le temps que vous m'avez accordé au cours de ces trois années. Vos points de vue acérés sur mes travaux m'ont permis d'affiner mes conclusions mais également de gagner en rigueur.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le financement et le minerai fourni par AREVA. A ce titre je tiens également à remercier Nicolas Durupt, Jérémy Neto, Jean-Jacques Blanvillain ainsi que toute l'équipe du SEPA, pour l'accueil à Bessines-sur-Gartempe, vos conseils et toutes les réponses aux questions que je pouvais me poser sur l'agglomération.

Mes recherches n'auraient également pas été possibles sans la disponibilité de tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, pendant ces trois années. Un grand merci à toute l'équipe du bâtiment E et en particulier à Eric Lefèvre, le MacGyver de GeoRessources, pour ta disponibilité pour m'aider à monter mes manips et pour réaliser des agglomérats dans la salle de stockage ! Merci également à Laurent Schoumacker pour les essais de porosimétrie mercure, à Laurent Truche pour tes conseils, ton aide et tes relectures détaillées lors de la rédaction de mes articles. Merci aussi à Marah Marane pour ton aide sur la minéralogie du minerais et pour m'avoir permis d'identifier la fameuse « bouillie silicatée » (si si c'est important dans ma thèse !), ainsi qu'à Thomas Boulesteix pour m'avoir enseigné les arcanes du Falcon. Merci aussi à Cédric Demeurie pour les transports de minerais entre Nancy et Bessines, à Christophe Morlot pour le temps passé au Tomo X et pour m'avoir montré comment utiliser Avizo et VG studio, à Lise Salsi pour les séances au MEB, à Manuel Pelletier du LIEC pour avoir accepté de lyophiliser gratuitement tous mes échantillons pendant ces années et enfin à Arnaud Marotel de l'ENSG pour la réalisation de mes sections polies (désolée encore pour la résine nauséabonde). Mes remerciements vont également aux thésards et post-docs du laboratoire, Andrey, Ahmad, Kassem, Feng Juan, Maxime, Noémie, Sourena, Arash, Mutaz et Ozge pour le temps passé ensemble, les longues pauses café de l'après-midi, les repas au restaurant et votre bonne humeur. Et enfin merci à Aurore pour ton aide en montage / démontage de colonne ainsi que pour ton regard très pratique sur mes manips.

Cependant, une thèse, en plus d'être un long travail de recherche, c'est également de longs moments éprouvants. Je ne serais pas ici sans le soutien de tous les amis qui m'ont bien trop souvent entendue raler, déprimer et me plaindre de mon travail. Un grand merci à tous les Alérions pour m'avoir changé les idées à chaque fois qu'on se voyait et pour m'avoir donné la force de ne pas m'arrêter, ainsi qu'à Laurène et Mathilde pour votre merveilleuse analogie entre la rédaction d'une thèse et le surjetage. Et merci à Maël, Laëtitia et Damien pour avoir partagé votre bonne humeur avec moi et continué à prendre des nouvelles, même quand je n'en donnais plus.

Mes remerciements vont également à mes parents, pour votre soutien pendant toutes mes études, votre bienveillance et pour m'avoir écoutée sans me juger. Je vous suis infiniment reconnaissante de m'avoir donné de goût de la persévérance et de m'avoir apporté la sagesse qui m'a permis de déployer mes ailes pour de prendre mon envol.

Et enfin, parce que tout ce qui a commencé s'achève tôt ou tard, je ne pouvais que terminer par ma sœur Sara. Merci pour tout. La boucle que tu as initiée il y a quelques années est enfin bouclée. Merci à toi d'avoir partagé mes instants de démotivation, de rage mais également de joies et de réussites. Merci pour ton soutien et ta présence au fil de ces années. Tu m'as donné le courage de me relever de n'importe quelle chute, aussi dure soit-elle. Que tu sois passée avant moi m'a montré un aperçu de ce qui pouvait m'attendre tout au long de ma thèse, sans pour autant me paver le chemin à emprunter. Je suis toujours aussi fière d'être ton ombre et de partager tes plans, tes projets et tes réflexions sur ce qui nous entoure. Je ne te le dirais jamais assez mais merci d'être toujours là.

« C'est le temps que tu as perdu pour ta rose qui fait ta rose si importante »

Le Petit Prince, A. de Saint-Exupéry

INTRODUCTION GENERALE

La lixiviation en tas est un procédé minier permettant le traitement de minerais à basse teneur, utilisé notamment dans les industries du cuivre, du nickel, du zinc mais également de l'uranium. Cette méthode d'extraction est en particulier utilisée sur le minerai uranifère de Somaïr au Niger.

Cette technique consiste à placer le minerai préalablement concassé sous forme d'un tas de 6 à 9 mètres de haut puis à l'arroser au moyen d'une solution acide ou alcaline, dépendant de la nature du minerai traité. Les minéraux uranifères sont dissouts au travers de réactions physico-chimiques entre la solution et le minerai. L'uranium est alors complexé et dissout dans la solution qui est pompée et collectée par drainage dans un bassin (Ghorbani et al. 2011) avant de subir une série d'autres traitements visant à concentrer l'uranium.

Néanmoins, la présence d'inhomogénéités dans le minerai et en particulier de nombreuses fines particules et d'argiles peut réduire l'efficacité du procédé de lixiviation et causer l'apparition de phénomènes de colmatage. Ces derniers entraînent à la fois des chutes de rendement mais également la mise en place de chemins préférentiels au sein des tas et éventuellement la formation de flaques de solution de lixiviation à la surface des tas. Afin de pouvoir traiter de tels minerais, plusieurs techniques ont été mises en place, allant du mélange avec un minerai de granulométrie plus élevée à la formation d'agglomérats. Cette dernière technique consiste à augmenter la granulométrie du minerai artificiellement en amalgamant les plus petites particules entre elles en présence d'un fluide et présente l'avantage de ne pas avoir à diluer le minerai ou avoir à retirer les fractions fines posant problème. Les agglomérats formés sont ensuite disposés en tas et traités de la même façon que le minerai brut. Une telle méthode est notamment utilisée sur le minerai uranifère de Somaïr (Niger) exploité par AREVA.

Cependant, bien que cette technique permette le traitement de la plupart des minerais contenant plus de 10% d'argile, certains essais sur site ainsi que sur des colonnes d'agglomérats réalisées en laboratoire (au SEPA à Bessines-sur-Gartempe) sont encore soumis à des phénomènes de colmatage de l'espace poral dont l'origine (mécanique ou chimique) reste encore très mal cernée. Ceci entraîne donc une chute des rendements de la lixiviation en tas. La réapparition de ce phénomène peut en particulier être imputée à la méconnaissance de la structure des agglomérats de minerai uranifère ainsi qu'à leur comportement pendant l'irrigation. Les présents travaux ont donc pour objectif de mieux comprendre l'agglomération de ce minerai, en passant en particulier par une étude à la fois multi-échelle et multi-analytique de la lixiviation de ces agglomérats. Ainsi, le travail proposé au cours de cette thèse porte (i) sur l'identification des causes de colmatage dans les piles de lixiviation en tas, et (ii) sur l'optimisation des préparations de minerais, et les modes de lixiviation. Il est proposé d'approfondir les aspects suivants:

1. Une meilleure connaissance de la structure et des propriétés des agglomérats, aussi bien avant qu'au cours de la lixiviation ;

2. L'influence des paramètres d'agglomération sur la structure des agglomérats ainsi que sur la lixiviation en tas ;
3. Les processus de lixiviation à l'échelle d'une colonne métrique d'agglomérats et la caractérisation des mécanismes de colmatage associés.

Le premier Chapitre de cette thèse s'intéressera à l'état de l'art sur la lixiviation en tas ainsi que sur l'agglomération d'autres minerais (en particulier les minerais de cuivre et de nickel latéritique dont les conditions d'agglomération et de lixiviation sont similaires à celles utilisées dans le cas du minerai uranifère de Somaïr).

Le second Chapitre détaillera à la fois les spécificités du minerai choisi ainsi que l'ensemble des protocoles d'agglomération et de lixiviation utilisés au cours des différents essais lors de cette thèse. L'ensemble des techniques d'analyses utilisées seront également détaillées dans cette partie.

Le troisième Chapitre s'intéressera à la structure et aux propriétés des agglomérats à l'échelle unitaire, aussi bien avant qu'au cours de la lixiviation. Un tel chapitre permettra en particulier d'établir un état des lieux des agglomérats « classiques » utilisés par le SEPA lors des essais de lixiviation.

Le quatrième Chapitre reprendra des essais similaires à ceux réalisés lors du Chapitre 3 afin de comprendre l'impact des différents paramètres d'agglomération sur la structure et les propriétés des agglomérats au cours de leur irrigation.

Enfin, le cinquième et dernier Chapitre aura pour objectif d'intégrer ces précédents résultats de l'échelle des agglomérats à l'échelle du tas, tant par le biais d'essais en colonnes métriques que par la construction d'un modèle numérique prédictif de la lixiviation et du comportement hydrodynamique d'une colonne d'agglomérats. De plus, ce Chapitre visera également à identifier les causes du colmatage ainsi que de proposer des pistes d'optimisation des procédés d'agglomération et de lixiviation afin de prévenir ce phénomène.

**CHAPITRE 1 : LIXIVIATION EN TAS DE
MINERAIS URANIFERES ET
AGGLOMERATION**

1 Quelques notions sur le traitement de l'uranium

1.1 Approche du cycle de l'uranium

Le cycle de l'uranium consiste en l'ensemble des étapes allant de l'extraction du minerai uranifère jusqu'au recyclage et stockage du combustible usagé après son utilisation pour la production d'énergie au sein d'un réacteur.

Le minerai est extrait soit par excavation (soit en mine à ciel ouvert, soit en mine souterraine), soit par des techniques d'exploitation in situ (in situ leaching) qui se développent de plus en plus. Dans le premier cas, le minerai est ensuite concassé et broyé puis subit des étapes de traitement ayant pour objectif la séparation de l'uranium du reste du minerai par sa mise en solution. Celui-ci est ensuite précipité sous forme de trioxyde d'uranium (U_3O_8), également appelé yellowcake.

Le trioxyde d'uranium n'étant pas directement utilisable comme combustible, il subit une série de traitements, passant par sa conversion en hexafluorure d'uranium, son enrichissement puis sa reconversion en oxyde d'uranium enrichi. Ce dernier sert à fabriquer des pellets de combustibles utilisés dans les réacteurs pour la production d'énergie. A noter qu'environ 44 millions de kilowatt-heures d'électricité sont produites pour une tonne d'uranium naturel extraite.

Après 18 à 36 mois d'utilisation, le combustible est considéré comme usagé et est alors placé dans des bassins de stockage afin de diminuer son niveau de radiation. Il est ensuite retraité, soit en vue de son recyclage en tant que combustible, soit en vue d'un stockage définitif.

1.2 Procédés de traitement de l'uranium et lixiviation

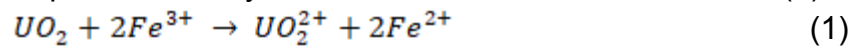
L'ensemble des procédés décrits par la suite se situe lors de l'étape de traitement du minerai d'uranium après son extraction, c'est-à-dire au début du cycle de l'uranium présenté dans la partie précédente.

1.2.1 Mécanismes de lixiviation acide de l'uranium

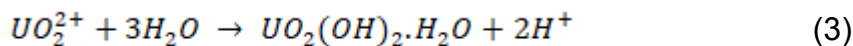
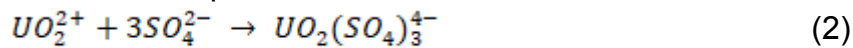
Comme mentionné précédemment, le traitement de l'uranium consiste en une série d'étapes physico-chimiques visant à l'obtention d'un concentré de trioxyde d'uranium U_3O_8 (i.e. le yellowcake). Ces étapes peuvent en particulier différer en fonction de la nature et de la teneur du minerai traité (Muñoz et al., 1995). Cependant, le minerai est lixivié dans la plupart des procédés. Cette technique, consistant en la mise en solution de l'élément cible, est en effet le plus souvent l'un des premiers traitements auxquels les minerais sont soumis, après leur concassage, due à son faible coût (Bhargava et al., 2015). Dans le cas du traitement de l'uranium, la lixiviation est la plus souvent réalisée en milieu acide. Cependant, la minéralogie

du gisement et en particulier la nature de la gangue peut parfois conduire au choix d'une lixiviation alcaline. Par la suite, on ne s'intéressera qu'à la lixiviation acide.

La lixiviation acide de l'uranium présente plusieurs avantages. En effet, compte tenu des réactions mises en jeu, il n'est pas nécessaire d'utiliser un minerai finement broyé. Par ailleurs, de faibles quantités d'acide suffisent à la lixiviation (Mishra et al., 2013). L'acide sulfurique est l'un des acides les plus utilisés, en particulier à cause de son faible coût ainsi que pour son efficacité pour la dissolution de l'uraninite et de la pechblendé. Cependant, ces minéraux ainsi que les autres minéraux contenant de l'uranium sous forme U^{4+} sont insolubles ou partiellement solubles dans cet acide dilué en absence d'oxydant (Mishra et al., 2013). La forme oxydée de l'uranium, l' U^{6+} , est quant à elle soluble. Ainsi, dans de nombreux cas, du fer sous forme Fe^{3+} peut être rajouté à la solution de lixiviation afin d'augmenter le ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} , augmentant ainsi le potentiel d'oxydo-réduction de la solution. L'ion Fe^{3+} permet en particulier l'oxydation de l'uranium selon la réaction (1).



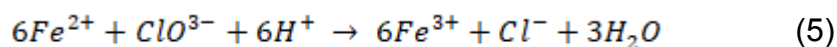
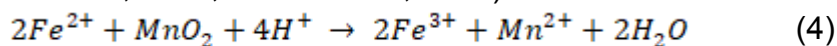
Les ions uranyles formés peuvent alors être complexés par les anions sulfates apportés par l'acide sulfurique :



La présence en excès d'ions sulfates dans la solution lixiviante favorise la réaction de complexation par ces ions (réaction (2)) par rapport à la réaction (3). En effet, dans ces conditions le complexe constitué de l'uranium et de cet oxyanion est thermodynamiquement plus stable (Abhilash and Pandey, 2013; Bhargava et al., 2015; Mishra et al., 2013; Muñoz et al., 1995). Dans le cas où les minéraux concernés comportent de l'uranium sous la forme U^{6+} , aucun oxydant n'est nécessaire (Muñoz et al., 1995). L'oxydation de l'uranium se fait directement par le biais des protons présents dans la solution d'acide sulfurique :



Dans le contexte industriel de la lixiviation de l'uranium, de puissants agents oxydants tels que le dioxyde de manganèse MnO_2 , l'ion chlorate ClO_3^- , l'acide de Caro ou encore du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peuvent être ajoutés à la solution de lixiviation. Bien que ces espèces chimiques n'agissent pas directement sur l'uranium minéral, elles permettent le maintien du potentiel d'oxydo-réduction de la solution entre 400 et 550 mV ainsi que l'oxydation du fer II en fer III (Abhilash and Pandey, 2013; Bhargava et al., 2015; Muñoz et al., 1995).



1.2.2 Paramètres influant sur les réactions de lixiviation

De nombreux paramètres influencent la dissolution de l'uraninite et de la pechblende :

- **Le pH de la solution**, c'est-à-dire sa concentration en acide sulfurique. La diminution du pH entraîne une augmentation du pourcentage d'extraction en uranium, dès lors que l'on a atteint un pH de 3 ou 4. Il est considéré que la dissolution de l'uraninite et de la pechblende est optimale sous un pH entre 1 et 2 (Mishra et al., 2013; Muñoz et al., 1995). Bhargava et al. (2015) notent également que la concentration en acide sulfurique doit être suffisante pour maintenir l'uranium et les ions ferriques en solution sans dissoudre trop de minéraux de la gangue du minerai, tout en évitant les réprécipitations de l'uranium.
- **Le potentiel d'oxydo-réduction de la solution et le ratio Fe^{3+}/Fe^{2+}** . Comme précisé précédemment, ces deux paramètres sont liés et doivent être élevés afin de permettre l'oxydation de l'uranium, conduisant ainsi à la libération d'espèces uranifères solubles et donc à une augmentation du taux de dissolution de l'uranium (Bhargava et al., 2015; Muñoz et al., 1995).
- **La nature du minerai**. Eary et al. (1986) notent en particulier que la morphologie du minerai influe sur la quantité d'oxydants à ajouter dans la solution de lixiviation ainsi que sur les taux de dissolution des minéraux uranifères par la solution. En outre, certains minéraux de la gangue du minerai peuvent également être réactifs à l'acide sulfurique et être dissous en même temps que l'uranium. De tels minéraux (tels que les carbonates ou encore les smectites) conduisent alors à une surconsommation de l'acide sulfurique et donc à une diminution des taux de dissolution de l'uranium (Bhargava et al., 2015; Youlton and Kinnaird, 2013).
- **La température et le temps de lixiviation** doivent également être optimisés. Bien que l'augmentation de la température améliore les cinétiques réactionnelles, elle provoque également une augmentation de la consommation en acide et des réactions de corrosion (Bhargava et al., 2015).

1.2.3 Choix du procédé industriel de lixiviation

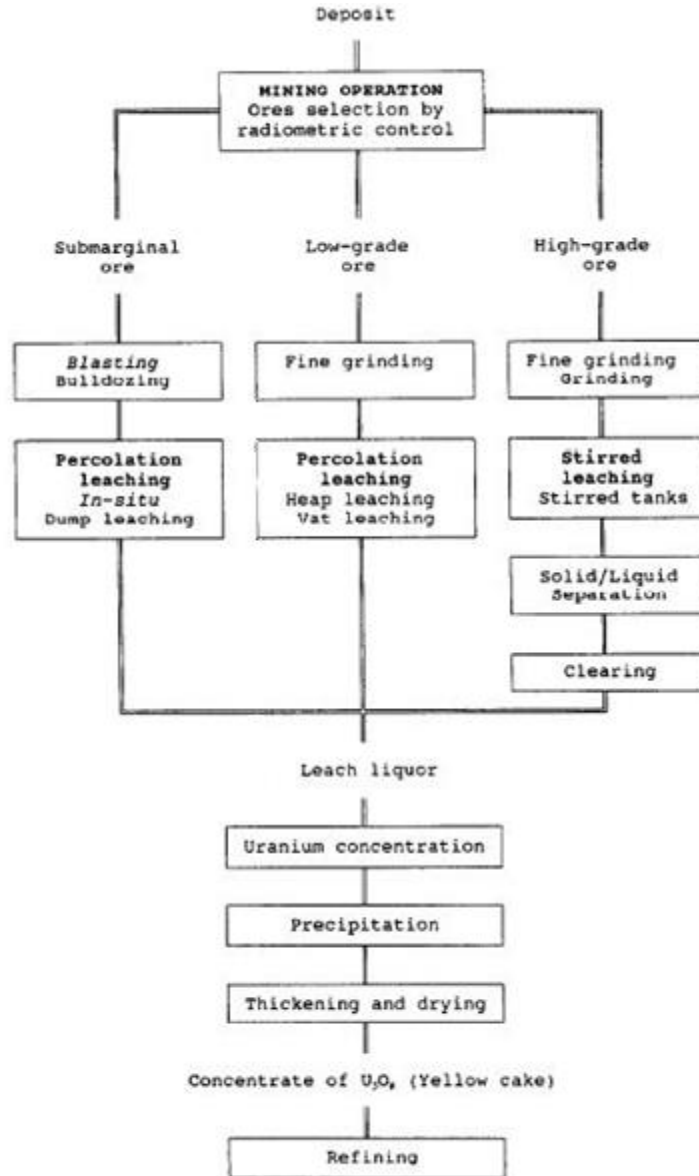


Figure 1: Choix des méthodes de traitement des minerais d'uranium (d'après Muñoz et al., 1995)

Les réactions de lixiviation évoquées précédemment sont utilisées dans plusieurs procédés de traitement des minerais d'uranium, usuellement regroupés sous le nom de technologies de lixiviation par percolation (Petersen, 2016). Plusieurs procédés peuvent être distingués, leur choix dépendant en particulier de la teneur en uranium du minerai (John, 2011) (Cf. Figure 1) :

- Les minerais à haute teneur sont traités par **lixiviation dans des réacteurs (stirred tank leaching)**.
- Les minerais à basse teneur trop profonds pour être exploités par des méthodes conventionnelles sont traités par **lixiviation in-situ (ISL)**. Dans ce cas précis, la solution de lixiviation est injectée dans la couche minéralisée au moyen d'un puits puis circule à travers la porosité naturelle du minerai,

permettant ainsi la solubilisation de l'uranium sur son passage (Bhargava et al., 2015; Petersen, 2016).

- Les minerais à très faible teneur peuvent être exploités par ***dump leaching***. Cette technique consiste à placer le minerai non concassé en pile puis à le stocker et à l'irriguer au moyen de la solution de lixiviation. Cette méthode ne garantit cependant que de faibles rendements, de l'ordre de 20 à 30 % (Petersen, 2016).
- La **lixiviation en tas** (*Heap leaching*) : Cette méthode a été utilisée pour le traitement des minerais d'uranium à basse teneur à partir des années 1950 et consiste à concasser le minerai avant de le placer en tas puis de l'irriguer avec une solution de lixiviation. Les rendements sont plus élevés et de l'ordre de 70 % (Petersen, 2016).
- La **lixiviation en cuve** (*Vat leaching*) consiste à immerger un minerai concassé dans une cuve remplie de solution de lixiviation pendant un temps donné au-delà duquel la solution est pompée puis traitée (Petersen, 2016).

Dans le cas de minerais contenant des minéraux d'uranium réfractaires tels que la brannérite, les conditions de lixiviation classiques ne permettent pas la mise en solution de ces minéraux. Des procédés plus agressifs tels que la lixiviation sous pression peuvent être utilisés (Bhargava et al., 2015; Ghorbani et al., 2016; Lottering et al., 2008). Enfin, certains minerais peuvent également être traités par biolixiviation. Cette technique utilise les mêmes réactions mises en jeu que dans le cas de la lixiviation classique. Cependant, la présence de certains microorganismes permet d'améliorer les cinétiques des réactions d'oxydo-réduction impliquées dans la dissolution de l'uranium (Bhargava et al., 2015), ou de réduire l'utilisation d'acide si les minerais sont riches en sulfures, les thiobacilles produisant naturellement de l'acidité (Tuovinen et al., 2016).

Dans le cas présent, les minerais qui nous intéressent sont des minerais d'uranium à basse teneur, devant donc ainsi être traités par lixiviation en tas en milieu acide.

2 La lixiviation en tas

Comme précisé précédemment, la lixiviation en tas est un procédé utilisé pour le traitement des minerais à basse teneur consistant en la percolation d'une solution de lixiviation acide ou alcaline à travers un tas de minerai préalablement concassé de 4 à 10 m de haut. Cette technique est majoritairement utilisée dans le traitement des minerais d'uranium mais également de cuivre, d'or ou encore de nickel latéritique (Bartlett, 1997; Ghorbani et al., 2016; Padilla et al., 2008). Le minerai traité a usuellement été préalablement concassé et broyé jusqu'à une maille inférieure à 25 mm, permettant la formation d'un maximum de fissures dans les particules du minerai afin d'augmenter sa surface de contact avec la solution de lixiviation (Ghorbani et al., 2016; Petersen, 2016). Après la percolation de la solution à travers le tas, celle-ci est collectée puis traitée afin d'en extraire le métal issu du minerai.

2.1 Mécanismes impliqués dans la lixiviation en tas

Les mécanismes principaux de la lixiviation en tas reposent sur des interactions fluide-roche (Bartlett, 1997). A l'échelle microscopique, la solution de lixiviation diffuse dans les pores du tas, permettant la dissolution des espèces minérales accessibles.

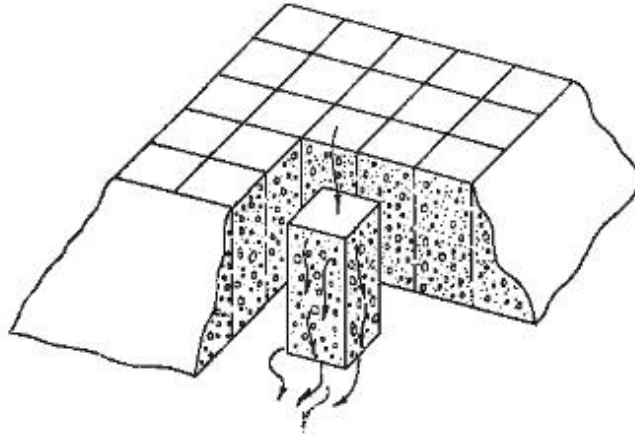


Figure 2: Schéma d'un tas de lixiviation (d'après Roman et al, 74)

La lixiviation en tas est gouvernée par deux types de processus :

- Des mécanismes s'appliquant à l'échelle de la particule,
- Des mécanismes à l'échelle du tas

2.1.1 A l'échelle de la particule

A l'échelle de la particule, le processus de lixiviation utilise la diffusion ainsi que l'advection si la particule est suffisamment perméable. Le processus est cependant limité par la taille, la porosité des particules, le gradient de diffusion ainsi que la diffusibilité des espèces minérales concernées (Ghorbani et al., 2011).

La lixiviation est en particulier contrôlée par l'agencement des minéraux d'intérêt au sein d'une même particule. Ainsi, en fonction de leur accessibilité et de leur position, leur comportement au cours de la lixiviation diffère (Cf. *figure 3*).

Par exemple, dans la *figure 3*, les minéraux situés dans une particule et non connectés à un pore (cas (d) et (e) de la *figure 3*) sont peu lixiviables puisque leur accessibilité à la solution est limitée, contrairement aux minéraux présentés dans les cas (a) ou (b). Par ailleurs, la position des minéraux au sein d'un grain influence la vitesse de lixiviation. En effet, en début de processus, le flux de lixiviat est élevé (Cf. *figure 4*). Cela s'explique par la dissolution des espèces minérales faciles d'accès, c'est-à-dire les minéraux exposés directement à la solution tels que ceux des cas (a) et (b) de la *figure 3*. Cette vitesse diminue alors par la suite. Cependant, elle peut être amenée à croître de nouveau. En effet, la structure des pores évolue au cours de la lixiviation (Ghorbani et al., 2011). Ainsi, des particules initialement non accessibles (telles que les minéraux des cas (c), (d) et (e)) peuvent potentiellement être lixiviées après un certain temps.

The mineral grains can be classification, according to their accessibility to leach solutions.






Classes	Illustration
(a) Grains exposed to the leach solutions at the surface of particles	
(b) Grains exposed to the leach solutions via pores or cracks	
(c) Grains which become exposed to the leach solutions only after other grains have reacted	
(d) Grains from which pores or fissures that do not extend to the particle surface depart	
(e) Grains located inside the particles and not connected to a pore	

Figure 3: Classification des minéraux en fonction de leur accessibilité par les solutions de lixiviation (d'après Ghorbani et al. (2011))

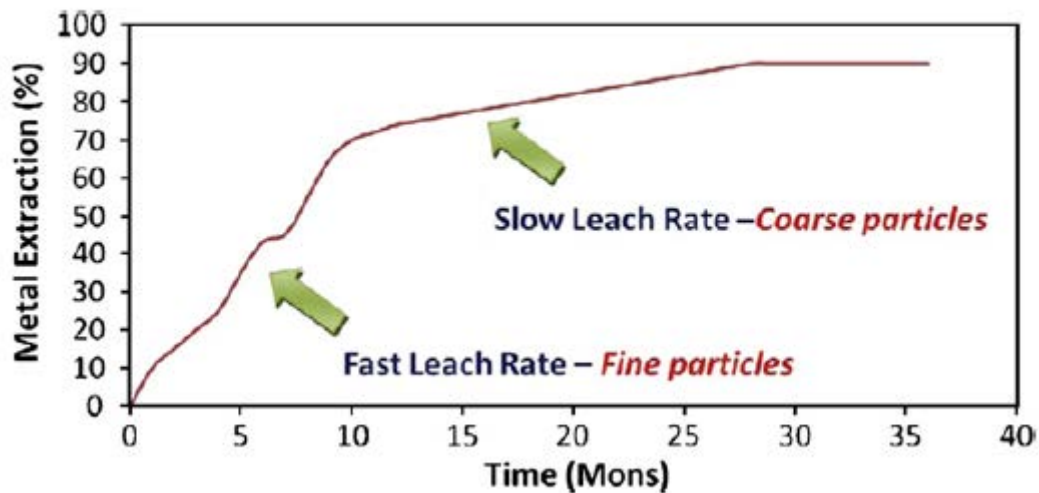


Figure 4: évolution du taux de lixiviation en fonction du temps (d'après Ghorbani et al. (2011))

2.1.2 Mécanismes à l'échelle du tas

A l'échelle du tas, Bartlett (1997) définit que le déplacement de la solution de lixiviation au sein d'un tas de minerai est influencée par les trois forces suivantes :

- Les forces gravitaires,
- Les forces capillaires,
- Les forces de pression.

La lixiviation cesse lorsque ces forces s'équilibrent entre elles.

2.1.3 Etat de l'art sur la lixiviation en tas

La lixiviation en tas étant un processus nécessitant de larges ressources (autant en termes de place, compte tenu de la hauteur des tas, qu'en temps, la lixiviation d'un tas de 6 m de haut durant plusieurs mois à une année), celle-ci a majoritairement été étudiée à partir de modèles expérimentaux de laboratoire ou de simulations numériques. Ainsi, des colonnes de différentes tailles (allant de 0.5 m de haut à 6 à 10 m de haut) sont usuellement utilisées afin de reproduire expérimentalement les conditions d'écoulement au sein d'un tas (Agatzini-Leonardou and Zafiratos, 2004; Bennett et al., 2012; Bouffard and Dixon, 2001; Robertson, 2017). Ces colonnes sont irriguées au moyen de pompes péristaltiques et permettent de pouvoir reproduire la lixiviation à une échelle inférieure afin d'étudier aisément les différents facteurs influençant la lixiviation (Bennett et al., 2012). Elles sont également utilisées dans le but de caractériser les mécanismes et processus d'écoulement et de dissolution inhérents à la lixiviation du minerai d'étude. Bouffard and West-Sells (2009) notent néanmoins que l'évolution de la densité du minerai lixivié est moindre dans des petites colonnes par rapport à des plus grandes ou bien à des tas. Cet effet provient d'une diminution du tassement du minerai lors de la réduction de l'échelle à laquelle est étudiée la lixiviation, provenant lui-même d'un effet de parois. En effet, la présence de parois rapprochées dans des petites colonnes maintient mieux le minerai, causant de légères différences dans son comportement mécanique au cours de la lixiviation. D'autre part, l'influence d'hétérogénéités (disparité de taille ou non-uniformité de la répartition spatiale des agglomérats, présence de matériaux « inertes ») à plus grande échelle (i.e., supérieure au diamètre de la colonne) peut conduire à une surestimation de la vitesse de la lixiviation mesurée en colonne par rapport à celle réellement observée in situ.

L'étude de la lixiviation en tas passe par la construction de modèles numériques, dont les paramètres initiaux sont issus des données déterminées par les essais en colonnes voire même en tas. Une fois validés et calibrés par rapports aux études expérimentales, de tels modèles permettent d'étudier l'impact des différents paramètres impliqués dans la lixiviation en tas en s'affranchissant des effets d'échelle précédemment mentionnés (Ghorbani et al., 2016).

La modélisation de la lixiviation en tas (Dixon, 2003) requiert en particulier d'établir un modèle d'écoulement de la solution de lixiviation au travers du tas, un modèle de transport des espèces dissoutes et un modèle de réaction entre le minéral cible de la lixiviation et l'agent lixiviant. En fonction des conditions opératoires (évolution de la température au sein du tas, tassement mécanique à prendre en compte), des couplages supplémentaires peuvent être requis (Dixon, 2003, 2000). De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature, bien qu'ils restent encore peu utilisés dans des contextes industriels (Ghorbani et al., 2016; Robertson, 2017).

Plusieurs d'entre eux peuvent être distingués, dépendant chacun des équations choisies pour la représentation du transport des espèces dissoutes, du modèle réactionnel et de l'écoulement de la solution de lixiviation. L'équation de Richards est classiquement utilisée pour modéliser l'écoulement au sein du tas (Robertson, 2017), la lixiviation s'effectuant généralement en conditions partiellement saturées bien qu'un modèle de Darcy généralisé puisse aussi être adopté lorsque la description du comportement de la phase gazeuse est requise (Bennett et al., 2012).

Concernant les mécanismes de transport, deux types de modèles peuvent être distingués :

- Les modèles représentant le **tas comme un milieu homogène**, où le transport des espèces en solution dans le milieu poreux est régi par l'advection et/ou la diffusion. Le modèle de Bennett et al. (2012) modélise ainsi l'écoulement au sein du tas par l'utilisation conjointe de l'équation de Richards et de celle de van Genuchten, et le transport du soluté par une équation d'advection.
- **Les modèles dits de « dual porosity »**, c'est-à-dire représentant le tas comme deux régions : une immobile (zone stagnante de faible perméabilité où la diffusion est prédominante) et une région dite « mobile », plus perméable et principalement contrôlée par l'advection (cf. *figure 5*). Dixon et Petersen (2003) affinent cette vision en décrivant le tas comme un ensemble de chenaux verticaux dans lesquels les solutés se déplacent par advection, reliés entre eux par des chenaux horizontaux dans lesquels la diffusion est limitante. Une telle représentation se rapproche en particulier de l'état du tas dans les cas de chenalisation pouvant apparaître au cours de la lixiviation (Ogbonna et al., 2006). Au sein de ces modèles à double (voire multi) porosité, on peut citer en particulier les modèles proposés par Robertson (2017).

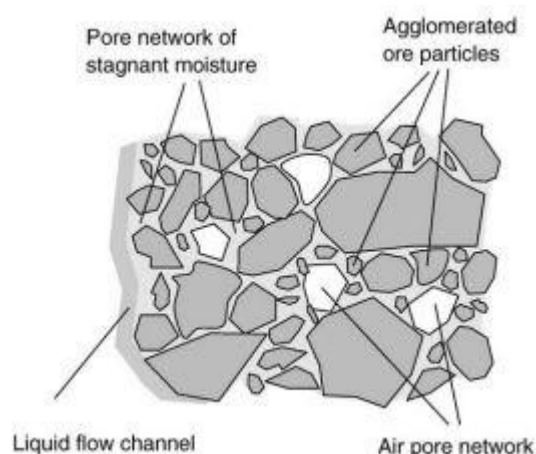


Figure 5: représentation d'un tas d'agglomérat caractéristique d'un milieu à « double porosité » (d'après Petersen (2010))

D'un point de vue réactionnel, l'approche la plus simple consiste à utiliser un modèle de réaction uniforme à l'échelle de la particule minérale (« *uniform- ou*

homogeneous-reaction model ») ce qui revient à supposer une pénétration uniforme de la solution lixivante au sein des agglomérats, indépendamment de leur taille. Lorsque les mécanismes de diffusion au sein de l'agglomérat sont limitants (Sheikhzadeh and Mehrabian, 2007), toutefois, de nombreuses études utilisent le modèle du « *shrinking core* » pour représenter la réaction du minéral d'intérêt avec la solution de lixiviation (Bennett et al., 2012; Robertson, 2017). Cependant, cette approche simplifiée suppose une distribution homogène des minéraux cibles dans le minerai ainsi qu'une géométrie sphérique des particules le composant, ce qui n'est pas toujours le cas dans la lixiviation en tas (Bennett et al., 2012). De plus, d'autres paramètres influencent le taux de lixiviation d'un minéral (tels que la tortuosité du minerai par exemple), comme souligné par Ghorbani et al. (2011) dans son analyse critique sur l'utilisation du modèle de *shrinking core*. Malgré cela, une telle description présente l'avantage d'être simple à mettre en place et constitue un bon outil pour analyser des données provenant de tas industriels lorsque les mécanismes de limitation par la diffusion sont prépondérants.

L'ensemble de ces modèles est validé par l'utilisation d'essais en colonnes et permettent de mieux comprendre l'influence de différents facteurs sur la lixiviation en tas. Néanmoins, ces modèles restent encore peu utilisés à l'échelle des tas industriels (Ghorbani et al., 2016).

2.2 Facteurs influençant la lixiviation en tas

Plusieurs facteurs physico-chimiques impactent l'efficacité de la lixiviation en tas. Parmi eux peuvent être cités la température ou la concentration en réactifs qui impactent directement les cinétiques réactionnelles entre la solution de lixiviation et les minéraux cibles, ou encore la surface de contact Liquide/Solide, qui est elle-même contrôlée par la forme et la taille des pores, notamment dans le cas où le processus est limité par la diffusion. En effet, logiquement, des particules plus petites devraient être plus faciles à lixivier, une plus petite taille limitant le nombre de particules comportant des minéraux inaccessibles à la solution de lixiviation. Un tel paramètre est également lié à la nature du minerai, ce dernier déterminant le degré de concassage nécessaire pour atteindre la maille de libération des minéraux cibles. La nature du minerai détermine également la quantité et la nature de solution de lixiviation à utiliser (Ghorbani et al., 2016).

Ghorbani et al. (2011) pointent également l'importance de l'étude de la perméabilité du tas. Ce paramètre est primordial. En effet, il détermine la capacité du minerai traité à être traversé par un fluide. Ghorbani et al. (2016) précisent ainsi que le temps de percolation de la solution de lixiviation dans le tas doit être suffisamment faible pour permettre la réaction entre la solution et les minéraux cibles et en même temps suffisamment rapide pour éviter l'ennoiement du minerais. En effet, une trop faible perméabilité du tas peut conduire à de faibles rendements de lixiviation ainsi

qu'à des phénomènes de colmatage et à la formation de flaques de solution à la surface du tas. Par ailleurs, si la perméabilité est irrégulière, des phénomènes de chenalisation au sein du tas peuvent être identifiés, conduisant à une percolation des solutions à travers des chemins préférentiels, de telles sortes que certaines parties du tas ne soient jamais lixiviées. Cette variation de la perméabilité peut provenir d'un effet de compaction du tas mais est le plus souvent reliée à la nature du minerai et en particulier à la présence de fines particules et d'argiles. Ces minéraux faiblement perméables sont reconnus pour causer une diminution des rendements de lixiviation et le colmatage de tas. A terme, ce phénomène peut également causer des problèmes mécaniques au sein du tas, conduisant à son effondrement.

3 Le procédé d'agglomération

La lixiviation acide peut parfois être appliquée à des minerais contenant de fortes teneurs en fines particules voire en argiles. L'étalement de la distribution granulométrique et la présence d'argiles peut entraîner des phénomènes de colmatage du tas et de ségrégation des fluides au cours du processus. De tels problèmes sont à l'origine d'une chute de la perméabilité du tas, ce qui affecte la vitesse de percolation de la solution de lixiviation au cours du processus de traitement des minerais (Dhawan et al., 2013; Kodali, 2010). L'agglomération est une solution pour contourner ces problèmes. Elle intervient entre le broyage du minerai et sa mise en tas (Velarde, 2005). L'utilisation d'agglomérats permet en particulier d'augmenter les rendements ainsi que de diminuer la consommation en réactifs (Georgescu and Graur, 2004).

3.1 Mise en place des agglomérats

3.1.1 Principe et intérêt de l'agglomération

L'agglomération consiste à ajuster la granulométrie du matériel concerné par l'assemblage de particules fines jointes les unes aux autres par le biais de liaisons faibles ou par l'utilisation de liants. Une telle méthode permet ainsi de résoudre les éventuels problèmes de migration des fines au cours de la lixiviation en tas (Janwong, 2012; Pietsch, 2002). En effet, si les particules mises en tas sont de taille équivalente, l'effet de ségrégation disparaît, assurant une percolation uniforme au sein des tas de lixiviation et éliminant de ce fait les problèmes de perméabilité (Cf. *figure 6*) (Bartlett, 1997; Dhawan et al., 2013; Yijun et al., 2004). La solution de lixiviation peut donc accéder à des zones qui ne seraient pas acidifiées autrement (Dhawan et al., 2013).

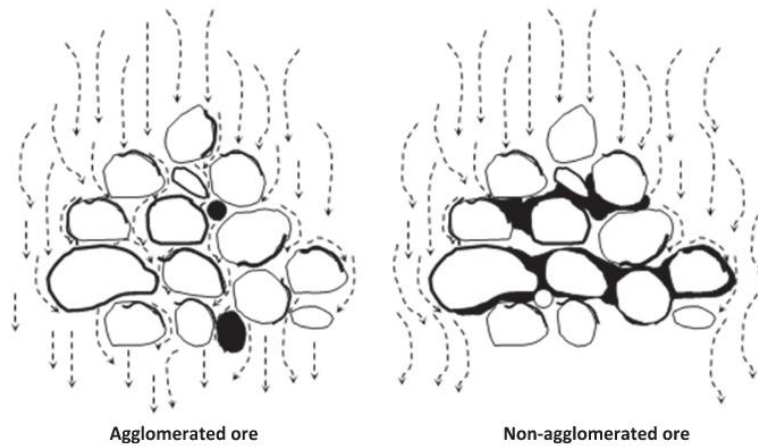


Figure 6: Circulation de la solution de lixiviation (flèches noires) dans un minerai aggloméré (à gauche) et dans un minerai non aggloméré (à droite). Les particules noires représentent des particules argileuses (d'après Dhawan et al. (2013))

De par l'ajustement de la granulométrie du minerai, l'agglomération permet d'améliorer la structure du tas, notamment en diminuant la quantité de fines libres (Janwong, 2012). Ceci minimise donc leur migration et contribue à augmenter la porosité du tas avec une meilleure distribution des fluides (Bouffard, 2005). De ce fait, les risques de chenalisation ainsi que de formation de flaques à la surface du tas sont moins élevés (Bouffard, 2005; Janwong, 2012).

3.1.2 Modèles de mise en place des agglomérats

L'agglomération est un processus utilisé dans de nombreuses industries telles que l'industrie pharmaceutique ou agro-alimentaire, en plus du traitement des minerais. De ce fait, plusieurs procédés d'agglomération ont été établis et étudiés. Pietsch (2002) en distingue trois types : **l'agglomération par pression**, **l'agglomération par chauffage** ou frittage et **l'agglomération par « chute »**. Dans le cas de l'industrie minière, les agglomérats sont issus de ce dernier procédé. Celui-ci consiste en l'adhésion des particules individuelles les unes aux autres, mélangées à un liant, dans un trommel en rotation et d'inclinaison variable. Les agglomérats formés sont alors mis à mûrir pendant une durée variable, dépendant du minerai et du liant considéré (entre 14 et 336 heures dans le cas où l'acide sulfurique est utilisé comme liant). Au cours de cette étape, des liaisons plus fortes vont se former entre les particules, garantissant une meilleure résistance des agglomérats (Dhawan et al., 2013; Pietsch, 2002). L'agglomération a lieu dans le cas où la somme de l'ensemble des forces s'appliquant sur le minerai $B(x)$ est inférieure à la somme des forces d'attractions entre les particules fines $F(x)$, soit :

$$B(x) < F(x)$$

La mise en place des agglomérats peut être divisée en plusieurs étapes distinctes. Ces étapes étant plus ou moins concomitantes, leur nombre n'est pas toujours le même en fonction des auteurs (Bouffard, 2005; Dhawan et al., 2013; Iveson et al., 2001). En revanche, tous s'accordent sur les processus mis en place.

Iveson et al. (2001) décrivent la formation d'agglomérats à travers trois principales étapes :

- L'imbibition du minerai et la nucléation : Cette première étape consiste à mettre en contact le liant avec le minerai à agglomérer sec ainsi qu'à essayer de le distribuer à travers ce minerai. Cette imbibition est primordiale puisqu'elle permet d'initier la nucléation, c'est-à-dire le processus d'agglomération (Iveson et al. 2001). La nucléation est contrôlée par (i) l'angle de contact entre les phases solides et liquides, (ii) le coefficient de dispersion de la phase liquide – s'il est positif, **le liant forme un film à la surface du minerai et des ponts liquides se forment entre les particules pour former un nucleus résistant et dense**. S'il est négatif **les ponts ne se forment que dans les zones initiales de contact solide/liquide** car le liquide ne forme pas de film. Les agglomérats issus de ce cas sont moins résistants et plus poreux et ils ont moins de liaisons entre particules – et (iii) la taille des gouttes de solution d'agglomération.
- La consolidation et la croissance des nuclei : La croissance se fait en plusieurs étapes. Une première étape, dite d'induction, consiste en une **consolidation du nucléus**, étape lors de laquelle il ne grossit pas puis un second stade pendant lequel **l'agglomérat croît jusqu'à atteindre une taille maximale** (Iveson et al., 2001). Lorsque qu'il s'agit de particules ayant une taille similaire ou étant bien formées (telles que des nuclei ou des pellets par exemple), on parle de **coalescence** tandis que lorsqu'il s'agit de fines particules s'adsorbant à la surface de particules plus grossières, on parle de **stratification** (ou « layering ») (Iveson et al., 2001) (Cf. *figure 7*). Ce mécanisme est cohérent avec celui décrit par Schaafsma et al. (1998) qui considère que la croissance des agglomérats se fait par l'attachement de nouvelles couches de particules sur un nucleus préexistant. Si un pore en surface de l'agglomérat est suffisamment saturé en solution d'agglomération, une particule libre du minerai peut atteindre cette phase fluide pour s'y agglomérer, par la formation d'un pont liquide. Ainsi, pendant l'étape de croissance, un drainage des fluides d'agglomération de l'intérieur de l'agglomérat jusqu'à sa surface peut être observé, conduisant à la coalescence et la stratification de nouvelles particules. Ce drainage constitue une étape limitant le taux de croissance des agglomérats.
Plusieurs modèles de croissance des agglomérats ont été décrits, en fonction de la capacité des agglomérats à se déformer (Ennis et al., 1991; Iveson et al., 2001; Kristensen et al., 1985; Sastry et al., 2003)
- D'éventuelles étapes de fragmentation des agglomérats : La rupture et l'abrasion des agglomérats ont une influence sur leur distribution granulométrique finale et font donc partie du processus d'agglomération (Bouffard, 2005; Iveson et al., 2001). Il a notamment été montré que l'augmentation de la vitesse d'agitation du trommel diminuait la taille moyenne des agglomérats (Iveson et al., 2001). En effet, Tardos et al. (1997) considèrent que les agglomérats se déforment puis se cassent en présence

d'un apport d'énergie cinétique externe suffisant. Ainsi, leur modèle prédit qu'au-delà d'une taille donnée, pour un équipement fixe, les agglomérats seront soumis à la rupture. La rupture peut également survenir au cours du séchage des agglomérats. En effet, cette étape entraîne souvent de la fracturation. De ce fait, les agglomérats sont moins résistants, compte tenu de la propagation de ces fractures (Iveson et al., 2001). Enfin, dans certains cas, la rupture des agglomérats dans le trommel peut même servir à limiter leur taille maximale voire à mieux répartir le liant pendant l'agglomération.

Dans certains cas, **l'utilisation d'un liant en supplément de l'eau peut être requise**. Ceux-ci sont des composés ajoutés avant ou pendant l'agglomération afin de permettre la formation d'agglomérats plus résistants (Pietsch, 2002; Quaicoe et al., 2015). Le liant ajouté peut être de nature liquide ou solide. Il sert à la formation de pont, d'un film, d'une matrice ou il peut entraîner une réaction chimique permettant de **mieux consolider les agglomérats** (Bouffard, 2005). De ce fait, il permet de minimiser les problèmes de percolation des fluides au cours de la lixiviation acide et augmente le rendement par une augmentation de la surface de contact entre le minerai et la solution lixiviante (Dhawan et al., 2013; Pietsch, 2002).

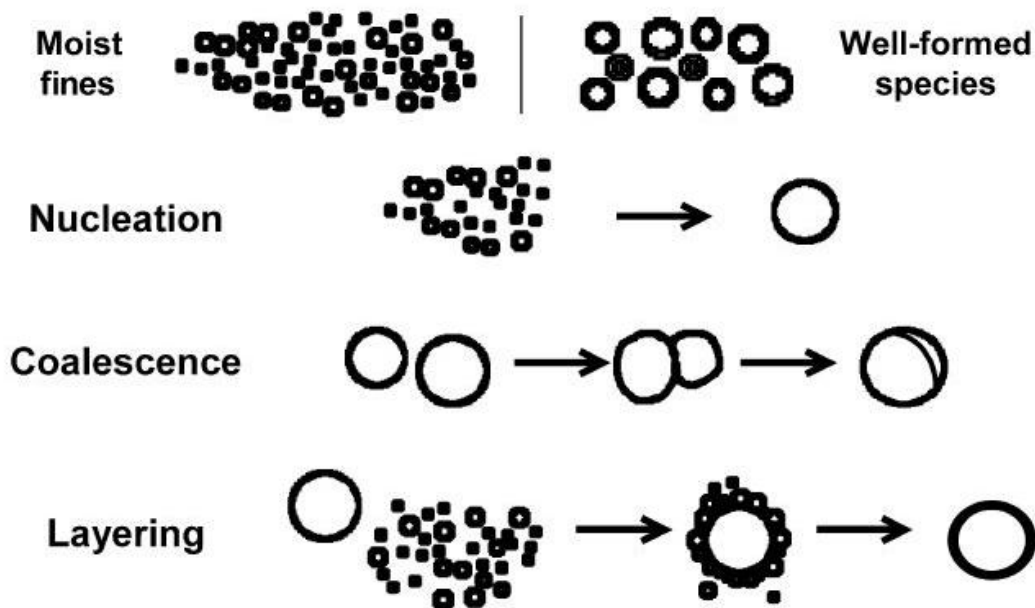


Figure 7: Mécanismes de nucléation et de croissance des agglomérats (d'après Sastry et al. (2003))

Le choix d'un liant dépend des conditions de lixiviation en tas. Il doit être notamment compatible avec le minerai à agglomérer et la chimie de la solution de lixiviation. Le ciment de Portland ou des géo-polymères sont des liants souvent utilisés dans la formation d'agglomérats en vue d'une lixiviation en milieu alcalin. Cependant, ces additifs perdent leurs propriétés liantes en milieu acide (Bouffard, 2005; Janwong, 2012; Quaicoe et al., 2015). Ainsi, dans le cas d'une lixiviation acide (telle que celle utilisée pour les minerais d'uranium du Niger), l'acide sulfurique est un liant couramment utilisé. Quaicoe et al. (2015) précisent que l'augmentation de la

quantité d'acide sulfurique à l'agglomération contribue à une baisse des taux de croissance des agglomérats. En effet, des solutions contenant un additif à l'eau sont plus visqueuses et le mouvement du liant au sein de l'agglomérat en formation peut être limité, ce qui est cohérent avec les mécanismes de croissance des agglomérats décrits par Schaafsma et al. (1998). Cependant, l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique à l'agglomération permet l'augmentation de la résistance en compression des agglomérats formés par rapport à des agglomérats n'ayant que de l'eau ou de l'eau salée comme liant (Quaicoe et al., 2015). La nature du liant ainsi que son dosage sont également influencés par la minéralogie et la granulométrie du minerai d'intérêt. Ainsi, pour un minerai contenant plus de 5% de fines inférieures à 74 μm , l'agglomération à l'eau est recommandée. Cependant, si le taux de fines est compris entre 10 et 15%, l'ajout d'un liant supplémentaire est préconisé (Janwong, 2012).

3.2 Typologie des agglomérats

3.2.1 Mécanismes de liaisons au sein de l'agglomérat

L'augmentation de la taille des particules par agglomération consiste à former des entités plus grandes par regroupement de ces particules entre elles à partir de forces physiques de faible amplitude et dans certains cas de liants (c'est à dire des substances permettant l'adhésion des particules entre elles). Afin de bien comprendre la formation et la structure des agglomérats, il est primordial de comprendre les processus de liaisons inter-particulaires. Les forces d'attraction à l'origine de l'agglomération agissent entre les particules du minerai et le liant (Lewandowski and Kawatra, 2009). Celles-ci sont détaillées et classées en 5 catégories (Pietsch, 2002; Rumpf, 1962) :

- 1) les ponts solides : ces liaisons peuvent être formées par frittage, une fusion partielle, des réactions chimiques ou encore le dépôt de particules colloïdales (Cf. *figure 8*). Ces réactions ne peuvent avoir lieu que lorsque le système est suffisamment humide. La résistance de ces ponts dépend en particulier de la vitesse de cristallisation. En effet, si le pont formé est de meilleure qualité, les liaisons formées seront plus résistantes.

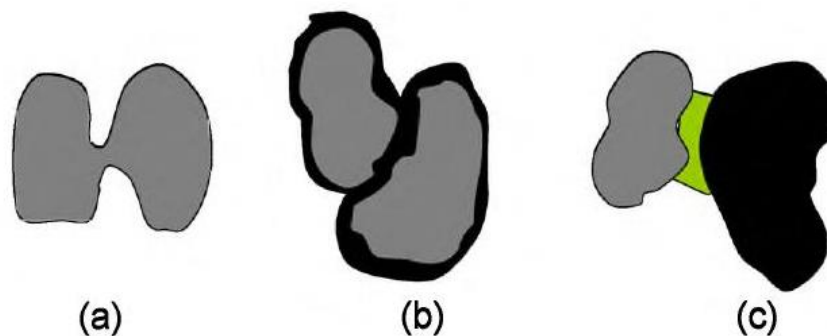


Figure 8: Exemple de ponts solides formés entre des particules. a) par fusion partielle b) par réaction chimique ou par durcissement des liants c) par réaction chimique, durcissement des liants, disposition de particules colloïdales ou par cristallisation (d'après Janwong (2012))

- 2) Les forces d'adhésion et de cohésion : ces forces font parties de celles intervenant le plus dans l'agglomération (Dhawan et al., 2013). Elles apparaissent à l'interface solide / liquide quand des liants visqueux sont utilisés. La plupart des petites particules attirent des atomes libres ou des molécules du voisinage, ce qui forme une couche d'absorption. Dans le cas de la présence de liants très visqueux pendant l'agglomération, les forces d'adhésion et de cohésion à l'interface solide/liquide ont une forte influence dans la résistance globale des agglomérats (Pietsch, 2002).
- 3) Les forces d'interfaces et pressions capillaires : il s'agit également de forces très communes dans les cas d'agglomération en milieu humide (Dhawan et al., 2013; Pietsch, 2002). Les agglomérats sont liés par des ponts liquides pouvant être développés à partir de condensation capillaire ou d'eau libre. Les ponts liquides peuvent être utilisés par la suite comme bases pour des liaisons plus solides. L'agglomération des particules entre elles est causée par le développement de pressions négatives dans les pores (Cf. *figure 9*).

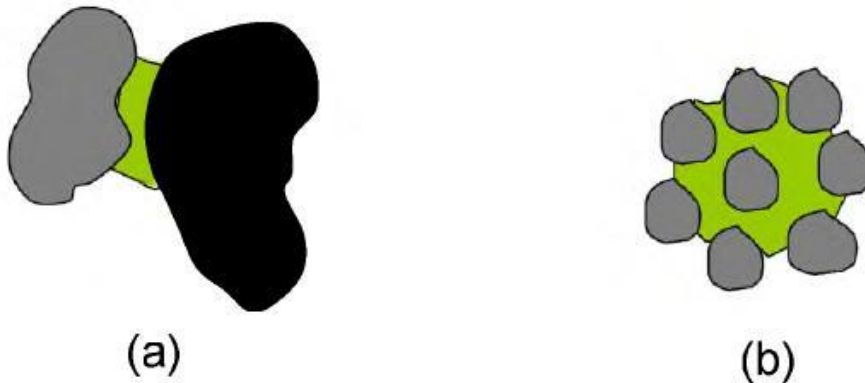


Figure 9: Exemple de ponts liquides entre des particules. a) les deux particules sont liées par un pont liquide b) les particules sont agglomérées par pression capillaire (D'après Janwong, (2012))

- 4) Les forces d'attractions entre les particules solides : il s'agit des forces de Van der Waals et des forces magnétiques. Elles peuvent jouer des rôles importants dans les mécanismes de liaisons (Cf. *figure 10*). Ces forces sont fortes mais n'agissent qu'à faible distance. En effet, elles ne peuvent pas influencer des particules au-delà d'une distance de 10 \AA . Elles sont produites par la friction entre les particules et sont plus nombreuses lorsque la rugosité entre les particules augmente. Lewandowski and Kawatra (2009) ajoutent que de telles forces peuvent être induites par le séchage / mûrissement des particules.

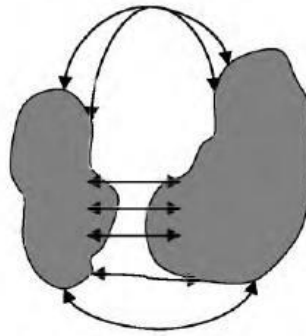


Figure 10: Exemple de forces d'attractions entre des particules solides (D'après Janwong (2012))

- 5) Les liaisons d'emboitement : celles-ci proviennent de l'emboitement de fibres les unes avec les autres. (Cf. *figure 11*). Dans le cas d'agglomérations à haute pression, d'autres mécanismes d'emboitement peuvent se produire. Certains composants (tels que des plastiques) sont susceptibles de fluer, enrobant ainsi la structure extérieure des particules. Ceci produit des ponts très forts (Pietsch, 2002). Cependant, l'agglomération de minerai n'est pas concernée par ce type de liaisons.



Figure 11: Exemple de liaisons d'emboitement entre les particules (D'après Janwong (2012))

La connaissance des mécanismes de liaisons ainsi que des paramètres influant sur l'agglomération sont primordiales pour comprendre certaines causes d'agglomérations indésirables. En effet, d'une mauvaise agglomération résulte une détérioration de la perméabilité du tas, une mauvaise percolation au cours de la lixiviation ou encore une prolongation de la réponse hydrodynamique initiale du tas (Velarde, 2005).

3.2.2 Morphologie des agglomérats

Les agglomérats sont souvent classés en deux types : les **pellets** (autrement appelés « *coalesced agglomerates* ») et les **agglomérats** (également nommés « *layered agglomerates* »). Ces derniers sont formés d'un nucleus (souvent une particule grossière tel qu'un fragment de roche ou un micro agglomérat de taille

réduite) autour duquel les fines s'agglomèrent (Bouffard, 2005; Dhawan et al., 2013). Les pellets, quant à eux, sont constitués de fines particules adhérentes les unes aux autres (Dhawan et al., 2013). Quelques particules un peu plus grossières peuvent parfois être comprises dans de tels agglomérats mais il s'agit de particules qui ne sont pas assez grosses pour pouvoir agir comme des nuclei (Cf. *figure 12*).

Cette classification reste globalement qualitative. Cependant, elle traduit une disparité notable entre les agglomérats proprement dits et peut avoir une influence sur l'accessibilité des minerais à la solution de lixiviation.

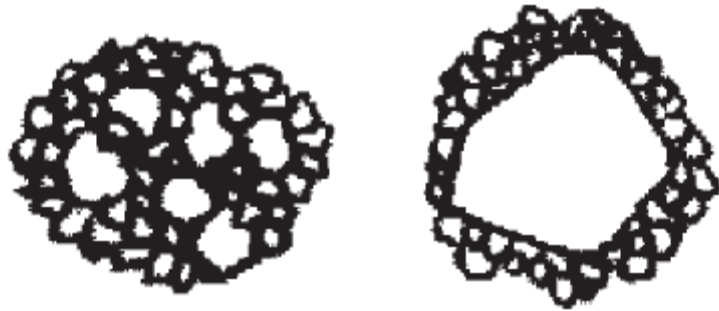


Figure 12: représentation simplifiée d'un pellet (à gauche) et d'un agglomérat (à droite) (d'après Bouffard (2005))

Nosrati et al. (2012) ont étudié la structure d'agglomérats au cours de leur formation par micro tomographie X, dans le cas d'un minerai de nickel latéritique (Cf. *figure 13*). Ils identifient en particulier que ces agglomérats sont des structures hétérogènes composées de l'assemblage de sous-agglomérats, dus à leurs mécanismes de formations. Leur analyse montre également que la répartition des particules grossières telles que le quartz et l'hématite est aléatoire. En revanche, les fines à faible densité sont principalement regroupées dans le cœur de l'agglomérat et contribuent au processus de nucléation tandis que les particules de moyenne à forte densité sont situées dans la zone externe de l'agglomérat, en particulier à cause de leur réactivité. De ce fait, les éléments valorisables du minerai sont plus facilement accessibles lors de la lixiviation acide. Ils mettent aussi en évidence que la majorité de la porosité des agglomérats est localisée entre les structures en sous-agglomérats. Ils ont également identifié que lors du séchage des agglomérats, leur porosité augmente, à cause de l'évaporation du liant résiduel contenu dans les agglomérats. Des résultats similaires ont également été obtenus par Quaicoe et al. (2013, 2014).

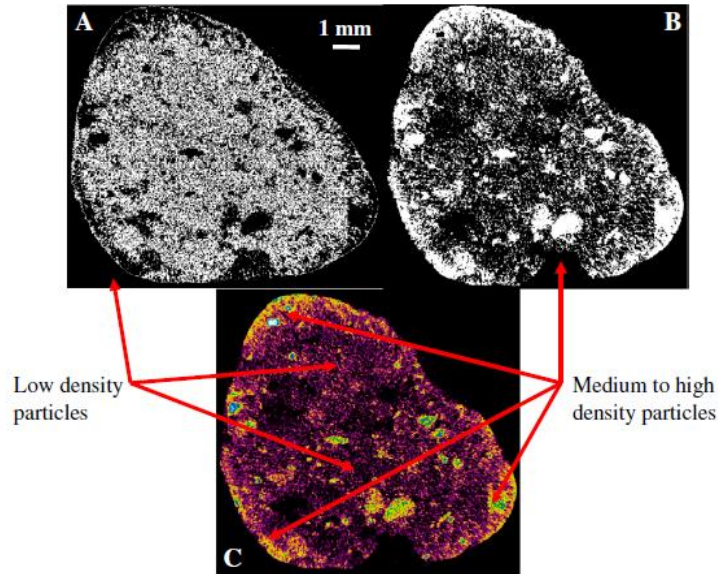


Figure 13: Distribution spatiale des particules à faible et hautes densité au sein d'un agglomérat issu de minerai de nickel latéritique (D'après Nosrati et al. (2012))

3.3 Paramètres influençant l'agglomération

La croissance des agglomérats étant liée aux processus ayant lieu dans le trommel, plusieurs paramètres tels que la vitesse de rotation ou le temps de résidence dans l'agglomérateur ont une influence sur la morphologie et les caractéristiques des agglomérats produits. Par ailleurs, comme expliqué précédemment, la minéralogie du minerai ainsi que la teneur et la nature du liant impactent également la morphologie des agglomérats.

3.3.1 Paramètres liés au trommel

Le temps de résidence dans le trommel pendant l'agglomération ainsi que sa vitesse de rotation sont deux paramètres influençant la morphologie des agglomérats :

Nosrati et al. (2012a) précisent que le temps de résidence doit être suffisamment long pour permettre la formation d'agglomérats plus gros. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Bouffard (2008) notant que le temps de résidence influençait la taille et la forme des agglomérats et préconisant que ce temps dépasse 2 minutes, pour éviter la formation d'agglomérats trop petits et donc inutilisables. Cependant, ce paramètre est lui-même dépendant de la vitesse de rotation du trommel ou de son inclinaison. La vitesse de rotation du trommel influe en effet directement sur le temps de résidence et de longs temps de rotation favorisent la formation de gros agglomérats. De faibles vitesses de chute des agglomérats dans le trommel limitent aussi les contacts entre les particules, ce qui réduit l'énergie cinétique présente dans le trommel (Nosrati et al., 2012a). Plus la vitesse de rotation du trommel augmente, plus les agglomérats produits sont gros, comme le montre la *figure 14* (Pietsch, 2002).

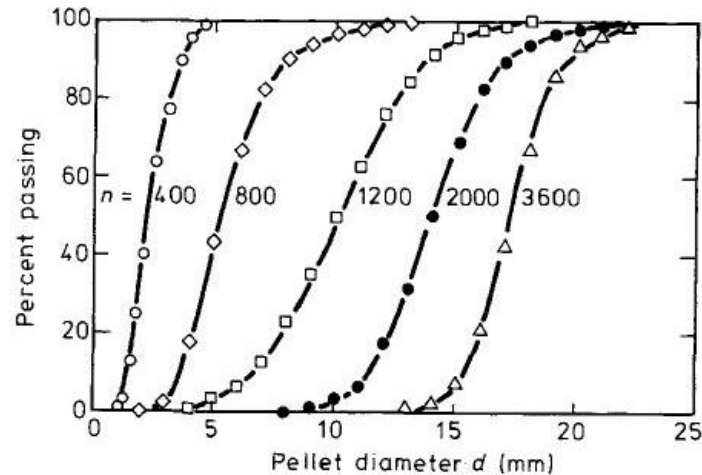


Figure 14: Diamètre d'agglomérats en fonction de la vitesse de rotation du trommel (n) (d'après Pietsch (2002))

3.3.2 Paramètres liés au minerai

La teneur en argiles ainsi que leur nature ont un fort impact sur l'agglomération. Cette teneur est corrélée positivement avec le taux de tassement des tas de lixiviation et peut être à l'origine de phénomènes de colmatage. De plus, la nature du minerai conditionne le choix des solutions de lixiviation et donc le choix d'un liant en addition à l'eau. Janwong (2012), note en effet que l'utilisation d'un liant en plus de l'eau est recommandée si le minerai contient plus de 10% d'argiles.

Par ailleurs, la granulométrie du minerai influence également la forme et la taille des agglomérats. Quast et al. (2013) ont étudié cet effet sur un minerai de nickel latéritique et montrent que le rendement en nickel augmentait lorsque la granulométrie initiale du minerai diminuait. L'effet de la granulométrie est également pris en compte dans les modèles mathématiques de coalescence des particules (Liu et al., 2012; Liu and Litster, 2002). En effet, le terme définissant l'agglomérat issu de deux particules est dépendant du volume de ces particules, c'est-à-dire de leur taille.

3.3.3 Influence des agents de liaison

Comme précisé précédemment, le choix du liant dépend des conditions de lixiviation acide tandis que son dosage est souvent déterminé par la proportion de fines et d'argiles dans le minerai. Un liant permet aux fines d'adhérer aux particules grossières. Il aide donc à **minimiser les effets de ségrégation au sein du tas lors de la lixiviation**. Selon Qiu et al. (2003), un bon liant doit satisfaire les éléments suivants :

- **Des propriétés mécaniques**, permettant aux agglomérats formés de résister à la compression ou encore à l'abrasion.
- **Des propriétés chimiques**. En plus de dépendre des conditions de lixiviation et de la nature du minerai, un bon liant ne doit pas entraîner une diminution de la teneur et ne doit pas non plus contenir d'éléments nocifs pour l'environnement.

- **Des propriétés métallurgiques.** En effet, un liant doit en particulier permettre d'augmenter le rendement du minerai (Dhawan et al., 2013), sans en altérer les propriétés et performances métallurgiques (dans le cas du fer par exemple, il s'agit de sa capacité réductrice).
- L'utilisation d'un liant **ne doit pas compliquer le procédé industriel** par rapport au procédé sans liant.
- Enfin, le **coût du liant doit être acceptable** pour la production.

D'après Kodali et al. (2011), un bon liant doit également permettre la formation de liaisons fortes entre les particules sans entraver la lixiviation des éléments d'intérêt.

Les forces entre liants et particules sont de trois types : les **forces cohésives du liant**, les **forces cohésives des particules**, les **forces adhésives à l'interface entre liant et particules** (telles que des liaisons hydrogène, des forces électrostatiques ou de Van der Waals) (Qiu et al., 2003). Cette même étude recommande l'utilisation de liants comportant des groupements polaires ou des donneurs de liaisons hydrogènes afin de garantir le maximum de liaisons adhésives entre liant et particules. Lewandowski and Kawatra (2009) obtiennent une conclusion similaire après avoir testé la résistance de plusieurs types de liants : les liants les plus performants sont ceux permettant la formation de nombreuses liaisons hydrogènes.

Dans le cas de la lixiviation en tas acide, l'acide sulfurique est souvent utilisé en tant que liant (Bouffard, 2005). Cela permet en effet d'augmenter le rendement en initiant la lixiviation avant la mise en tas (Nosrati et al., 2013). L'utilisation d'acide produit de meilleures liaisons, en particulier à cause de la recristallisation de minéraux solubles au cours du mûrissement, formant des ponts solides. En revanche, il a été remarqué dans le cas du nickel latéritique que l'agglomération en présence d'un acide fortement concentré pouvait nuire à la formation des agglomérats (influence sur la nucléation et la croissance des agglomérats) (Nosrati et al., 2012a). Une concentration en acide trop élevée (à humidité constante) peut même nuire à la perméabilité des agglomérats (Janwong, 2012).

D'autres liants tels que le stucco ont été testés et permettent l'immobilisation des fines et la stabilisation des agglomérats par la formation de gypse lors d'une réaction d'hydratation (Cf. *figure 15*) (Kodali et al., 2011). Enfin, dans le cadre de la lixiviation acide, l'utilisation de polymères et en particulier de polyacrylamides comme liants a été testée. Ils permettent d'obtenir des agglomérats plus stables et d'augmenter la perméabilité et les rendements lors du traitement du minerai. Cependant, malgré ces résultats, les liants autres que l'acide sulfurique sont peu utilisés industriellement, notamment à cause de leur éventuelle toxicité ou en raison de leur coût élevé (Hill, 2013; Lewandowski and Kawatra, 2009).

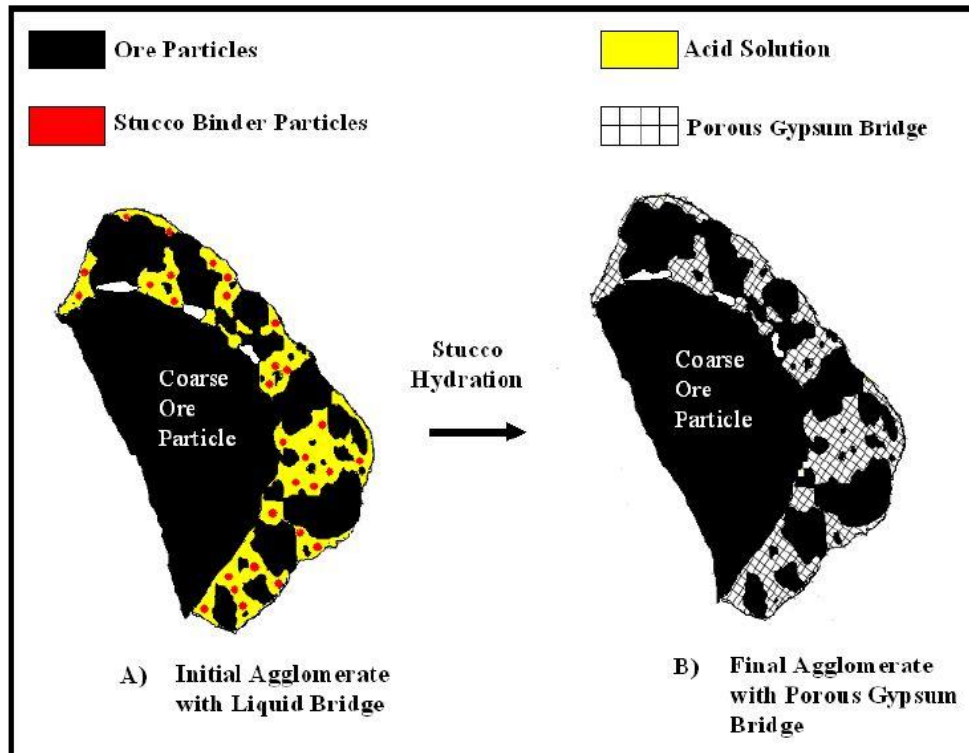


Figure 15: Effets de l'utilisation du stucco comme liant (D'après Kodali (2010))

3.3.4 Teneur en eau des agglomérats (ratio L/S)

L'humidité des agglomérats représente le **pourcentage de fluide présent** dans chaque agglomérat. Il s'agit d'une variable déterminée en particulier par la quantité de fluide introduite dans le trommel ainsi que par le temps de séchage (de murissement) en fin d'agglomération. Elle est donc partiellement dépendante du ratio Liquide/Solide (L/S) initial dans l'agglomérateur. Ce paramètre a **une influence sur les forces capillaires au sein des agglomérats**. En fonction de la teneur en eau au sein des agglomérats, les liaisons formées sont différentes. Vethosodsakda et al. (2013) définissent quatre états particuliers :

- L'état pendulaire, lorsque la teneur en eau est faible. L'eau entoure les particules et les liaisons capillaires ne se trouvent qu'aux points de contacts entre ces mêmes particules.
- L'état funiculaire : en augmentant la teneur en eau, un réseau de ponts liquides commence à se former.
- L'état capillaire. Lorsque la teneur en eau augmente encore, certains pores se remplissent
- L'état à saturation totale.

Cette même étude définit la notion de capacité de rétention liquide pour des agglomérats (LRC), correspondant à la teneur en eau dans les agglomérats une fois l'eau en excès retirée. D'après Vethosodsakda et al. (2013), la teneur en eau à la LRC est optimale pour la formation de bons agglomérats. Au-delà d'une certaine quantité, une bouillie se forme et les forces capillaires s'appliquant entre les

particules diminuent, entraînant la production d'agglomérats de mauvaise qualité (Vethosodsakda et al., 2013; Yu et al., 2003). Ces résultats sont corrélables à ceux de Velarde (2005) : **le dosage de la teneur en eau constitue un paramètre primordial** dans la formation et la qualité des agglomérats (Cf. *figure 16*). Par ailleurs, l'humidité a une influence sur plusieurs paramètres. Premièrement, le diamètre des agglomérats augmente avec l'humidité. En effet, **plus la teneur en eau augmente, plus le volume des agglomérats croît** (Vethosodsakda et al., 2013) (Cf. *figure 17*).

Les variations du débit de minerai dans le trommel au cours de l'agglomération peuvent localement entraîner une hausse ou une chute de la teneur en eau dans les agglomérats (à cause de la variation du ratio L/S dans le trommel). Ceci peut donc conduire à de mauvais agglomérats ainsi qu'à des bouchages dans le trommel.



Figure 16: Photos d'agglomérats a) Trop sec (humidité de 10% et concentration d'acide 1840g/l) b) Bonne qualité (humidité de 20% et concentration d'acide 102g/l) c) Trop humides (humidité de 25.6% et concentration d'acide 102g/l) (d'après Janwong (2012))

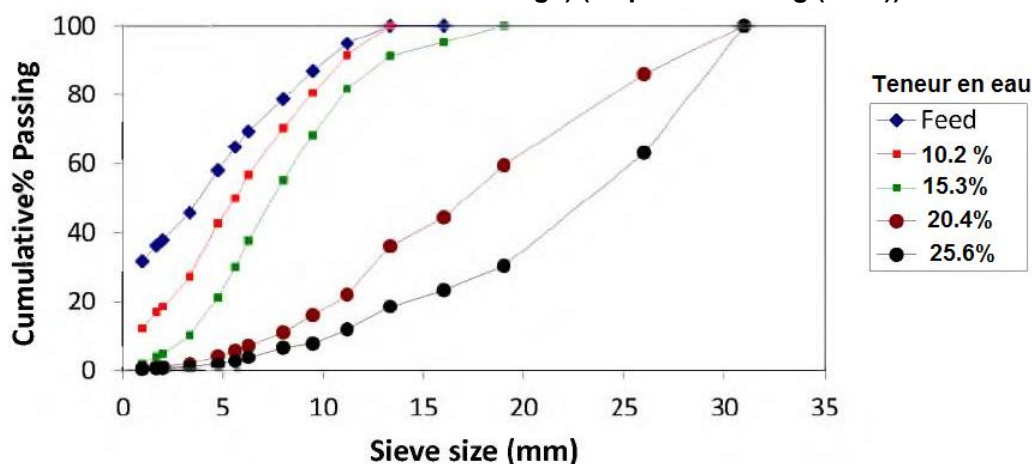


Figure 17: Diamètre des agglomérats en fonction de la teneur en eau (volumique) (d'après Janwong (2012)).

Plus la teneur en eau augmente, plus le diamètre des agglomérats augmente.

Enfin, McFarlane et al. (2011) notent que la résistance des agglomérats suit une évolution inverse de celle de la teneur en eau interne. En revanche, le changement du taux d'humidité initial semble ne pas avoir d'influence sur les pellets étudiés.

3.3.5 Influence de la température

Pour un dosage en liant et une acidité donnée, l'augmentation de la température favorise l'agglomération (Nosrati et al., 2012a) (Cf. *figure 18*). Ce paramètre est à prendre en compte, en particulier lors de la comparaison entre des essais en laboratoire et des essais sur site.

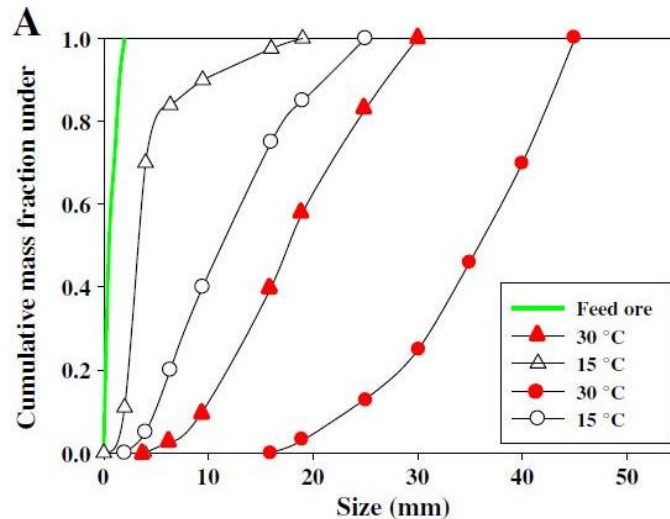


Figure 18: Influence de la température sur la granulométrie des agglomérats. Les symboles en triangle représentent des agglomérats avec 30% d'humidité et ceux avec des cercles, des agglomérats ayant 44% d'humidité (D'après Nosrati et al. (2012a)).

3.3.6 Synthèse des principaux paramètres d'agglomération

Ainsi plusieurs paramètres influencent les cinétiques d'agglomération. Si certains facteurs tels que la minéralogie du minerai sont indépendantes de l'utilisateur, d'autres peuvent être modifiés afin de produire des agglomérats de meilleure qualité. En effet, la qualité de l'agglomération influe elle-même sur les cinétiques de la lixiviation en tas et donc sur son rendement.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des principaux paramètres de l'agglomération ainsi que de leurs influences

Paramètre	dépend de	influe sur
Vitesse de rotation du trommel	<ul style="list-style-type: none"> Utilisateur 	<ul style="list-style-type: none"> Temps de résidence des agglomérats dans le trommel Taille
Minéralogie du minerai	<ul style="list-style-type: none"> Gisement 	<ul style="list-style-type: none"> Choix du liant, Densité des agglomérats, Taille des agglomérats, Taux de saturation
Teneur en eau	<ul style="list-style-type: none"> Utilisateur Minéralogie 	<ul style="list-style-type: none"> Taille des agglomérats, Conductivité électrique, Porosité, Résistance des agglomérats
Nature et quantité de liant	<ul style="list-style-type: none"> Nature du minerai 	<ul style="list-style-type: none"> Taux de récupération, Résistance, Perméabilité

3.4 Contrôle de la qualité de l'agglomération

La qualité de l'agglomération a une influence non négligeable sur l'efficacité de la lixiviation en tas. De ce fait, plusieurs tests du contrôle de la qualité des agglomérats ont été élaborés. Bouffard (2005) définit la qualité des agglomérats par l'uniformité de leur répartition granulométrique (PSD), leur teneur en fluide après l'agglomération et au cours de la lixiviation et par la porosité interne des agglomérats. Pietsch (2002) souligne l'importance du suivi de la force, de la résistance et de la porosité des agglomérats. D'autres aspects du processus ont également été étudiés.

3.4.1 Essais « visuels »

Ces deux essais sont des tests reposant sur l'aspect externe des agglomérats. Le premier, le « *glove test* », consistant en l'étude de l'aspect visuel des agglomérats réalisé par l'opérateur. Il consiste en particulier à **étudier la forme et la couleur des agglomérats** (paramètres dépendant à priori de la chimie du liant). Ce test est néanmoins subjectif et donne une faible indication sur la qualité des agglomérats. (Dhawan et al., 2013; Kodali, 2010; Velarde, 2005).

Le second test consiste en l'étude de la granulométrie des agglomérats. La taille des particules joue un rôle important au cours de la lixiviation et des particules trop fines peuvent provoquer de la ségrégation ou du colmatage dans le tas à lixivier. Un lot d'agglomérats de qualité doit donc avoir **une distribution granulométrique plus uniforme que le minerai initial et contenir moins de fines particules** (Dhawan et al., 2013). Afin de déterminer la répartition granulométrique des agglomérats, ceux-ci sont soumis à un tamisage humide. La granulométrie des agglomérats varie aussi en fonction du minerai. En effet, la répartition

granulométrique des agglomérats est plus resserrée si celle du minerai est plus resserrée (Bouffard, 2008). Dans certains cas, il peut être préconisé de retirer les fractions fines du minerai afin d'obtenir une répartition granulométrique plus uniforme (Chamberlin, 1986). Par ailleurs, une variation de l'humidité du minerai peut également contribuer à la production d'agglomérats plus homogènes et de taille plus élevée (Bouffard, 2008).

3.4.2 Porosité des agglomérats

La porosité des agglomérats affecte le taux de diffusion au cours de la lixiviation. Elle définit l'accessibilité de la surface interne des agglomérats à un fluide donné. Elle influe de plus sur la résistance des agglomérats. En effet, celle-ci augmente quand la porosité diminue. La porosité est calculée comme le ratio du volume d'eau absorbé à saturation sur le volume total des agglomérats saturés (Dhawan et al., 2013; Liu et al., 2012). Un agglomérat idéal est défini comme étant à **la fois poreux** (il doit être lixiviable à plus de 80% pour l'élément d'intérêt) **mais également résistant** (il doit résister à plusieurs jours de lixiviation) (Liu et al., 2012).

3.4.3 Essais de résistance des agglomérats

La résistance des agglomérats est l'une des propriétés les plus importantes. En effet, ces derniers sont supposés résister à des contraintes mécaniques et fluides. Au cours de la mise en place du tas puis de sa lixiviation, ils sont soumis en particulier au poids du tas de minerai (souvent 6 à 10 mètres de minerai) ainsi qu'aux propriétés chimiques de la solution de lixiviation telles que son pH. La résistance et la stabilité des agglomérats constituent donc des paramètres à contrôler, afin d'assurer la stabilité et la perméabilité du tas. De ce fait, trois types de tests ont été élaborés :

Les **tests de compaction** consistent à comprimer les agglomérats humides et à mesurer leur déformation par des jauges. La contrainte maximale admissible exercée sur les pellets est calculée comme une résistance en compression (σ_c)

$$\sigma_c = \frac{4F}{\pi D^2} \quad (1)$$

Avec D , le diamètre des pellets et F , la force appliquée sur le pellet à la rupture (McFarlane et al., 2011).

Le poids minimal auquel un agglomérat doit résister est calculé comme suit :

$$M = \rho * h * A \quad (2)$$

Avec ρ la densité apparente du tas, h sa hauteur et A la section d'un agglomérat.

Il est montré que les grosses particules sont plus résistantes que les petites (Janwong, 2012).

Janwong (2012) propose également un test consistant à **imiter les conditions de chute d'un agglomérat pendant la mise en place du tas de lixiviation en tas**. Les agglomérats sont laissés tomber d'une certaine hauteur, sur une plaque d'acier. Le nombre de chutes total pour casser les agglomérats est relevé. Ce nombre suit une relation inverse avec la taille des agglomérats.

Le dernier type de test consiste à **imbiber des agglomérats dans de l'eau ou de l'acide et d'observer leur dégradation** au cours du temps (Lewandowski and Kawatra, 2009; McClelland, 1988). Si un agglomérat n'est pas dégradé après 24 heures de ce traitement, il est assez résistant pour supporter les contraintes provoquées par le gonflement des argiles (McClelland, 1988). Ce test peut en particulier être adapté pour évaluer la migration des fines au cours de la lixiviation acide. Dans ce cas, les agglomérats sont tamisés après l'imbibition (tamis de 2 mm) puis la solution est décantée pour éliminer les solides. Les fines sont séchées et pesées. La migration des fines s'évalue comme le rapport du poids de minerai dans l'échantillon ayant migré et le poids total des fines dans l'échantillon tamisé à 2 mm (Lewandowski and Kawatra, 2009).

La résistance globale des agglomérats augmente avec la décroissance de la porosité. Par ailleurs, la résistance en tension augmente également avec la quantité de liant ajoutée à l'agglomération. En effet, dans le cas d'agglomération à l'acide, cela peut venir de la dissolution de fines particules qui recristallisent sous forme de ponts solides au cours du séchage / mûrissement des agglomérats. Plus la quantité d'acide ajoutée au cours de l'agglomération augmente, plus le nombre de ces ponts est élevé (Pietsch, 2002; Xu et al., 2013).

3.4.4 Contrôle de la qualité d'un lot d'agglomérats

Les deux variables de contrôle suivantes (conductivité électrique et perméabilité) s'appliquent à **l'échelle d'un tas d'agglomérat et non à l'échelle d'un agglomérat isolé**.

3.4.4.1 Perméabilité

La perméabilité d'un tas est un paramètre primordial dans la lixiviation en tas. Elle influe en effet sur le rendement du procédé ainsi que sur la vitesse de lixiviation. Un bon lot d'agglomérats doit donc avoir **une porosité et une perméabilité élevées** (Dhawan et al., 2013). Ainsi, plusieurs méthodes de mesure de la perméabilité d'un lot d'agglomérats ont été mises en œuvre.

Le test le plus fréquent est dérivé de la méthode de test standard pour la perméabilité des sols granuleux de l'ASTM (test D 2434 – 68), consistant à introduire des agglomérats dans une colonne. Les agglomérats peuvent être compactés afin de mieux simuler l'effet du poids d'un tas de minerai. La colonne est alors pesée puis

irriguée par la solution de lixiviation (de l'acide sulfurique dans le cas des lixiviations en milieu acide). Le débit d'irrigation de la colonne peut être soumis à des variations précises au cours du test (Durupt et al., 2014; Kodali, 2010).

La connaissance de la teneur en eau permet ensuite de calculer le taux de saturation S_e de la colonne. Si ce taux s'approche de 1, le minerai est presque saturé et la perméabilité (ou conductivité hydraulique) est donnée par la loi de Darcy. Dans le cas contraire, la perméabilité peut se calculer à partir de l'équation de Richards couplée au modèle de Mualem (1976) – Van Genuchten (1980). Le calcul de la perméabilité avec cette méthode est détaillé dans le Chapitre 2.

Selon Guzman (2011), il faudrait que la conductivité hydraulique K_w soit supérieure à 100 fois le débit Q pour obtenir de bons écoulements lors de la lixiviation en tas. Cette équation empirique est supposée donner une gamme de perméabilités pour lesquelles le risque de colmatage est faible ou négligeable.

3.4.4.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique permet d'identifier **les changements de teneur en eau dans les agglomérats**. Cette méthode est basée sur les variations brutales de conductivité lorsque la teneur en eau varie dans le minerai. La conductivité électrique peut en effet être affectée par différents facteurs tels que la nature de l'échantillon, la teneur en eau, le volume de solution, la compaction de l'échantillon ou encore la concentration en acide. La conductivité varie abruptement en présence d'un film d'humidité autour des agglomérats (Velarde, 2005).

La conductivité se mesure en plaçant des agglomérats dans un système de mesure de résistance composé de deux électrodes d'acier inoxydable. La résistance se mesure grâce à un multimètre (Cf. *Figure 19*). La conductivité électrique se calcule alors comme :

$$K_{elect} = \frac{L}{RA} \quad (3)$$

Avec L la distance entre les électrodes, R la résistance mesurée et A la section d'une électrode (Dhawan et al., 2013)

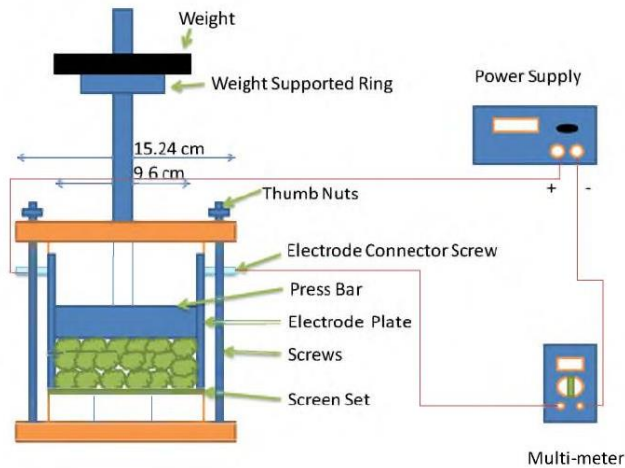


Figure 19: Dispositif de mesure de la conductivité électrique des agglomérats (d'après Janwong (2012))

3.4.5 Synthèse des principaux tests :

En conclusion, il existe de nombreux tests visant à évaluer la qualité des agglomérats. Des agglomérats de mauvaise qualité entraineront des risques de colmatage des tas, des instabilités, l'apparition de plaques d'acide à la surface du dispositif (dans le cas d'une lixiviation acide) ou encore une chute du rendement à cause d'une chute de la perméabilité du tas. Le *tableau 2* regroupe les principales variables de contrôle évoquées précédemment ainsi que leur influence sur le processus de lixiviation en tas.

Tableau 2: Tableau récapitulatif des principales variables de contrôle de la qualité des agglomérats

Variabes de contrôle	Dépend de :	Influe sur :
Répartition granulométrique	<ul style="list-style-type: none"> Minéralogie, Temps de résidence dans le trommel, vitesse du trommel 	<ul style="list-style-type: none"> Risque de colmatage, Perméabilité du tas,
Porosité et perméabilité des agglomérats	<ul style="list-style-type: none"> Taux d'humidité Répartition granulométrique, Nature du liant, Résistance des agglomérats 	<ul style="list-style-type: none"> Cinétiques de lixiviation, Risques de colmatage,
Stabilité et résistance des agglomérats	<ul style="list-style-type: none"> Répartition granulométrique, Nature du liant, Porosité, Temps de séchage 	<ul style="list-style-type: none"> Stabilité du tas, Risque de colmatage, Perméabilité du tas
Conductivité électrique	<ul style="list-style-type: none"> Taux d'humidité, Teneur en liant 	<ul style="list-style-type: none"> Qualité des agglomérats

4 Conclusion

Cet état de l'art a permis de montrer que l'agglomération était un procédé bien étudié dans de nombreuses industries. Dans le cas de la lixiviation en tas, de nombreuses études sur des agglomérats de minerais de cuivre ou de nickel latéritique ont été réalisées. Elles mettent en particulier en évidence les processus de formation et de croissance des agglomérats ainsi que les différents paramètres impactant sur l'agglomération. En outre, la qualité des agglomérats ayant un impact important sur la qualité de la lixiviation en tas et en particulier sur la perméabilité des tas, plusieurs variables de contrôle de la qualité des agglomérats telles que la porosité d'un lot d'agglomérats ou encore leur résistance mécanique ont été identifiées. Malgré cela, des phénomènes de colmatage résiduels de tas sur des sites industriels peuvent apparaître. Cependant, aucune des études citées précédemment ne s'est intéressée à l'impact de la structure intrinsèque des agglomérats et de son évolution au cours de la lixiviation sur les phénomènes présents à l'échelle d'un tas et en particulier sur le colmatage. De plus, la caractérisation des agglomérats de minerais d'uranium reste relativement méconnue.

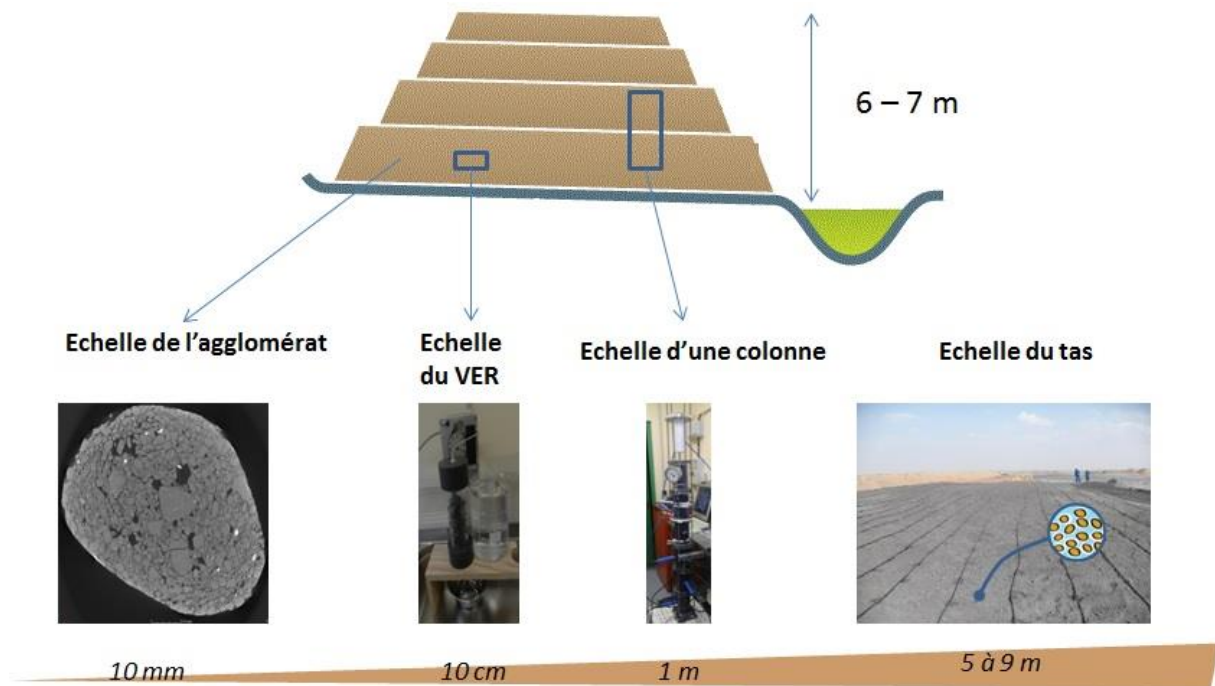


Figure 20: Etude multi-échelle de la lixiviation en tas d'agglomérats de minerais uranifère

Compte tenu de ce manque, les présents travaux ont pour objectif d'étudier les agglomérats de minerai uranifère ainsi que leur influence sur la lixiviation en tas et notamment sur les phénomènes de colmatage résiduels. Pour cela, une démarche multi-échelle sera adoptée, consistant en :

- (i) Une étude à l'échelle d'un agglomérat permettant ainsi de mieux comprendre la structure des agglomérats de minerais d'uranium
- (ii) Une analyse à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif d'agglomérats, au cours de leur lixiviation acide. Ce volet permettra notamment de pouvoir étudier l'évolution de la structure des agglomérats pendant leur traitement

- (iii) Une étude de la lixiviation à l'échelle du tas, permettant d'identifier l'impact des processus mis en évidence aux deux échelles précédentes sur le traitement des agglomérats. Cette étape visera de plus à comprendre les causes de colmatage résiduel au sein de tas.

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

Le précédent chapitre a mis en évidence le peu d'études menées sur les agglomérats issus de minerai uranifère, autant à l'échelle particulière qu'à l'échelle d'un tas et les verrous scientifiques restants à lever autour de la lixiviation en tas et des problématiques de colmatage. Lors des travaux présentés dans la suite de cette thèse, un minerai provenant de la verse M3 de la mine de Tamou, au Niger (nommé minerai M3 Tamou par la suite) a été choisi et fourni par AREVA. En outre, un protocole détaillé d'agglomération ainsi qu'un plan d'analyse précis des agglomérats obtenus ont été mis en place. Les différentes méthodes analytiques utilisées pour cette caractérisation sont détaillées dans ce Chapitre.

1 Caractérisation du minerai d'étude

1.1 Contexte géologique

La mine de Tamou est située dans le bassin de Tim Mersoï, au Nord-Ouest du Niger. Ce bassin est limité à l'Est par le massif de l'Aïr, au Nord par le massif du Hoggar, à l'Ouest par la dorsale d'In Guezzan et est traversé par la faille Nord-Sud d'In Azzawa-Arlit (Forbes, 1988; Mamadou, 2016) (Cf. figures 21 et 22).

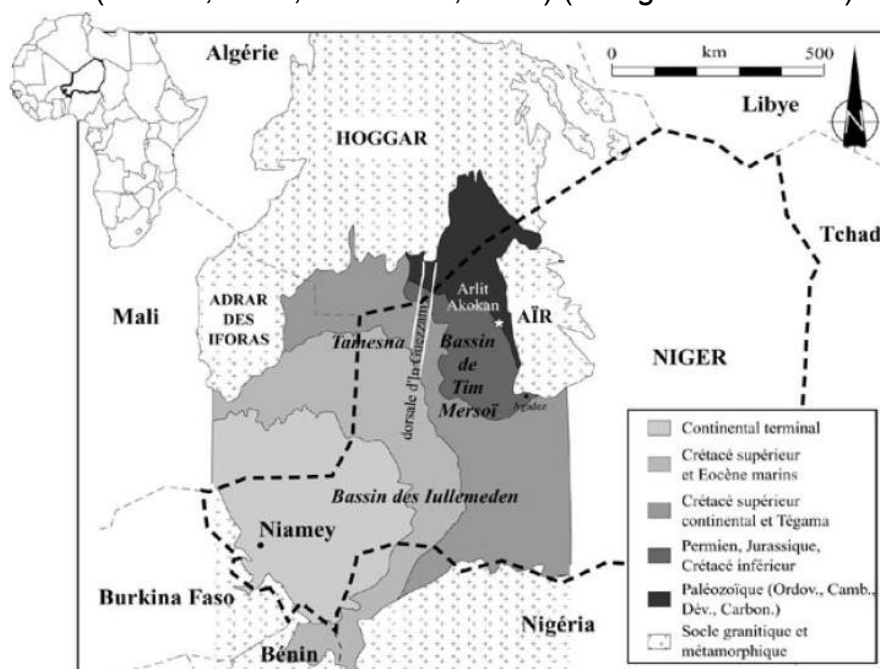


Figure 21: Localisation du district minier d'Arlit dans le bassin de Tim Mersoï (d'après Cavellec, (2006))

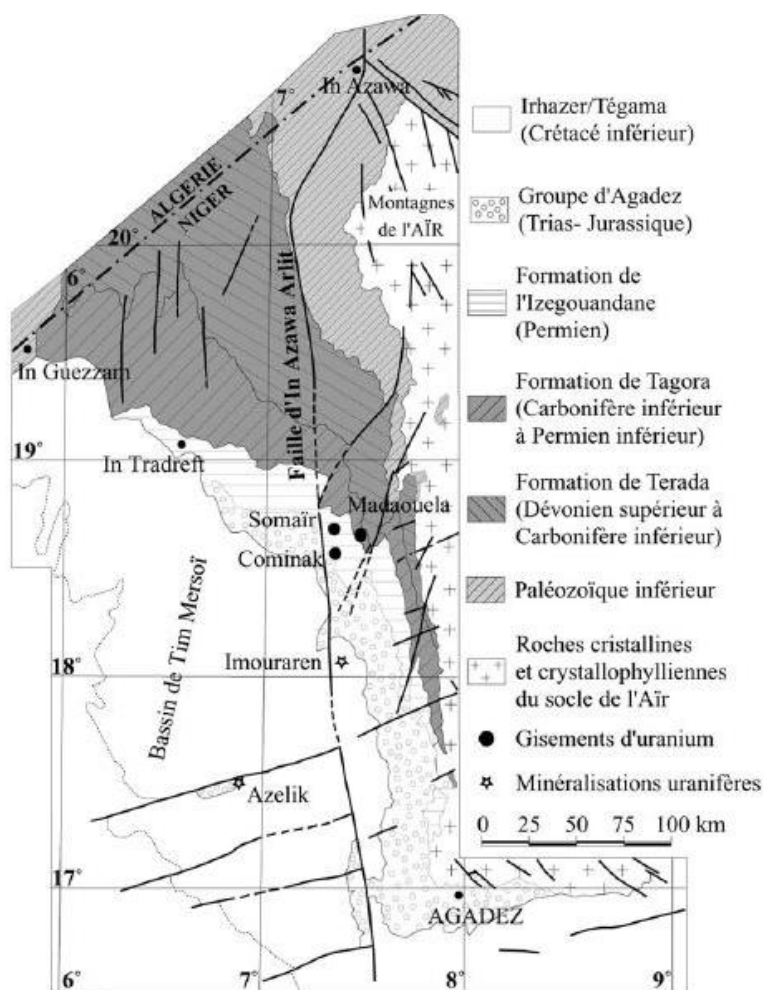


Figure 22: Localisation des principaux gisements d'uranium et minéralisations en uranium du bassin de Tim Mersoï (d'après Cavellec (2006))

4 principales formations contenant une minéralisation uranifère ont été identifiées dans ce bassin :

- **La formation d'Assouas**, constituée d'une alternance de grès fins calcaires et d'argilites du Crétacé.
- **La formation du Tchirezerine II**, constituée de grès arkosiques oxydés d'âge Jurassique
- **La formation du Tarat**, comportant des argilites et des grès grossiers à fins déposés entre le Viséen supérieur et le Namurien selon Sempéré et Beaudoin (1984) ou entre le Namuro-Westphalien et le Permien selon Coquel et al. (1995). C'est dans cette formation que se situe la mine de Tamou, exploitée par la SOMAIR (SOciété des Mines de l'AIR). Cette formation est issue d'un environnement estuarien riche en matière organique d'origine végétale. A l'Ouest de la faille d'In Azzawa-Arlit, le domaine est marin tandis qu'à l'Est de cet accident l'environnement de dépôt est fluvio-deltaïque.
- **La formation du Guezouman**, comportant des grès et grès argileux d'origine fluvio-deltaïque déposés au Carbonifère.

Les formations hôtes de la minéralisation sont situées au Niger principalement Des minéraux autant détritiques issus de l'altération des massifs proches (tels que des quartz, des feldspaths plus ou moins altérés en kaolinites et illites, des micas ainsi que des minéraux accessoires tels que des oxydes de titane) qu'authigènes (tels que des kaolinites, des chlorites, des chlorites-smectites, des illites ainsi que des surcroissances de quartz) y ont été observés. En outre, la minéralisation uranifère y est majoritairement localisée sous forme d'oxydes d'uranium contenant suivant les cas du Zr ou du V et plus ou moins coffinitisés (augmentation de la concentration en Si), et en proportion moindre d'oxydes de uranium-titane. La minéralisation est associée aux niveaux argileux riches en matière organique et est souvent portés par des argiles, en particulier les chlorites. Le reste de la fraction argileuse est multiphasée, entre des chlorites/ chlorites-smectites, des illites et des kaolinites (Mamadou, 2016).

Dû à la fraction argileuse contenue dans la formation de Tarat et en particulier dans la zone de la mine de Tamou, le minerai exploité est préalablement aggloméré avant sa lixiviation en tas sur site.

1.2 Caractérisation du minerai M3 Tamou

La présence d'argiles dans le minerai choisi le rend candidat pour la réalisation d'agglomérats en vue d'étudier leurs propriétés et leur structure. Cependant, comme il l'a été précisé dans le chapitre précédent, la minéralogie du minerai a une influence sur la lixiviation en tas et l'agglomération. Il est donc primordial d'avoir une bonne connaissance du faciès précis du minerai utilisé. Ainsi, une série d'analyses granulométriques, pétrologiques et chimiques ont été réalisées (Cf. *figure 23*).

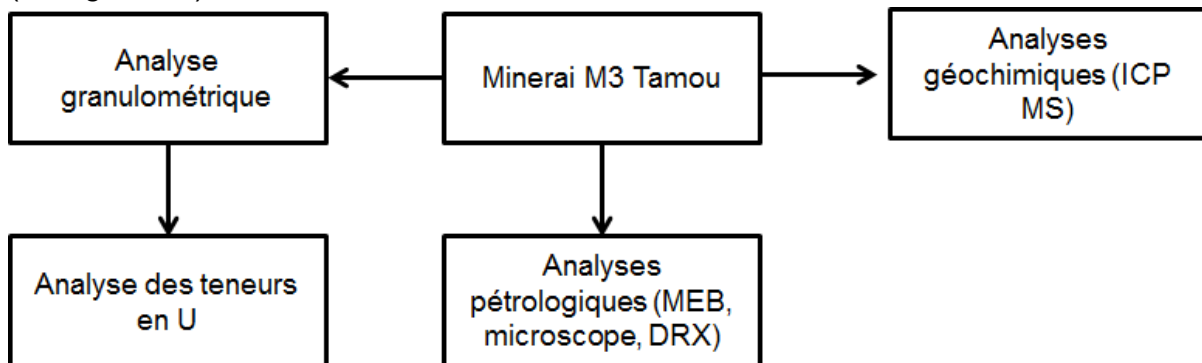


Figure 23: Flowsheet des analyses de caractérisation du minerai M3 Tamou

1.2.1 Analyses granulométriques

Le minerai M3 Tamou a été préalablement concassé et broyé au SEPA à 15 mm. Aucun broyage complémentaire n'a été effectué au laboratoire GeoRessources. En revanche, une analyse granulométrique a été réalisée par tamisage manuel à sec. Les fractions granulométriques identifiées ont ensuite été pesées et ont été analysées au moyen d'un spectromètre γ portable Falcon 5000 de Camberra prêt

par AREVA. Ce dispositif est équipé d'un détecteur comportant du germanium. Lorsque ce dernier est atteint par des rayonnements gamma d'un échantillon, il produit des courants électriques spécifiques à chaque radionucléide. Une connaissance fine des caractéristiques du détecteur ainsi que de la géométrie de l'échantillon et de l'appareil de mesure permet de quantifier la teneur en radionucléides et en particulier en uranium de l'échantillon étudié.

Les résultats de ces deux analyses sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3: Répartition des teneurs en U par fraction granulométrique du minerai M3 Tamou

Fraction	pourcentage	Pourcentage cumulé	Teneur U (ppm)
Sup. 10 mm	26.13%	100.00%	549 +/- 25
5 - 10 mm	15.66%	73.87%	670 +/- 40
2 - 5 mm	14.75%	58.21%	915 +/- 40
1 - 2 mm	7.57%	43.46%	921 +/- 42
500 µm - 1 mm	9.09%	35.89%	679 +/- 32
250 - 500 µm	12.94%	26.79%	484 +/- 24
125 - 250 µm	7.15%	13.86%	730 +/- 34
80 - 125 µm	2.39%	6.71%	1062 +/- 49
Inf. 80 µm	4.31%	4.31%	1286 +/- 66

Ces analyses mettent en évidence deux principaux aspects :

- Plus de 35 % du minerai d'étude a une granulométrie inférieure à 1 mm.
- L'uranium est majoritairement **concentré dans les fractions inférieures à 125 µm**, ce qui est presque toujours le cas dans ce type de minerai, où l'uranium est fortement associé aux phases argileuses et donc fines du minerai.

De plus, en amont des présents travaux, des analyses par ICP MS sur ce minerai ont été réalisées par le SEPA (Cf. *Tableau 4*). En plus de faibles teneurs en uranium, ce minerai est également appauvri en sodium ainsi qu'en calcium et en carbonates.

Tableau 4: Composition chimique du minerai M3 Tamou (analyses SEPA)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	U	CO ₃	Total
81.25 %	8.32 %	2.27 %	0.51 %	0.29 %	1.42 %	0.55%	<0.05 %	930 ppm	0.40%	95.01 %

1.2.2 Analyses pétrographiques et chimiques

Le broyage en amont de la présente étude peut constituer une dégradation préalable de la texture de la roche d'étude. Cependant, la présence des fractions granulométriques supérieures à 10 mm permettent d'avoir un premier aperçu de la

roche initiale. Celle-ci se présente sous la forme d'un grès moyen à fin à matrice argileuse.

Afin de compléter cette première analyse, une série de lames minces et de sections polies a été réalisée à partir des fractions granulométriques supérieures à 10 mm. Cette première étude microscopique permet de confirmer les observations précédentes ainsi que de révéler la présence d'autres minéraux ainsi que de certaines structures.

Le minerai est un grès à grain fin à moyen, donc composé de grains détritiques de quartz comportant des figures de surcroissance liées au processus diagénetiques à hydrothermaux (Mamadou et al., 2016), des grains de feldspaths sodiques et calciques (plagioclases) et potassiques (microcline), et de rares muscovites. Les minéraux néoformés sont des pyrites et des oxydes de titane, quelques rares carbonates (principalement de la calcite), des chlorites. Une matrice argileuse de faible granulométrie a une origine mixte (détritique et hydrothermale) et est composée de kaolinite et d'illite.

Cette étude a également permis d'identifier plusieurs porteurs d'uranium tels que des oxydes d'uranium plus ou moins enrichis en titane à la surface des chlorites ou des quartz, ou inclus dans ces deux dernières espèces. Des zircons porteurs d'un peu d'U ont aussi été observés. (Cf. figures 24 et 25).

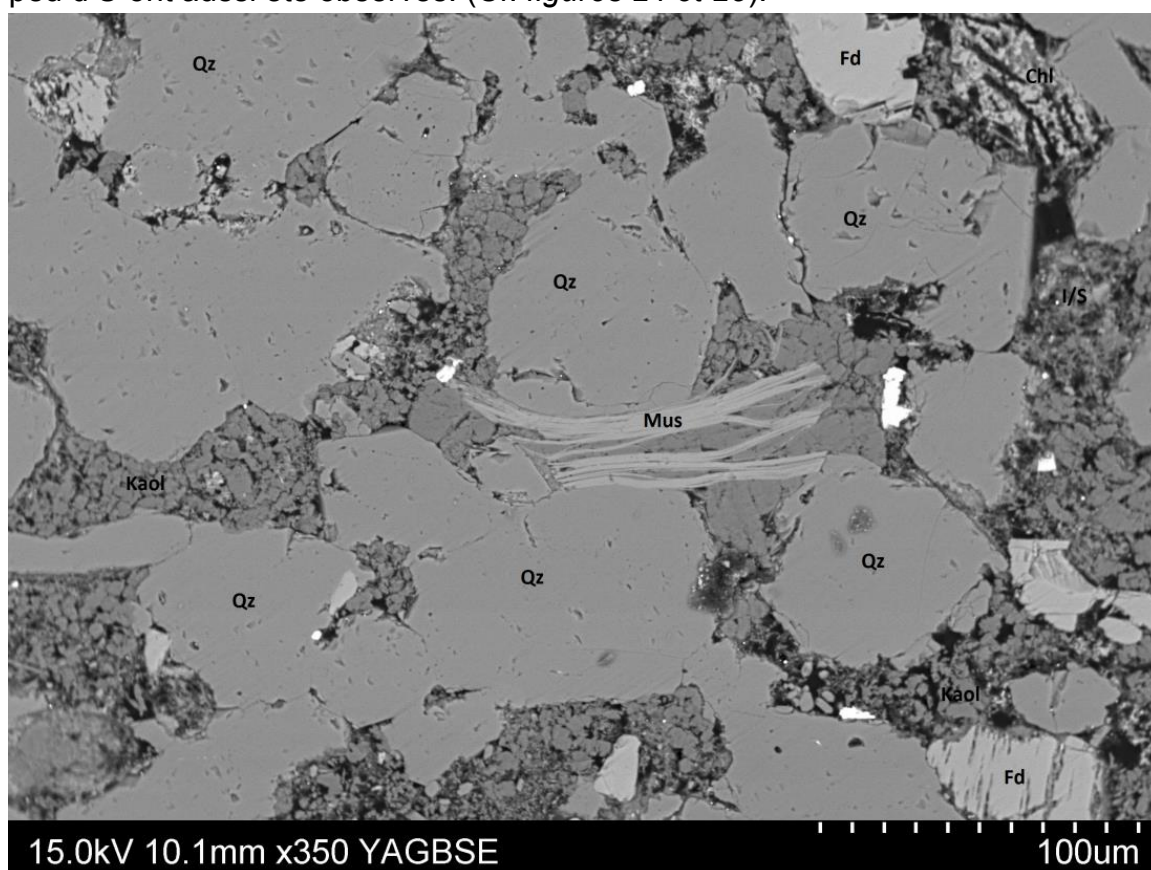


Figure 24: Section polie du minerai M3 Tamou observée au MEB

Légende : Qz quartz, Fd feldspaths, Mus muscovite, Chl chlorite (ici associée à la minéralisation d'oxydes d' U), Kaol kaolinite, I/S interstratifiés illite/smectite

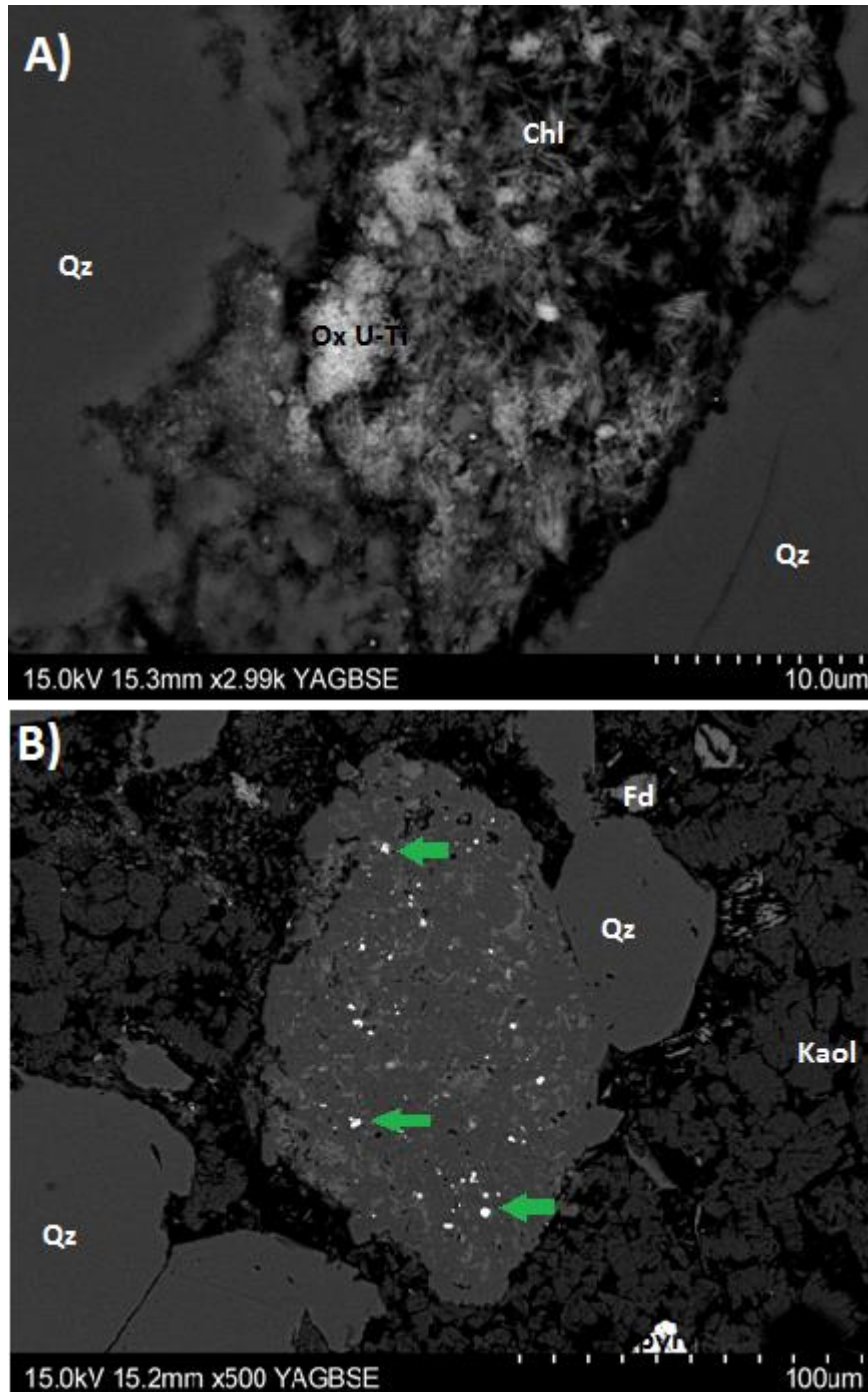


Figure 25: exemple de minéralisations en U dans le minerai M3 Tamou A) oxydes d'Uranium-Titane associé à des chlorites B) oxydes d'Uranium-Titane en inclusion dans un quartz (pointés par les flèches)

1.2.3 Analyses en DRX

En complément de l'analyse précédente, une étude du minerai par diffraction aux rayons X (DRX) a été réalisée. Cette technique permet en l'occurrence d'identifier la nature et la structure d'une poudre cristallisée. Cette méthode est en particulier basée sur le fait que tout corps cristallisé détient une structure atomique

orientée selon des plans cristallins définis. La diffraction s'effectue selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4)$$

Avec d la distance entre deux plans cristallographiques, θ le demi angle de déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. L'identification des minéraux se base sur la connaissance de leur structure et de la distance entre leurs plans cristallins.

Les diffractogrammes confirment la présence de quartz, de muscovite, de feldspaths, de pyrite, de kaolinite et d'illite. De plus, ils permettent également de préciser la nature ferrifère des chlorites présentes dans le minerai ainsi que des oxydes de titane (rutile et anatase). L'analyse de la fraction fine inférieure à 2 μm montre également la présence d'interstratifiés illites-smectites (notés IS) (Cf. figures 26 et 27).

Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées par microscopie ainsi qu'avec les analyses DRX fournies par le SEPA relevant et quantifiant en effet tous les minéraux identifiés précédemment (Cf. tableau 5). Les analyses DRX fournies par le SEPA notent également une faible présence de calcite et de dolomite. En outre, elles pointent la forte proportion de phyllosilicates (24.8 % du minerai) et en particulier de kaolinite (13.3 % du minerai)

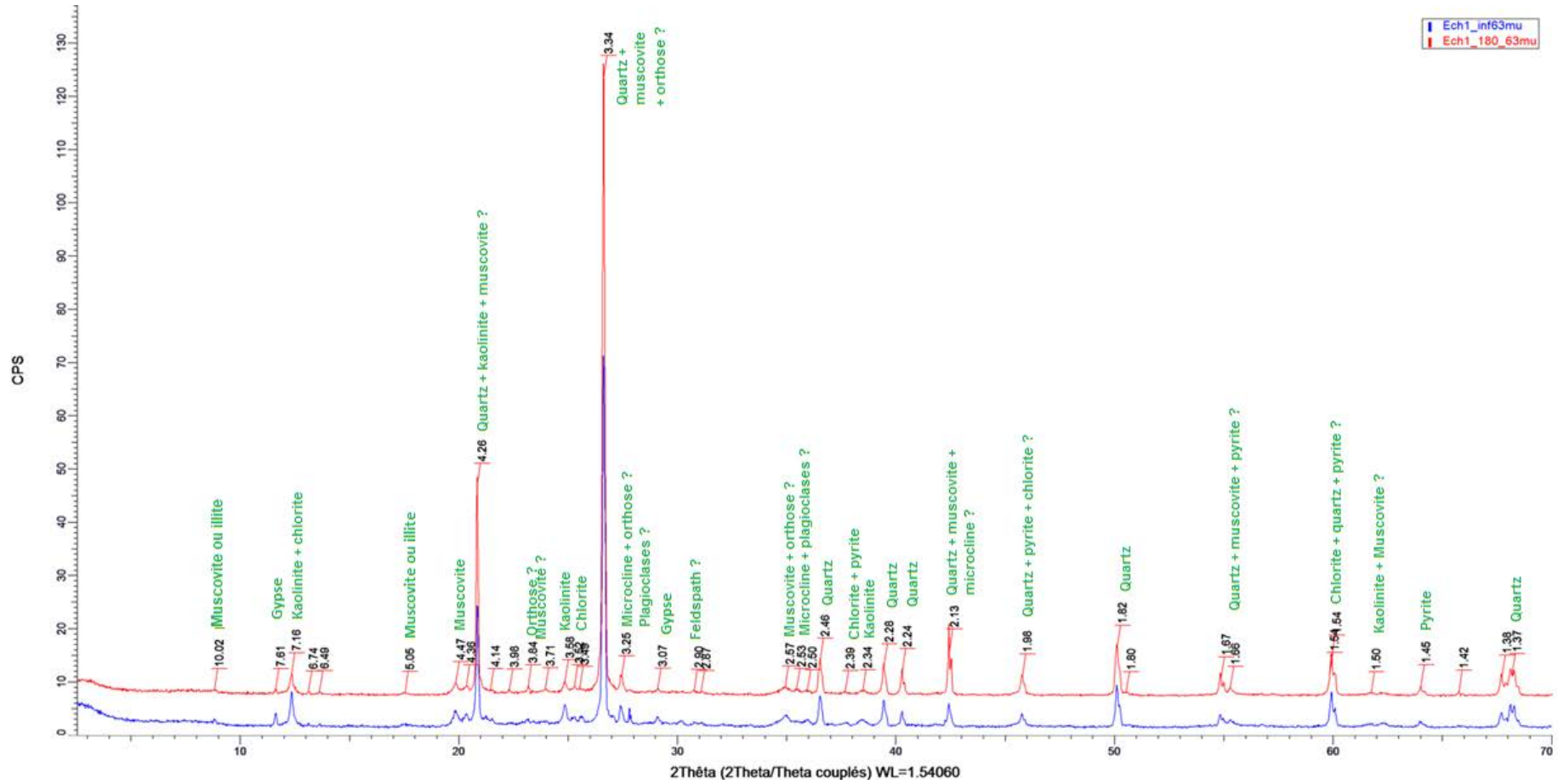


Figure 26: Diffractogramme "roche totale" réalisé sur le minerai M3 Tamou.
 La courbe rouge représente la fraction 180 - 63 µm et la courbe bleue la fraction inférieure à 63 µm

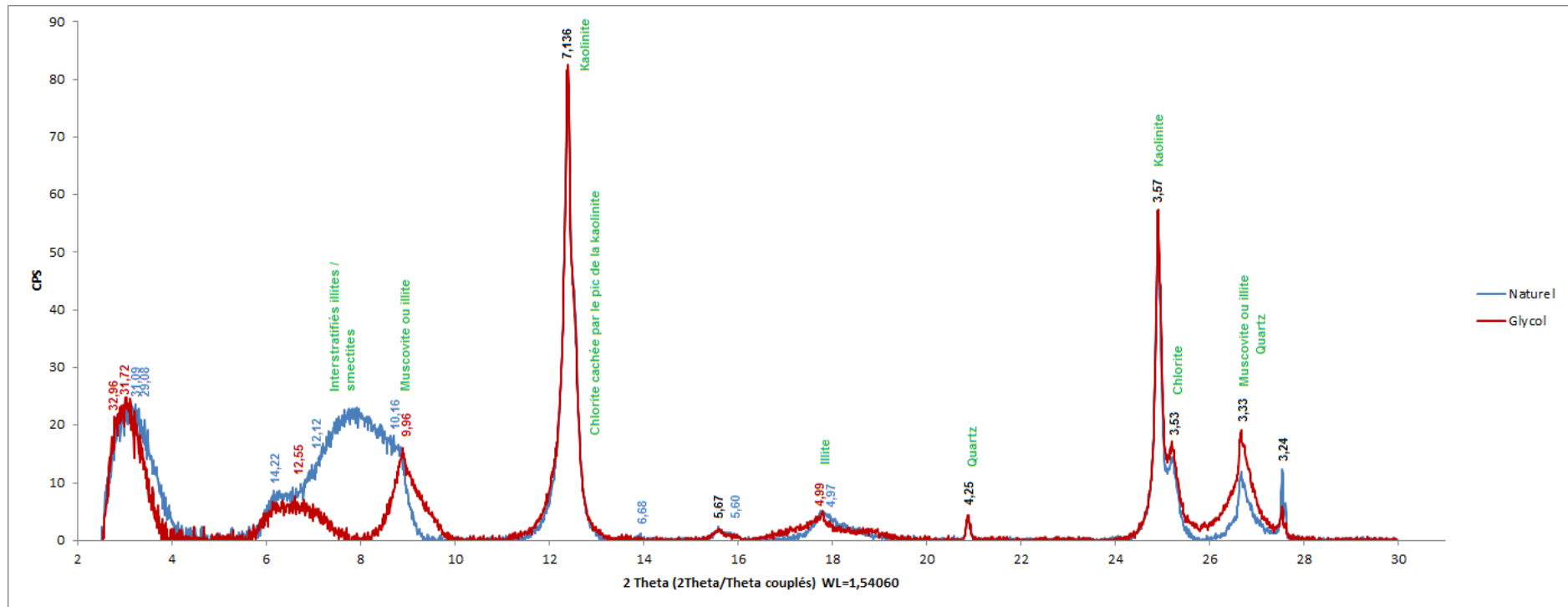


Figure 27: Diffractogramme des agrégats orientés (étude des argiles – fraction inférieure à 63 µm) réalisés sur le minerai M3 Tamou. Les chiffres au-dessus des pics représentent les valeurs en d des pics. Lorsque la valeur ne diffère pas après traitement au glycol, elle est notée en noir. Sinon elle est notée dans la couleur de la courbe concernée. L'interprétation minéralogique est notée en vert.

Tableau 5: Estimation semi-quantitative des proportions de minéraux contenues dans le minerai M3 Tamou (analyses DRX fournies par le SEPA).

Légende : I/S = interstratifiés illite/smectite, Kaol = kaolinite, Chl = chlorite, Fd-K = feldspaths potassiques, Ox Fe = oxydes de fer, Ox Ti = oxydes de titane.

Micas + Illites	I/S	Kaol	Chl	Quartz	Calcite + Dolomite	Fd-K	Ox Fe + Ox Ti	Gypse	Pyrite
9.4%	1.8%	13.3 %	0.3 %	68.5%	0.2 %	2.9 %	2.2 %	0.7 %	0.8 %

1.2.4 Conclusions

L'ensemble de ces analyses préliminaires montre que le minerai M3 Tamou est un grès argileux uranifère. Compte tenu de sa teneur en uranium (930 ppm), il peut être classé parmi les minerais à basse teneur, justifiant ainsi le choix de la lixiviation en tas lors de son traitement. En outre le pourcentage de fraction argileuse du minerai dépassant 10 %, celui-ci est approprié pour la réalisation d'agglomérats. L'ensemble des agglomérats utilisés lors des études ultérieures proviendra de ce minerai.

2 Agglomération du minerai et essais de lixiviation

Compte tenu du pourcentage d'argiles contenu dans le minerai M3 Tamou, celui-ci est tout indiqué pour la réalisation d'agglomérats en vue de leur traitement par lixiviation en tas. Cette partie présente les protocoles d'agglomération standards et de lixiviation utilisés au cours des essais réalisés pendant cette thèse.

2.1 Protocole d'agglomération

Les agglomérats utilisés ont été réalisés dans la salle de stockage de minerais à haute teneur du laboratoire GeoRessources, permettant ainsi de limiter la dispersion de fines particules contenant de l'uranium hors de la salle de stockage. Après agglomération, ce problème ne se pose plus, le processus consistant en effet à réduire la proportion de fines particules libres par une augmentation de la granulométrie du minerai jusqu'à des grains supérieurs à quelques millimètres.

Le protocole d'agglomération utilisé est adapté du protocole utilisé au SEPA afin d'obtenir des agglomérats similaires. Lors des essais, une bétonnière, munie d'un couvercle en plexiglas pour limiter la dispersion des fines et les projections d'acides au cours du procédé, a été utilisée pour remplacer les trommels d'agglomération mentionnés dans de précédentes études sur l'agglomération (Bouffard 2005, Dhawan et al. 2013).

Pour ces essais, les conditions suivantes ont été choisies :

- Utilisation d'acide sulfurique à 25kg/t comme liant (en plus de l'eau)
- Un ratio Liquide/Solide à l'agglomération ($L/S_{\text{agglomération}}$) d'environ 8% dans la bétonnière.

- 3 minutes d'agglomération à compter de l'injection de tout le liquide dans la bétonnière. Ce temps d'agglomération est plus élevé que celui utilisé au SEPA, dû à la différence entre la bétonnière utilisée pour les présents essais et celle du SEPA. Ce temps permet néanmoins d'obtenir des agglomérats similaires à ceux du SEPA avec l'équipement présent au laboratoire GeoRessources.

Ces conditions seront par la suite dénommées Conditions Standard d'Agglomération (CSA ou RC en anglais). Notons qu'en cas d'ajout de liant (e.g., liant polyacrylamide), ce protocole d'agglomération a été légèrement modifié ; ce point sera discuté par la suite (Cf. Chapitre 4).

La formation des agglomérats se déroule en 6 principales étapes :

1. Introduction du minerai dans la bétonnière à l'arrêt
2. Injection de la moitié du volume d'eau.
3. Mise en rotation de la bétonnière. Lors de cette étape, le minerai est mouillé de façon homogène.
4. Une fois le minerai bien mouillé et en l'absence d'eau libre, arrêt de la bétonnière et injection de l'acide sulfurique mélangé à la seconde moitié du volume d'eau. Il faut veiller à ce que les fluides injectés soient bien versés sur le minerai. A partir de cette étape, l'ensemble du liant est introduit dans la bétonnière et des agglomérats commencent à se former.
5. Mise en rotation de la bétonnière pendant 3 minutes puis arrêt de la bétonnière et récupération des agglomérats.
6. Les agglomérats sont ensachés et stockés pendant minimum 24 heures. Cette étape, dite de « maturation », permet aux liaisons au sein des agglomérats de se consolider et à l'uranium d'être attaqué par la solution d'agglomération.

Une analyse granulométrique a été réalisée en amont de toutes les analyses structurales. Afin de ne pas dégrader les agglomérats, deux méthodes ont été utilisées :

- Une granulométrie par tamisage manuel lent
- Une granulométrie par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ

La figure 28 montre que les deux méthodes, appliquées à un même lot d'agglomérats, conduisent à des résultats similaires. Par la suite, seule la mesure granulométrique par analyse d'image a été réalisée. Cette étude préalable a permis de confirmer que les agglomérats réalisés selon le protocole décrit précédemment étaient similaires à ceux réalisés au SEPA et représentatifs des agglomérats obtenus dans le cadre du procédé industriel utilisé au Niger (Cf. *figure 29*). Les agglomérats résultants ont une taille allant de 2 à 40 mm de diamètre ainsi qu'une distribution granulométrique plus uniforme que celle du minerai non aggloméré.

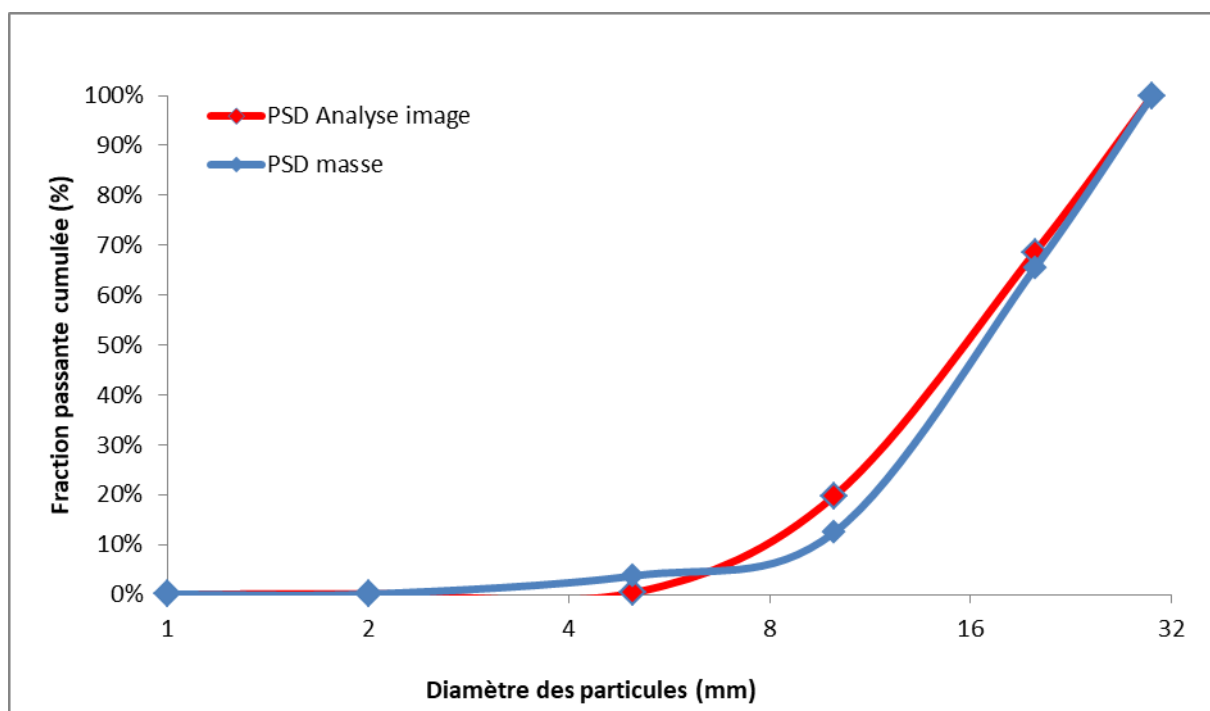


Figure 28: Comparaison entre les méthodes de granulométrie (PSD) par analyse d'image et par tamisage manuel

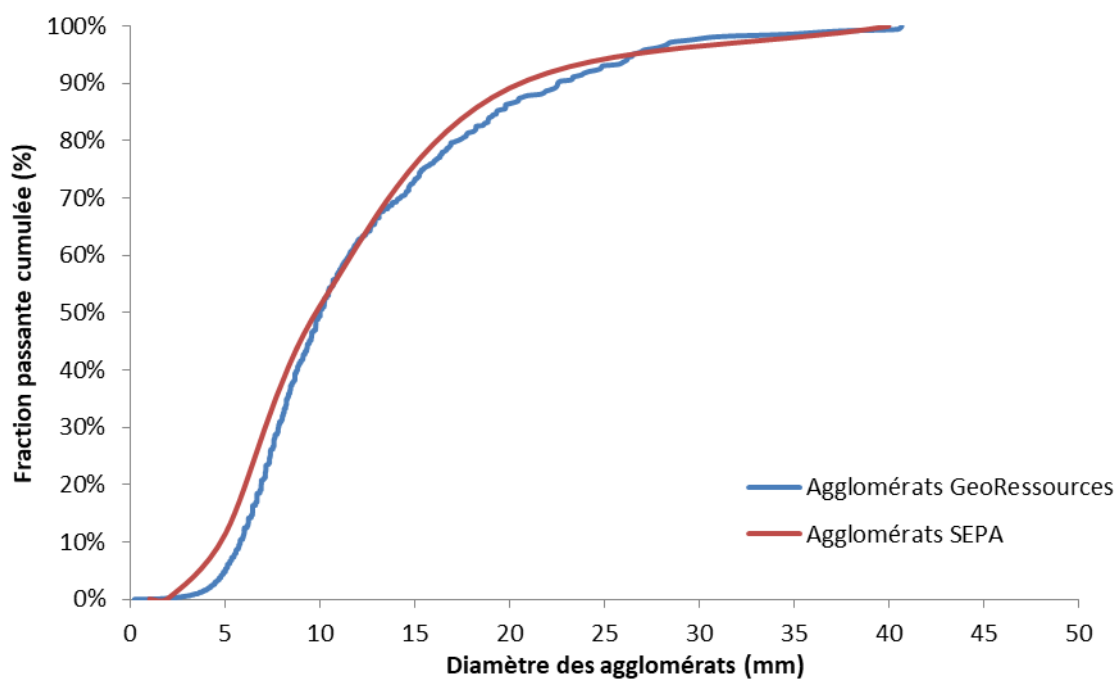


Figure 29 : Comparaison des répartitions granulométriques entre les agglomérats réalisés à GeoRessources et les agglomérats réalisés au SEPA

2.2 Etude des agglomérats à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif : Lixiviation d'agglomérats en colonne décimétrique

Afin de reproduire les effets de la lixiviation sur les agglomérats, des colonnes décimétriques de 40 mm de diamètre ont été réalisées (Cf. *figure 30*). Ces essais permettront d'étudier la lixiviation à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif d'agglomérats (Chapitre 3). Afin de s'affranchir des effets d'hétérogénéité granulométrique qui pourraient venir perturber la caractérisation des mécanismes de lixiviation, les essais seront réalisés sur des agglomérats de même diamètre. Ceci permettra en particulier d'analyser l'influence de la taille des agglomérats sur le taux de récupération d'uranium.

La colonne est alimentée en solution de lixiviation (acide sulfurique à 10g/L) par une pompe péristaltique avec un débit de 7.2 mL/h (soit environ 5.7 L/m²/h). Ces conditions ont été choisies afin d'être proches des conditions des essais de lixiviation réalisés au SEPA (débit entre 3 et 6 L/m²/h et irrigation à l'aide d'acide sulfurique dilué à 10g/L) ainsi que des conditions classiques de lixiviation en tas (Petersen, 2016). Nous ferons ensuite varier ces conditions opératoires (débit, concentration d'acide) afin d'étudier leur impact sur le comportement des agglomérats au cours de la lixiviation (Cf. Chapitre 4).

Chaque colonne est remplie de 120 à 130 g d'agglomérats de même taille, triés manuellement, ainsi que d'une fine couche de laine d'acier à sa base permettant d'éviter la migration des fines particules par l'orifice de sortie de la colonne. La lixiviation dure 10 jours. La solution de lixiviation est prélevée chaque jour. A la fin de la lixiviation, les agglomérats sont prélevés et séchés à l'air libre pendant 2 à 3 heures, permettant ainsi la réalisation de plusieurs analyses :

- Des mesures de caractérisation physique des agglomérats (détaillées dans les parties suivantes). Afin de garantir la répétabilité des essais, ces analyses ont été réalisées sur plusieurs agglomérats provenant de la même colonne de lixiviation. De plus, afin d'évaluer l'évolution de ces propriétés au cours de la lixiviation, ces analyses ont pu être également réalisées sur des agglomérats dont la lixiviation a été arrêtée à 2, 5 ou 7 jours au lieu de 10.
- L'analyse chimique des percolats issus de la lixiviation, qui ont été préalablement dilués d'un facteur 10 dans de l'acide nitrique à 2% en vue de mesures par ICP OES (réalisées au LIEC). Ces analyses conduisent à une erreur de mesure de l'ordre de 10%.

Dans le cas des agglomérats RC, les essais de lixiviation ont été réalisés en triplicats. Les résultats obtenus sont très similaires (écart type moyen de l'ordre de 0.14% dans le cas des analyses chimiques et de l'ordre de 3% dans le cas des analyses porosimétriques). De tels résultats permettent de garantir la répétabilité des essais de lixiviation sur un même lot d'agglomérats.

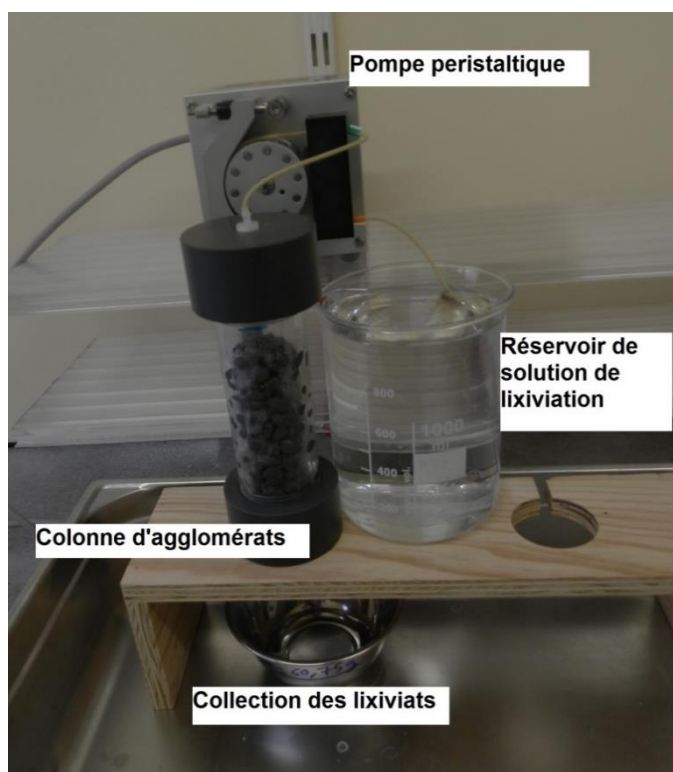


Figure 30: Dispositif de lixiviation en colonne décimétrique

2.3 Etude de la lixiviation d'agglomérats à l'échelle du tas : Lixiviation en colonnes métriques

La seconde partie des travaux de cette thèse consiste à étudier la lixiviation d'agglomérats à l'échelle d'un tas de plusieurs mètres de haut (cf. Chapitre 5). Cependant, comme il a été impossible d'étudier sur site un tas fonctionnel, celui-ci a été simulé par le biais d'une colonne métrique, afin de reproduire en laboratoire le comportement d'un tas d'agglomérats.

Le modèle de colonne métrique utilisé (d'un diamètre de 10 cm) est sécable en 5 parties distinctes (Cf. *figure 31*). Ceci permet en particulier de remplir la colonne section par section. De plus, afin de reproduire les conditions de lixiviation en milieu ou base de colonne, les agglomérats peuvent être pré-compactés au moyen d'un piston et de poids de masses connues, simulant ainsi le poids des terres provenant de plusieurs mètres d'agglomérats. Dans un tel cas, la compaction s'effectue à chaque section de la colonne. Au cours de la lixiviation, la contrainte est maintenue au moyen d'un piston. Il est à noter qu'un tel dispositif entraîne l'apparition d'effets de paroi n'ayant pu être éliminés au cours des présents travaux. De ce fait, l'application de la contrainte n'est complètement effective que sur la première section de la colonne.

Comme dans le cas des essais de lixiviation en colonne décimétrique, les agglomérats sont irrigués avec de l'acide sulfurique à 10 g/l selon un débit de 45 ml/h (environ 6l/m²/h), à l'aide d'une pompe péristaltique, assurant ainsi des conditions de

lixiviation similaires à celles des essais menés au SEPA. Les solutions de lixiviation ont été prélevées par tranches de 24h en vue d'éventuelles analyses chimiques.



Figure 31: Colonne métrique utilisée munie des sondes TDR

Après 13 jours d'irrigation, la colonne est mise à désaturer partiellement pendant minimum 24 heures. Ces essais spécifiques n'ayant pas vocation à étudier la structure des agglomérats, chaque section de la colonne est ensuite pesée (poids humide après désaturation) puis séchée à l'étuve à 105 °C (permettant ainsi de mesurer le poids sec section par section).

3 Méthodes de caractérisation des agglomérats et des lixiviats

Afin de caractériser la structure et les propriétés des agglomérats à l'échelle particulière, un plan d'analyses a été mis en place (Cf. *figure 32*). Certains protocoles d'analyses ont dû être adaptés, compte tenu de la nature fragile des agglomérats ou encore de leur teneur en eau.

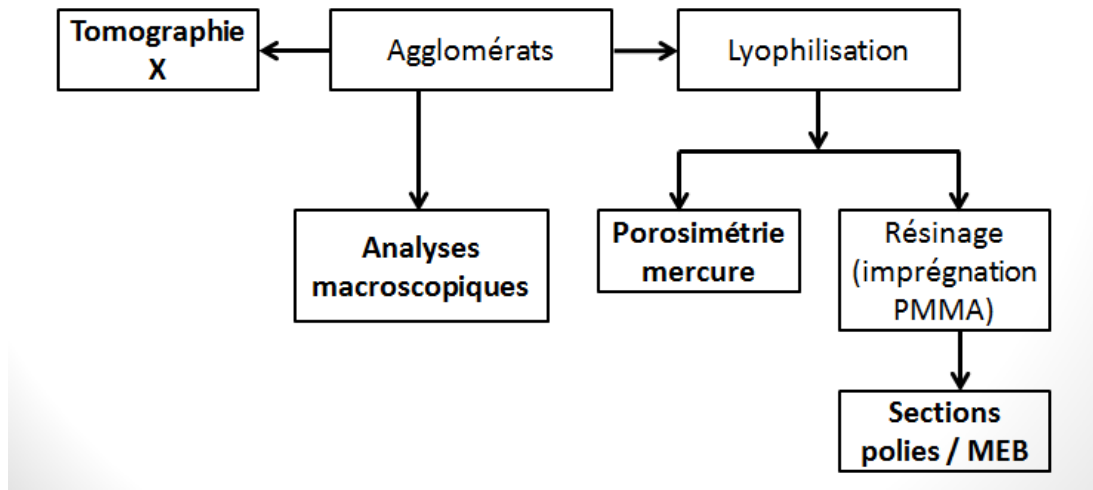


Figure 32: Plan d'analyses pour la caractérisation des agglomérats.

Trois grands types d'analyses sont réalisés :

- Des analyses sur les agglomérats humides (Tomographie X et analyses macroscopiques).
- Des analyses sur les agglomérats secs (porosimétrie mercure et réalisation de sections polies pour le MEB). Sécher les agglomérats à l'étuve risquerait de dégrader leur structure interne et donc de biaiser les analyses réalisées. La lyophilisation préalable des agglomérats permet d'éliminer l'eau qu'ils contiennent sans dégrader leur structure.
- Des essais œdométriques sur un lot d'agglomérats

3.1 Analyses sur les agglomérats humides

En raison de la présence de fluide dans les agglomérats ainsi que de leur caractère déformable et fragile, des analyses non invasives telles que des analyses par tomographie X et macroscopique ont été réalisées. Ces méthodes permettent de **ne pas perturber la structure des agglomérats**.

La tomographie X est une méthode non destructive consistant à bombarder de rayons X un objet (Lin et al., 2016a). Cela permet notamment l'obtention d'une image en niveaux de gris qui peut être interprétée comme une visualisation des contrastes de densité de l'échantillon. La tomographie aux rayons X constitue donc une méthode permettant de **visualiser les hétérogénéités, les principales structures ainsi que la porosité d'un échantillon** tel qu'un agglomérat. A la différence des mesures par porosimétrie mercure, la tomographie aux rayons X permet d'accéder à la porosité totale de l'échantillon (connectée et non-connectée) mais reste contrainte par la résolution de l'appareil, les pores les plus petits ne pouvant pas être imagés.

Le tomographe utilisé est un tomographe *Nanotom Phoenix*. Il permet notamment d'étudier la structure interne d'échantillons millimétriques à pluri centimétriques en offrant des gammes de résolutions pouvant atteindre 0,5 μm pour les échantillons les plus petits. Les images 3D obtenues sont ensuite traitées avec

les logiciels Avizo et VG Studio Max, permettant ainsi d'analyser le volume de pores des agglomérats ainsi que la connectivité des pores entre eux.

3.2 Analyses post-lyophilisation des agglomérats

La lyophilisation consiste à éliminer l'eau contenue dans les agglomérats par sublimation. Les échantillons sont d'abord congelés à des températures de l'ordre de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis la glace obtenue est évaporée sous vide, passant directement de l'état solide à l'état gazeux. Une telle technique permet de **préserver les structures de l'échantillon tout en éliminant l'eau**, contrairement à un chauffage à l'étuve qui entrainerait la dégradation des agglomérats. Cette méthode a été préalablement utilisée par Prêt (2003) pour étudier des bentonites sans dégrader leur structure. Les lyophilisations d'agglomérats ont été réalisées au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC).

3.2.1 Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure consiste en **l'injection sous vide de mercure (un fluide non mouillant) dans le réseau poreux d'un échantillon**. La pression d'injection du mercure peut être reliée à la taille des pores grâce à la loi de Laplace et conduit ainsi à la distribution de tailles de pores au sein de l'échantillon. De plus le volume de fluide injecté permet d'obtenir une valeur de la porosité. Dans le cas de la présente étude, deux injections de mercure ont été réalisées :

- La première permet d'avoir accès à la **porosité connectée**
- La seconde donne accès à la **porosité efficace**, c'est-à-dire la porosité participant à l'écoulement. La différence entre les deux permet d'évaluer la **porosité dite « piégée » inaccessible à la solution de lixiviation**.

Le porosimètre utilisé est un porosimètre *Micromeritics Autopore IV* (60 000 psi) permettant de détecter des pores ayant un rayon compris entre 1.5 nm et 80 μm . Contrairement à l'analyse par tomographie X permettant d'évaluer la porosité totale supérieure à la résolution de la tomographie d'un échantillon, la porosimétrie mercure mesure des seuils de pore, pouvant ainsi générer un biais lors de la mesure. En effet, dans le cas de configurations de pores étroits débouchant sur des pores de plus large diamètre puis se rétrécissant de nouveau, des biais peuvent apparaître : lors de l'augmentation de la pression d'injection, le mercure va envahir l'ensemble de cette porosité mais la taille de pore mesurée correspondra à celle de la pression d'injection (selon la loi de Laplace), c'est-à-dire à la taille du micro pore d'entrée. Ces phénomènes permettent notamment d'expliquer les différences de porosité observés entre la mesure par porosimétrie mercure et par tomographie X.

De plus, afin de confirmer la répétabilité des mesures, les analyses par porosimétrie mercure sont réalisées sur 3 à 8 échantillons similaires. Ainsi, les

résultats de porosimétrie mercure présentés dans les Chapitres 3 et 4 sont des valeurs moyennées sur l'ensemble des mesures réalisées sur ces échantillons.

Ces essais ont été réalisés au laboratoire GeoRessources (bâtiment E de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie).

3.2.2 Analyses de sections polies

Afin d'étudier des agglomérats en microscopie en lumière réfléchie ou au MEB, il convient préalablement de réaliser des sections polies de ces matériaux.

La lyophilisation préalable des agglomérats a permis d'éliminer l'eau de leurs pores, cette dernière constituant un frein à la polymérisation de la résine choisie. Les agglomérats étant constitués en partie d'argiles, certains de leurs pores sont supposés néanmoins extrêmement fins. Afin de bien permettre l'imprégnation de l'ensemble de l'agglomérat et en particulier les zones argileuses, le poly méthyl méthacrylate (ou PMMA) a été choisi comme résine. Cette dernière provient de la polymérisation du méthyl méthacrylate (ou MMA). Le MMA est en **effet adapté à l'imprégnation de matériaux peu perméables** tels que des argiles compte tenu de son faible encombrement stérique. Par ailleurs sa viscosité est légèrement inférieure à celle de l'eau, ce qui permet de maintenir une texture du matériel imprégné proche de celle à l'état hydraté (Pret, 2003; Song et al., 2015).

L'imprégnation a été réalisée selon les protocoles proposés par Prêt (2003) et Sammaljärvi et al. (2012) : les agglomérats ont été imprégnés sous vide par du MMA mélangé à 0.5% w/w de benzoyle peroxyde. Deux cycles de vide d'une heure ont été réalisés puis la résine a été mise à polymériser pendant 16 heures à 55 °C.

Les échantillons imprégnés ont ensuite été polis à l'atelier de litholamellage de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, en vue d'analyses au MEB.

3.3 Essais œdométriques sur des lots d'agglomérats

Des essais œdométriques visant à caractériser la résistance mécanique d'un lot d'agglomérats d'environ 2 kg ont été réalisés au laboratoire GeoRessources au bâtiment E de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie. Ces essais, consistent en la compression d'un lot d'agglomérats situé dans une cellule cylindrique de 10 cm de diamètre et de 20 cm de haut, à l'aide de poids de masses connues (de 1 à 52 kg) pour mesurer leur déformation au cours du temps par le biais d'un comparateur de déformations (Cf. *figure 33*).

Ces relevés permettent en particulier le calcul de l'indice des vides du lot d'agglomérat considéré en fonction de la contrainte appliquée (Cf. *figure 34*). Un tel diagramme permet en particulier de calculer l'indice de compression C_c (pente de la

courbe C_c), l'indice de gonflement C_s (pente de la courbe C_s) et la contrainte de pré-consolidation (contrainte correspondant à l'intersection entre les courbes C_c et C_s). Une augmentation des deux premiers indices (C_c et C_s) signe une diminution de la résistance des matériaux à la déformation mécanique. La contrainte de pré-consolidation, quant à elle, représente la contrainte préalable à laquelle le matériau étudié a déjà été exposé avant l'essai œdométrique.



Figure 33: Dispositif d'essai œdométrique

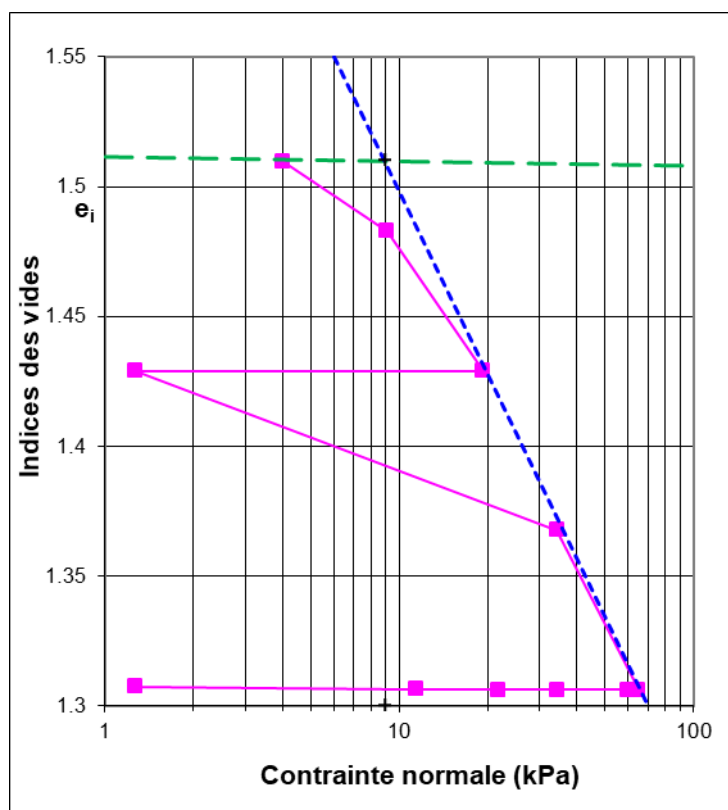


Figure 34: Exemple de courbe œdométrique
La droite verte représente la droite C_s et la droite bleue représente la droite C_c .

3.4 Analyse des solutions de lixiviation

Toutes les solutions de lixiviation prélevées au cours des essais ont été stockées à température ambiante. En effet, ces solutions sont stables dû à leur pH très acide, ce qui permet de s'affranchir de leur conservation au frigo. Les solutions sont ensuite diluées d'un facteur 10 dans de l'acide nitrique à 2% en vue de leur analyse par ICP OES. Ces analyses ont été réalisées au LIEC.

De telles analyses permettent en l'occurrence de calculer, pour chaque élément, leur concentration en solution ainsi que leur pourcentage d'extraction au cours de l'essai. Ce dernier est calculé comme suivant :

$$ext (\%) = \frac{n_{solution}}{n_{mineral}} \quad (5)$$

Avec $n_{solution}$ le nombre de moles de l'élément en solution et $n_{mineral}$ le nombre de moles du même élément dans le minéral. Sauf mention contraire, cette dernière valeur est déduite de la composition moyenne du minéral M3 Tamou fournie par le SEPA et détaillée dans le Tableau 4.

Ainsi, localement, cette teneur peut varier, engendrant quelques artefacts sur les résultats. Afin de s'en affranchir, deux solutions sont utilisées :

- Le calcul de η défini comme étant le ratio $\frac{ext}{ext_{max}}$ et correspondant au pourcentage d'extraction adimensionné.
- Le recalcul du pourcentage d'extraction, par rapport à une teneur de minerai reconstituée (elle-même calculée, pour chaque élément, à partir de la somme de la quantité de matière en solution et de celle dans le résidu solide de lixiviation). Ceci n'est néanmoins possible que pour les essais où le résidu solide de lixiviation a pu être analysé par ICP au SEPA.

4 Méthodes de caractérisation de la lixiviation à l'échelle métrique

Afin de caractériser la lixiviation à l'échelle d'un tas, plusieurs relevés et analyses ont été réalisés.

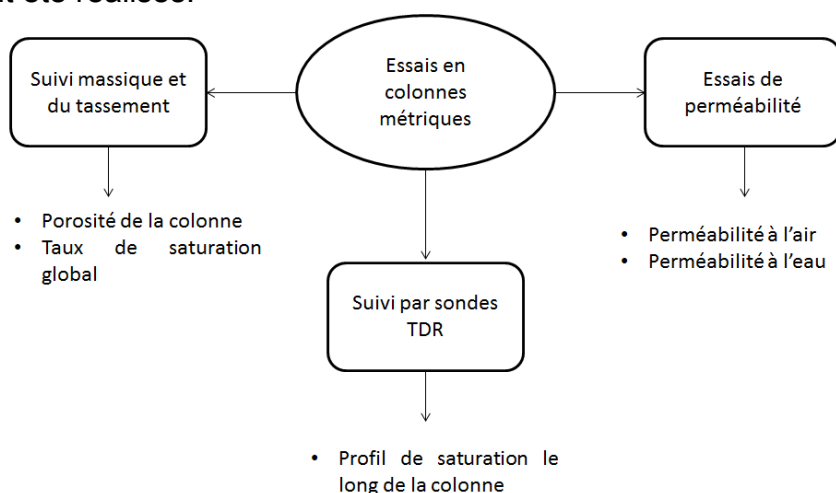


Figure 35: Plan d'analyses réalisées sur les essais en colonnes métriques

En plus des suivis illustrés sur la *figure 35*, les solutions de lixiviation ont été analysées de la même façon que pour les essais en colonnes décimétriques (voir partie 3.3).

4.1 Suivi massique et du tassement de la colonne

Chaque colonne utilisée est disposée sur une balance reliée au logiciel d'acquisition Balance Link, permettant ainsi de relever la masse de la colonne toutes les 5 minutes pendant l'essai de lixiviation. Chacune de ces balances permet de mesurer des masses comprises entre 0 et 150 kg avec une précision de l'ordre de 10 g. Cependant, la masse d'une colonne (environ 10 kg) se situe dans la zone de sensibilité de la balance. Afin de s'affranchir d'éventuels biais dus à cette zone de sensibilité, les balances ont été surchargées à l'aide de poids de masses connues. Le suivi massique, associé à la connaissance du débit d'irrigation (Q), de la masse du minerai utilisé (m_{aggl}) et de la géométrie de la colonne (en particulier le volume

de la colonne V_{col}), permet le calcul de nombreux paramètres tels que le poids volumique total de la colonne γ_{col} , sa porosité n_t (c'est-à-dire la somme de la micro porosité n_μ , contenue dans les agglomérats, et de la macro porosité n_{macro} , localisée entre les agglomérats (Cf. *figure 36*)) son indice des vides e ou encore son taux de saturation total Sr , au cours du temps de lixiviation. Ces informations seront particulièrement utiles par la suite afin de suivre l'évolution du comportement hydrodynamique de la colonne au cours de la lixiviation ainsi que les effets du tassement.

$$\gamma_{col} = \frac{(m_{aggl})_{col}}{V_{col}} \quad (6)$$

$$(\gamma_d)_{col} = \frac{(m_{ssc})_{aggl}}{V_{col}} \quad (7)$$

$$n_t = 1 - \frac{(\gamma_d)_{col}}{\gamma_s} \quad (8)$$

$$\omega_{col} = \frac{\gamma_{col}}{(\gamma_d)_{col}} \quad (9)$$

$$e = \frac{n_t}{1-n_t} \quad (10)$$

$$Sr_t = \frac{\gamma_s * \omega}{\gamma_e * e} \quad (11)$$

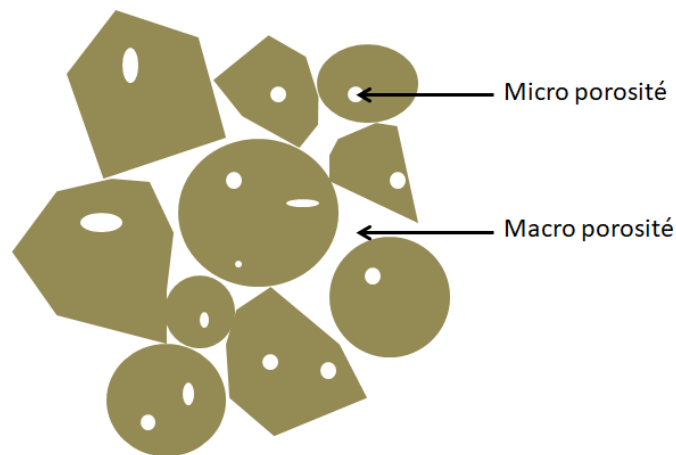


Figure 36: porosités au sein d'une colonne d'agglomérats ou de minerai

De plus, la masse de la solution de lixiviation en sortie de colonne est mesurée toutes les 24h, permettant ainsi de vérifier le bilan hydrique lors de chaque essai.

4.2 Suivi de la saturation verticale de la colonne

Chaque colonne a été munie de 4 sondes TDR TrimePico 32 permettant la mesure du taux de saturation, de la température et de la conductivité électrique dans un volume d'agglomérat donné. Ces sondes sont disposées selon un profil de profondeur (0.3 m, 0.5 m, 0.7 m et 0.9 m de profondeur).

Ces sondes ont été préalablement calibrées en utilisant des agglomérats de teneur en eau volumique connue. Cependant, dû aux phénomènes de tassement des agglomérats, conduisant probablement à des changements de la microstructure de ces matériaux riches en argiles, des effets de décalibration peuvent survenir. En effet, Cosenza et Tabbagh (2004) notent en particulier la présence de plusieurs facteurs influençant sur la relation entre la permittivité relative des matériaux argileux (tels que les agglomérats) et la teneur en eau, dont certains sont reliés à la microporosité des argiles. De plus, la présence de conditions très acides du milieu contribue également à une décalibration progressive au cours des essais menés. Afin de compenser cette décalibration, le taux de saturation de chaque section de la colonne est calculé en fin d'essai, par mesure de la teneur en eau massique des différentes sections. Ces résultats sont ensuite comparés avec ceux provenant des sondes, permettant ainsi de recalculer, par proportionnalité, une valeur recalibrée du taux de saturation. En fonction des sondes, l'erreur calculée peut atteindre 30%.

4.3 Mesure de la perméabilité

La perméabilité constituant un paramètre primordial pour l'efficacité de la lixiviation en tas, une attention particulière lui a été attribuée. En effet, une chute de perméabilité au cours d'un essai peut être le signe d'un début de colmatage et d'éventuelle désagrégation des agglomérats.

Cependant, les conditions de lixiviation font que chaque colonne n'est que partiellement saturée, empêchant l'utilisation de capteurs de pression pour le suivi de la perméabilité. Deux types de protocoles de mesure de la perméabilité ont dû être mise en place : une mesure de la perméabilité intrinsèque k (ou de la conductivité hydraulique K_a à l'air) et une mesure de la perméabilité apparente à l'eau $K_w^*(\theta)$ en conditions partiellement saturées (selon le protocole utilisé par le SEPA), plus représentative des conditions d'injection mais plus délicate à effectuer. Ces deux mesures ne permettent pas toutefois un suivi de l'évolution de la perméabilité au cours de l'expérience et seront effectués uniquement à la fin de la lixiviation.

La mesure de perméabilité à l'air consiste à imposer un débit d'air en entrée de la colonne et de mesurer le débit d'air sortant. La mesure est réalisée pour plusieurs paliers de pressions d'entrée différents, entre 0.05 et 0.5 bar. La Figure 37 montre à titre d'exemple la relation linéaire obtenue entre la variation de la vitesse superficielle de l'air V en sortie et la perte de charge ΔP , caractéristique de la loi de Darcy. La perméabilité intrinsèque k (m^2) se calcule alors à l'aide de la formule suivante :

$$k = \frac{\mu_a V L}{\Delta P} \quad (12)$$

et elle est reliée à la conductivité hydraulique à l'air K_a (m/s) par la relation

$$K_a = \frac{\rho_a g}{\mu_a} k \quad (13)$$

avec μ_a la viscosité de l'air, ρ_a la masse volumique de l'air et L la longueur de la colonne.

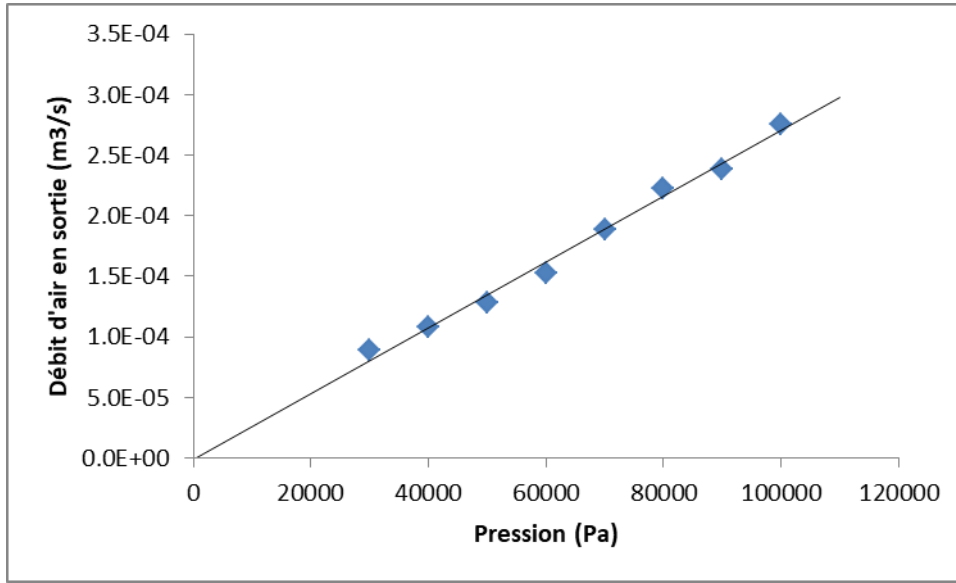


Figure 37: Evolution du débit d'air en sortie en fonction de la pression d'air en entrée – essais de perméabilité à l'air.

En conditions partiellement saturées, toutefois, la perméabilité devient dépendante de la teneur en eau θ et l'équation de Richards est alors requise pour décrire le comportement de l'eau dans la colonne. Celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$(C + S_e S) \frac{\partial h_c}{\partial t} + \nabla \cdot [-K_w^*(\theta) \nabla (h_c + z)] = 0 \quad (14)$$

Où la conductivité apparente $K_w^*(\theta)$ s'écrit

$$K_w^*(\theta) = K_w k_{rw} = \frac{\rho_w g k}{\mu_w} k_{rw} \quad (15)$$

avec :

S le coefficient d'emmagasinement spécifique (m^{-1}), S_e la saturation effective (-), C la capacité capillaire (m^{-1}), z la profondeur (m), θ la teneur en eau volumique (-), t le temps (s), k la perméabilité à saturation ou intrinsèque (m^2), μ_w la viscosité de l'eau (Pa.s), K_w la conductivité hydraulique à saturation à l'eau (m/s), k_{rw} la perméabilité relative à l'eau, et $h_c = = p_w / \rho_w g$ la charge de pression (m) avec p_w la pression de l'eau et ρ_w la masse volumique de l'eau.

Ces équations peuvent être résolues en utilisant le modèle MvG (Mualem - van Genuchten) qui repose sur la relation de Van Genuchten et la théorie de Mualem donnant l'expression des différents paramètres intervenant dans l'équation de Richards en fonction de la valeur de h_c :

$$\theta = \begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r)S_e & h_c < 0 \\ \theta_s & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (16)$$

$$Se = \begin{cases} \frac{1}{(1 + |\alpha h_c|^n)^m} & h_c < 0 \\ 1 & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (17)$$

$$C = \begin{cases} \frac{\alpha m}{1-m} (\theta_s - \theta_r) Se^{\frac{1}{m}} (1 - Se^{\frac{1}{m}})^m & h_c < 0 \\ 0 & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (18)$$

$$k_{rw} = \begin{cases} S_e^l (1 - (1 - Se^{\frac{1}{m}})^m)^2 & h_c < 0 \\ 1 & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (19)$$

Avec :

l ($=1/2$), m ($=1-1/n$) et n : paramètres de MvG (dépendant du milieu)

S_e le degré de saturation effectif

θ la teneur en eau de la colonne

θ_r la teneur en eau résiduelle de la colonne

θ_s la teneur en eau à saturation de la colonne

A l'état stationnaire et en 1D, pour de faibles gradient de charge hydraulique, il en ressort que le débit peut s'approximer sous la forme :

$$Q = K_w^*(\theta) = K_w k_{rw}(\theta) \quad (20)$$

De plus, pour des saturations effectives faibles et de fortes valeurs du facteur n (ce qui est a priori le cas au cours de la lixiviation en tas), la perméabilité relative peut s'écrire de manière simplifiée :

$$k_{rw} = S_e^{\frac{1}{2}} (m S_e^{\frac{1}{m}})^2 = m^2 S_e^{\frac{2}{m} + \frac{1}{2}} = m^2 S_e^\psi \quad (21)$$

ce qui conduit finalement à :

$$Q = m^2 K_w S_e^\psi \quad (22)$$

avec :

$$m = \frac{4}{2\psi - 1} \quad (23)$$

Expérimentalement, la perméabilité en conditions partiellement saturées se mesure à partir d'un essai consistant à irriguer une colonne d'agglomérats avec différents débits donnés. Pour chaque débit, la masse totale de la colonne est mesurée, permettant d'en déduire la teneur en eau de la colonne pour ce débit ainsi que le degré de saturation effectif S_e . La relation permet alors d'en déduire la valeur de la conductivité hydraulique à saturation K_w et l'expression de la perméabilité k_{rw} de la colonne.

4.4 Mesure de la macroporosité et de la connectivité des pores par Tomographie X

La tomographie X est une méthode pouvant également être utilisée pour la **caractérisation de la porosité et la quantification des différentes phases** au sein d'essais en colonnes (Toye et al., 1998). Ainsi, la colonne métrique étant sécable en 5 parties, chacune de celles-ci peuvent être imagées par tomographie X. Cela permet en l'occurrence d'analyser la structure interne de la colonne, avant ou bien après lixiviation. Les sections analysées ayant un diamètre de 10 cm, la résolution obtenue est de l'ordre de 60 μm , ce qui permet ainsi d'identifier la macro porosité du lot d'agglomérats, c'est-à-dire la porosité entre les agglomérats. Une analyse avec le logiciel VG Studio Max 2.2 permet d'extraire le volume et le réseau poral de la section analysée (Cf. *figure 38*).

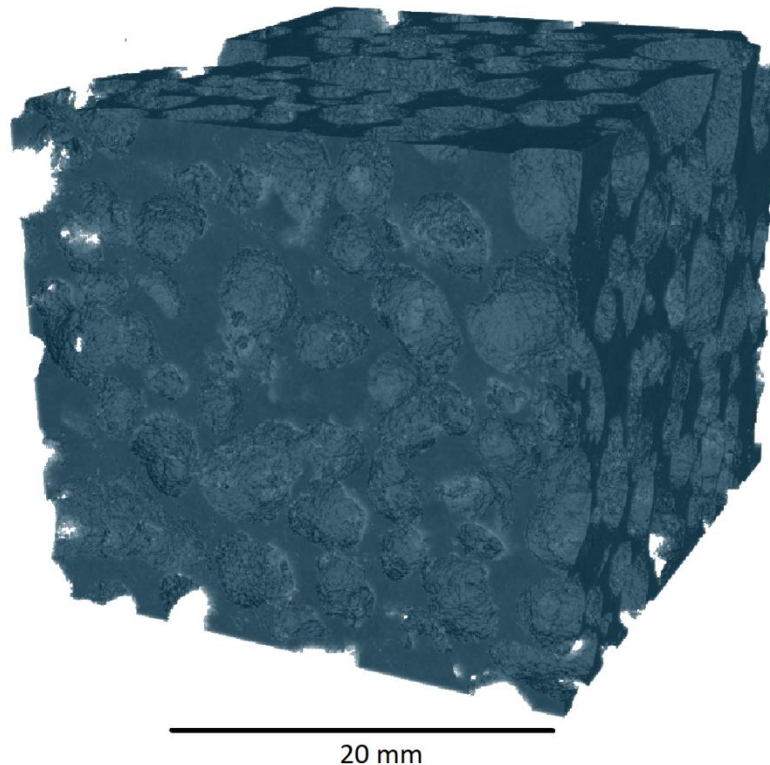


Figure 38: Réseau poral (macro porosité) au sein d'une colonne d'agglomérats

De telles analyses permettront en particulier d'étudier la structure de la colonne en cas de colmatage, afin de mieux en comprendre les causes.

5 Conclusions :

L'ensemble des protocoles et techniques décrits dans le présent chapitre permettent de couvrir plusieurs aspects de l'étude de l'agglomération pour la

lixiviation en tas, allant de l'étude minéralogique (par le biais des analyses MEB et DRX) à l'analyse structurale (par le biais des analyses MEB, de tomographie X et de porosimétrie mercure), aussi bien avant la lixiviation qu'après. En outre, ces analyses à l'échelle d'un agglomérat permettront de servir de base pour une étude à l'échelle d'un tas, représenté expérimentalement par une colonne métrique, afin de mieux comprendre l'impact des mécanismes de lixiviation à plus grande échelle.

**CHAPITRE 3 : EVOLUTION DE LA STRUCTURE
DES AGGLOMERATS AU COURS DE LA
LIXIVIATION**

Le premier Chapitre de cette thèse a souligné le faible nombre d'études concernant la structure des agglomérats, en particulier pour les agglomérats de minerai uranifère qui n'ont jamais été étudiés précisément. Cependant, la nature du minerai influe sur les agglomérats, leur structure et leurs propriétés qui impactent à leur tour la lixiviation. Ainsi, afin, de mieux comprendre les processus mis en œuvre lors de la lixiviation, deux séries d'agglomérats ont été analysées à une échelle particulière. Les premiers agglomérats sont des agglomérats RC (i.e., dans les conditions standards d'agglomération, en utilisant 25 kg/t d'acide sulfurique en tant que liant ainsi qu'un ratio liquide/solide de 8% à l'agglomération) tandis que les seconds sont des agglomérats dits « à l'eau », c'est-à-dire sans ajout d'acide sulfurique durant l'agglomération. Ces derniers agglomérats ont servis notamment à mieux comprendre l'impact de l'ajout d'acide lors de l'agglomération sur la structure des agglomérats.

Afin de reproduire les effets de la lixiviation sur les agglomérats, des essais en colonnes décimétriques ont été réalisés. Les agglomérats prélevés, avant comme après lixiviation, ont été analysés en suivant le plan d'étude détaillé dans le Chapitre 2, permettant ainsi de caractériser autant la structure que la porosité des agglomérats.

Le tableau 6 résume l'ensemble des essais et analyses réalisés pour la compréhension de la structure des agglomérats et son évolution pendant la lixiviation.

Tableau 6: Caractéristiques des essais réalisés

Référence des tests	Type d'agglomérat	Temps de lixiviation	Tomographie aux rayons X	Porosimétrie mercure	Analyses MEB	Analyse des solutions par ICP
1	RC	0 jours	Oui	Oui	Oui	Non
2	RC	2 jours	Non	Oui	Oui	Non
3	RC	5 jours	Non	Oui	Oui	Non
4	RC	7 jours	Non	Oui	Oui	Non
5	RC	10 jours	Oui	Oui	Oui	Oui
6	Eau	0 jours	Oui	Oui	Oui	Non
7	Eau	10 jours	Oui	Oui	Oui	Oui

Les analyses par tomographie X et au MEB des agglomérats avant lixiviation révèlent la présence **d'une microstructure sous forme d'un agencement de micro-agglomérats** constitués par la stratification d'un mélange de phyllosilicates (notamment des kaolinites et des muscovites) et d'une matrice alumino-silicatée primaire (contenant du fer, du magnésium et de l'aluminium, avec des enrichissements en U) autour de minéraux de plus grande taille insolubles tels que des quartz et des feldspaths. L'étude des agglomérats RC par DRX a en particulier montré que la matrice alumino-silicatée primaire provient de la dissolution totale des chlorites et partielle des illites, illites/smectites et minéraux d'uranium sous l'effet de

l'acide sulfurique ajouté au cours de l'agglomération. Cette conclusion est confirmée par l'analyse des agglomérats « à l'eau » au MEB, dans lesquels aucune matrice similaire n'est observable. En parallèle, les analyses porosimétriques des agglomérats ont permis d'identifier que les matériaux étudiés comportaient une faible porosité effective (de l'ordre de 3 % dans le cas des agglomérats RC), par rapport à leur porosité connectée (de l'ordre de 18%). Une telle répartition entre porosité connectée et effective est caractéristique de matériaux à texture en amas (Pellerin, 1980), c'est-à-dire des amas à haute porosité piégés dans une gangue à plus faible porosité, ce qui est cohérent avec la structure en micro agglomérats identifiée par tomographie X et au MEB.

Les analyses au MEB des agglomérats lixiviés montrent de plus **la disparition de la matrice alumino silicatée primaire** localisée autour des micro agglomérats, au profit d'une matrice alumino-silicatée secondaire, formée lors de la lixiviation et localisée de façon diffuse dans l'ensemble des agglomérats RC. Dans le cas des agglomérats « à l'eau », cette matrice alumino-silicatée secondaire est localisée uniquement en périphérie des agglomérats, le long d'un front de lixiviation. De plus, la porosité effective des agglomérats augmente (jusqu'à 7 %), notamment par la formation de nouveaux pores. L'analyse plus fine de l'évolution de la porosité entre 0 et 10 jours de lixiviation révèle **un processus en deux étapes** : (i) entre 0 et 48 heures de traitement, la porosité effective augmente fortement (passage d'environ 3% à environ 10 %), dû à la formation de nouveaux pores puis (ii) de 48 à 240 heures de lixiviation, la porosité effective rediminue légèrement (passage de 10% à 7%) sous l'effet du colmatage partiel des pores néoformés par la matrice alumino-silicatée secondaire. En outre, les analyses par ICP OES des solutions de lixiviation permettent également d'associer ces deux étapes à (i) entre 0 et 48 heures, de forts taux d'extraction notamment en uranium, fer, magnésium et aluminium, c'est-à-dire des éléments fortement concentrés dans la matrice alumino-silicatée primaire puis, (ii) de 48 à 240 heures de traitement, des taux d'extraction plus faibles. Ces deux étapes peuvent donc être interprétées comme suit :

- (i) Entre 0 et 48 heures de lixiviation, la matrice alumino-silicatée primaire (formée à l'agglomération) est lixiviée, expliquant ainsi la formation de nouveaux pores effectifs, l'augmentation de la porosité ainsi que l'enrichissement des solutions de lixiviation sur cette période en uranium, fer, magnésium et aluminium.
- (ii) Après 48 heures de traitement, une matrice alumino-silicatée secondaire se forme dans l'agglomérat, suite à la dissolution des minéraux résiduels de la gangue (notamment les illites) par la solution de lixiviation (acide sulfurique concentré à 10 g/L). La formation de cette matrice ainsi que son mouvement au sein de l'agglomérat cause un colmatage partiel de la nouvelle porosité, expliquant ainsi la légère diminution de la porosité effective.

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans l'article ci-dessous intitulé « *A multi-analytical approach to the study of uranium-ore agglomerate structure and porosity* »

during heap leaching » et publié dans le journal Hydrometallurgy (Hoummady et al., 2017).

Article: A multi-analytical approach to the study of uranium-ore agglomerate structure and porosity during heap leaching

A multi-analytical approach to the study of uranium-ore agglomerate structure and porosity during heap leaching

Hoummady Emerence¹, Golfier Fabrice¹, Cathelineau Michel¹, Truche Laurent^{1,2}, Durupt Nicolas³, Blanvillain Jean-Jacques³, Neto Jeremy³, Lefevre Eric¹

1: Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab., 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

2: ISTerre, UMR 5275 Université Grenoble Alpes, CNRS, 1381 rue de la Piscine, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 09, France

3: AREVA Mines, SEPA, 2 route de Lavaugrasse, 87250 Bessines-sur-Gartempe, France

Corresponding author:

Emerence Hoummady: emerence.hoummady@univ-lorraine.fr

GeoRessources, Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Bâtiment E, 2 rue du Doyen Marcel Roubault, 54518 Vandoeuvre-les-Nancy, France

Abstract

Agglomeration is commonly used for processing clay-rich ores in order to prevent undesirable effects, especially the risks of plugging or preferential channelling within the heap leaching piles. As the mechanical and chemical stability of the agglomerates is of crucial importance for the behaviour of the pile, a detailed characterization of the structure and porosity of agglomerates seems necessary. In the present study, uranium-bearing clay rich ore was agglomerated and agglomerates were studied before as well as after 10 days of leaching. A multi-analytical approach (by X-ray tomography, SEM, XRD and MIP analyses) was used for the study of the mineralogy, porosity distribution and textures of the agglomerates. X-ray tomography and SEM images showed that agglomerates were the result of coalescence and layering of micro-agglomerates where each one in turn was composed of a nucleus embedded within phyllosilicates and an aluminous silicate matrix. MIP analyses highlighted that unleached agglomerates had a low connected porosity (between 3 and 7%). During the 24 first hours of process, the connected porosity increased by a factor 2 because of the leaching of the aluminous silicate matrix and about 60 % of the uranium was recovered. During the next 9 days, the formation of a secondary aluminous silicate matrix derived from the dissolution of illites resulted in the plugging of mesopores and therefore led to a decrease of porosity and uranium extraction extent.

Key words

Agglomeration, heap leaching, uranium ore, clay, X-ray tomography, mercury intrusion porosimetry

1. Introduction

Heap leaching is a common industrial mining technique consisting of percolating a leaching solution through an ore pile of 4 to 10 meters height to extract copper, nickel or uranium. The process relies on fluid-rock interactions and is driven by several physical and chemical factors such as temperature and reagent flow rate (Bartlett, 1997; Ghorbani et al., 2016; Petersen, 2016). Ore mineralogy and particle size distribution especially influence leaching. Fine particles and clays are indeed often the source of plugging within heaps (Ghorbani et al., 2016). This causes permeability issues and channelling, such that some parts of the heap might not be wetted by the leaching solution. This effect compromises the efficiency and the homogeneity of the leaching process.

To enhance the leaching of low grade ores containing clays and fine particles, nickel, copper and uranium ores are agglomerated (Dhawan et al., 2013; Ghorbani et al., 2016). This process occurs after crushing to change the size distribution by bonding fine particles, using capillary forces, cohesion forces between particles and adhesion forces (e.g. hydrogen bonds, electrostatic and Van der Waals forces). Basically, agglomeration occurs when the sum of the forces tending to disperse the ore are lower than the sum of the attraction forces between fine particles (Pietsch, 2002). This process is claimed to improve the heap permeability and prevent fine particles migration during leaching (Dhawan et al., 2013).

For heap leaching, agglomerates are formed by the adhesion of ore particles mixed water within a rotation drum. Several consecutive steps can be identified during agglomerate formation (Iveson et al., 2001): (i) wetting of particles, (ii) growth of the agglomerates (usually subdivided into the three following steps: nucleation, coalescence of the nuclei and layering of fine particles around the agglomerates), (iii) consolidation and compaction of the agglomerates, and finally, (iv) fragmentation and abrasion. In some cases, a binder can be added to the solid phase prior to wetting or to water to strengthen the agglomerates and

promote agglomeration of fines (Pietsch, 2002). The choice of binder depends on the ore mineralogy and leaching solution. Agglomerates are stacked in the heap for up to 2 weeks before leaching. During that time, bonds between particles are formed (Pietsch, 2002).

However, even with agglomeration, plugging can occur during leaching. This issue, which causes lower leaching efficiency, is related to agglomerate properties. Important efforts have been made to investigate these properties and improve the agglomeration process. As a result, it is now recognized that the operating parameters such as the agglomeration time within the rotation drum, the nature and the rate of the binder and the liquid/solid ratio during agglomeration influence agglomerate morphology and size distribution (Bouffard, 2008; Lewandowski and Kawatra, 2009; Nosrati et al., 2013, 2012a; Velarde, 2005; Vethosodsakda et al., 2013). The agglomeration time must be long enough to produce big agglomerates (Nosrati et al., 2012a; Pietsch, 2002). According to Bouffard (2008), the agglomeration time should exceed 2 minutes. The choice of the binder is also important: a good binder must have both the adequate physico-chemical properties to improve agglomerate strength and leaching efficiency, and a low cost. In the case of acid leaching, sulfuric acid as a binder is commonly used as it initiates dissolution of copper, nickel or uranium minerals before the start of heap leaching. Other binders have been tested such as stucco or polyacrylamides (Kodali et al., 2011; Lewandowski and Kawatra, 2009) but they are rarely used at the industrial scale due to their cost. Finally, the impact of moisture content within agglomerates has also been investigated. This parameter influences capillary forces within the agglomerates, for optimal performances, agglomerates should contain an optimal water content. An increase of agglomerates water content especially increases agglomerate size (Vethosodsakda et al., 2013).

Agglomerate morphology may influence heap leaching efficiency. Numerous tests, such as soaking, permeability, size distribution, conductivity, and strength, have been

performed to control agglomerate morphology (Bouffard, 2005; Dhawan et al., 2013; McFarlane et al., 2011; Pietsch, 2002; Lewandowski and Kawatra, 2009). According to these tests, ideal agglomerates should be sufficiently strong to remain porous under the weight of the heap (Lian X. Liu et al., 2012). McClelland (1988) concluded that if agglomerates don't disintegrate after 24 hours of soaking in water or acid, they should be strong enough to remain intact during clay swelling. Similar soaking tests were also used to quantify fine particles migration (Lewandowski and Kawatra, 2009).

Apart from Kodali et al. (2011) studies, few have focused on the evolution of the agglomerate structure in batch leaching. In addition, petrophysical properties of agglomerates, such as porosity, were insufficiently investigated and the link between microstructure and the properties of an agglomerate is not clearly identified at this point, with the exception of the recent studies by Quaiocoe et al (2013) and Nosrati et al. (2013, 2012b) . These authors have analysed internal microstructure and porosity of dried nickel lateritic ore agglomerates with X-ray tomography and SEM analyses. They highlighted that agglomerates appeared to have heterogeneous structures and to be composed of sub agglomerates, due to their mechanisms of formation. They also showed that the majority of the agglomerate porosity was located between these sub agglomerates. In addition, when agglomerates dried, their porosity, permeability and compressive strength increased, due to the evaporation of the binder within the agglomerates and crystallization of leached species.

When reviewing the work produced so far, however, all the previous studies on microstructure focused only on nickel laterite or copper-ore agglomerates. To the best of our knowledge, no publication has previously examined the specific behaviour of uranium-ore agglomerates in spite of their mineralogical and chemical differences with nickel laterite or copper ores. Few studies have investigated the evolution of agglomerate structure during leaching. Thus, our work aims at analysing uranium-ore agglomerates and beginning to shed

light on the agglomerate microstructure and its related properties. For this purpose, a multi-analytical approach (e.g. X-ray Computed Tomography (CT), SEM analyses, mercury intrusion porosimetry (MIP) and X-ray diffraction (XRD)) has been adopted. Since MIP and X-ray CT reveal information about the pore distribution and connectivity and microscopy analysis gives an insight on pore geometry and mineralogy, a combination of these techniques was ideal for obtaining a complete picture of agglomerate structure. The influence of sulfuric acid as a binder on agglomerate architecture and porosity has also been studied.

2. Materials and methods

2.1. Ore, agglomeration and leaching processes

Agglomerates were produced from clay sandstone containing about 900 ppm of uranium and more than 10% clays, mainly kaolinites, illites, mixed layered illite-smectite phases and chlorites, provided by AREVA from Somaïr, Niger. It also contains a few carbonates (mainly calcite) and no gypsum. Most of the uranium was hosted by clay minerals, especially chlorites. The high clay content of this ore rendered it a good material for agglomeration.

The ore was agglomerated with water and sulfuric acid, at a ratio of 25 kilogram of acid per 1000 kilogram of ore, at a liquid/solid ratio of 0.08 kg/kg, within a cement mixer at a speed of 32 rpm. Half of the water was mixed with dry ore. Sulfuric acid was mixed with the rest of the water was added into the mixer and left to agglomerate for 3 minutes. These conditions are considered as standard agglomeration conditions and the resulting material is hereafter referred to as acid-bound agglomerates. A second batch of agglomerates (water-bound agglomerates) was made without sulfuric acid.

A particle size analysis of the raw ore was conducted, highlighting particles ranging from less than 80 μm to 10 mm. In addition, image analysis using ImageJ software was conducted on agglomerates ranging from 1 to 40 mm to determine diameters of the

agglomerates. The majority of agglomerates had a diameter larger than 3 mm, which confirmed that fine particles have been gathered into bigger ones.

A representative batch of 10-mm-diameter agglomerates was leached in a column over 10 days with 10 g/L sulfuric acid solution and a flowrate of 7.2 mL/h (i.e. 5.7 L/m²/h, which is a typical irrigation rate for heap leaching according to Petersen,2016). The leached solution was sampled daily and analysed by ICP OES. The extent of extraction of each element was calculated as moles contained in the leach solution to the total moles within the ore. For purposes of comparison, the analyzed elements were classed into three groups, according to their leaching behavior.

At the end of leaching, agglomerates rested in the open air for 1 hour. Three other columns were leached in parallel, for 2, 5 and 7 days respectively.

2.2. Agglomerate analysis

A multi-analysis approach was used to study agglomerate structure and porosity before and after leaching. These analyses were done on both unleached and 10 days leached agglomerates.

3 Wet agglomerates of each batch of agglomerates were firstly analysed by X-ray tomography with a *Nanotom Phoenix* tomograph. This technique enabled imaging of the internal structure of the agglomerates in a non-destructive manner. Results were then processed using Avizo and VGStudio Max software to investigate changes in pore connectivity. To visualise the agglomerate structure, scanning electron microscope (*Hitachi S-4800*) (SEM) and micro energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis were also performed on 5 freeze-dried agglomerates of each batch. Freeze-drying removed water without disrupting agglomerate structure, as shown by Pret (2003). Agglomerates used for SEM polished sections were impregnated with poly methyl methacrylate (PMMA) resin,

following the protocol of Sammaljärvi et al. (2012). XRD analysis of fines inferior to 80 μm after agglomeration and crushing was performed to better understand mineralogical changes induced by the agglomeration solution.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) measurements on freeze-dried agglomerates were done with a *Micromeretics Autopore IV* (60 000 psi) porosimeter. This method consists of injecting mercury under vacuum into the agglomerate pore network. The pressure of injection can be related to the pore size by the Laplace law whilst the volume injected indicates the porosity. A two-step mercury injection process was conducted. The first one determined the connected porosity of an agglomerate. The second one evaluated the percentage of connected pores contributing to the flow (effective porosity). For each batch of agglomerate, results curves were generated by the average of measurement of 3 to 8 agglomerates.

3. Results and discussion

3.1. Agglomerates prior to leaching

3.1.1. Structural analysis

Three sizes of acid-bound agglomerates of 5, 10 and 20 mm diameter and one size of water-bound agglomerates (10 mm) were X-rayed. All samples show many small, egg-shaped, structures as displayed in Figure 1. These structures may have derived from the different stages of agglomerate growth, as described by Nosrati et al. (2012b) on nickel lateritic ore agglomerates. Moreover, the difference of porosity (appearing in black in Figure 1) between the middle and the edge of some agglomerates indicates the presence of a more porous structure, which appears to be a fragment of sandstone. However, such a structure is not common to all the studied samples, therefore highlighting a structural diversity between the agglomerates.

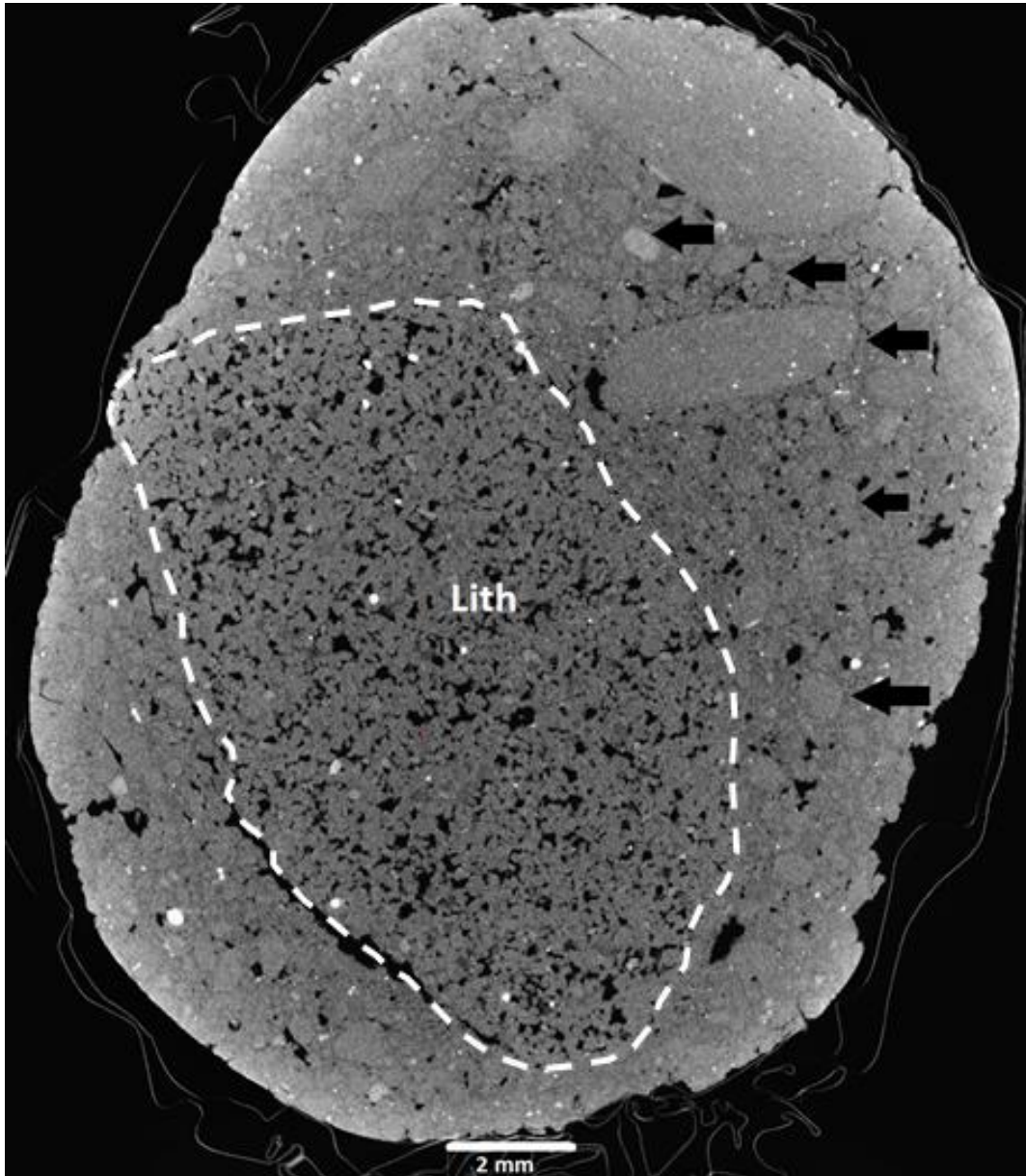


Figure 1: X-ray tomography analysis of an acid bound agglomerate (diameter of 20 mm) before leaching.

Notes: The black arrows indicate some egg-shaped structures within the agglomerate. Porosity is represented in black. White dotted lines show a fragment of sandstone (Lith) which is more porous than the edge of the agglomerate.

SEM analysis showed that the 10 mm acid-bound agglomerates contained minerals such as quartz, feldspars, pyrite, muscovite, illites and kaolinite, but few chlorites and uranium minerals. Structures composed of muscovites and kaolinites and coating bigger particles containing quartz, feldspars or even lithoclasts, were identified, forming micro-agglomerates which are related to the egg-shaped structures imaged by X-ray tomography

(Figure 2a). An aluminous silicate matrix binding phyllosilicates to the micro-agglomerate nuclei was also observed. This phase contained sulphur as sulphates and in most cases, iron or magnesium. A few occurrences of uranium were detected within this silicate aluminous matrix. Small gypsum crystals were also found around some micro-agglomerates in the acid-bound agglomerates. Kaolinite and muscovite coated two adjacent micro-agglomerates (Figure 2b and 2c), as they bonded together and acted as a bigger nucleus around which phyllosilicates minerals and aluminous silicate matrix could layer to form bigger micro-agglomerates.

Similar egg-shaped structures were observed in the 10-mm water-bound agglomerates. No aluminous silicate matrix phase or gypsum minerals were found. These agglomerates contained chlorites and uranium minerals, such as coffinite or U-Ti oxides, in addition to the other minerals also found in acid-bound agglomerates. This comparison suggests that the aluminous silicate matrix of acid-bound agglomerates resulted from the degradation of clay minerals such as chlorites and uranium minerals by sulfuric acid added during agglomeration. Sulfuric acid likely induced the dissolution of carbonates (e.g. calcite). Thus, the released calcium subsequently precipitated with the sulphate ions from sulfuric acid, forming gypsum crystals within acid-bound agglomerates.

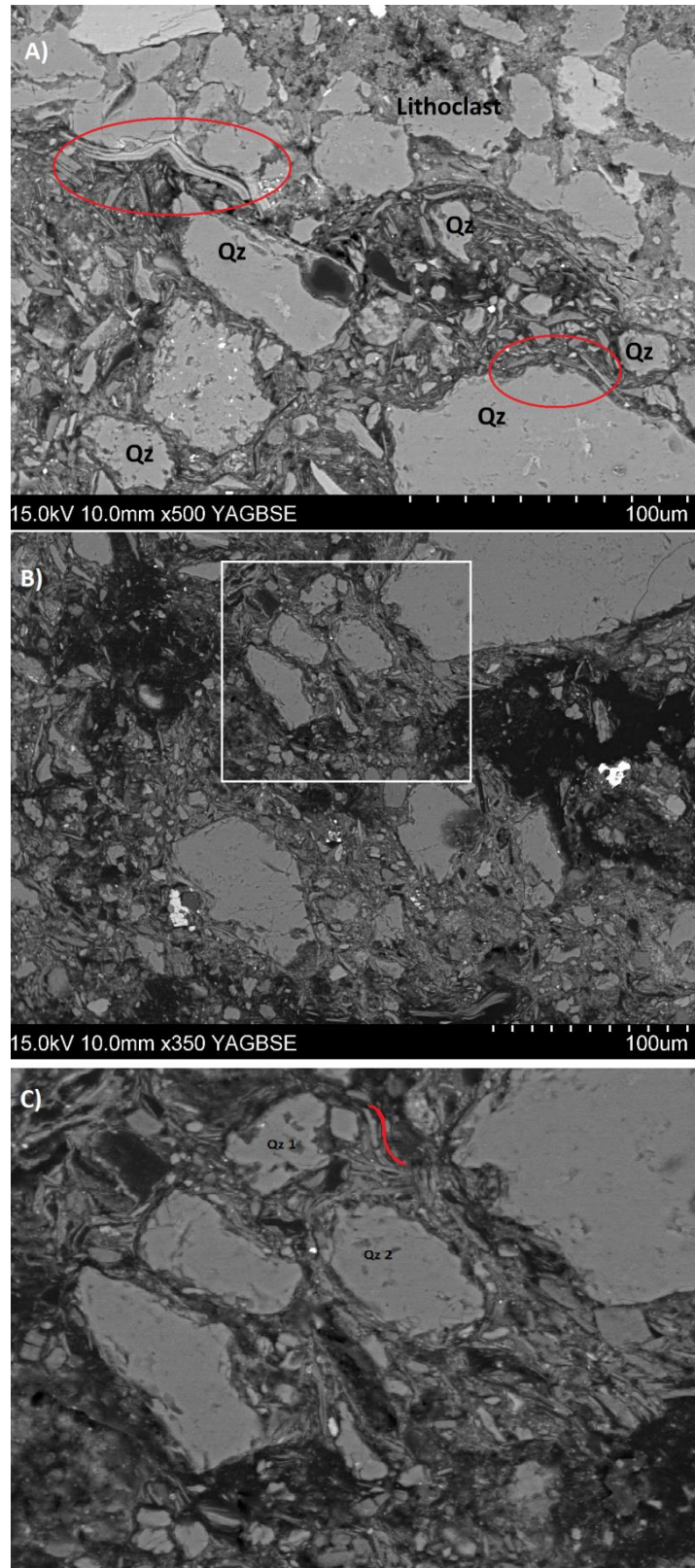


Figure 2: SEM analyses of an acid-bound agglomerate before leaching. A) and B) Phyllosilicates layering bigger particles to form micro-agglomerates. C) Two coalesced micro-agglomerates surrounded by illite layers.

Notes: The white square indicates the location of picture 4C. The red curve shows the illite layers.

3.1.2. Mineralogical analyses

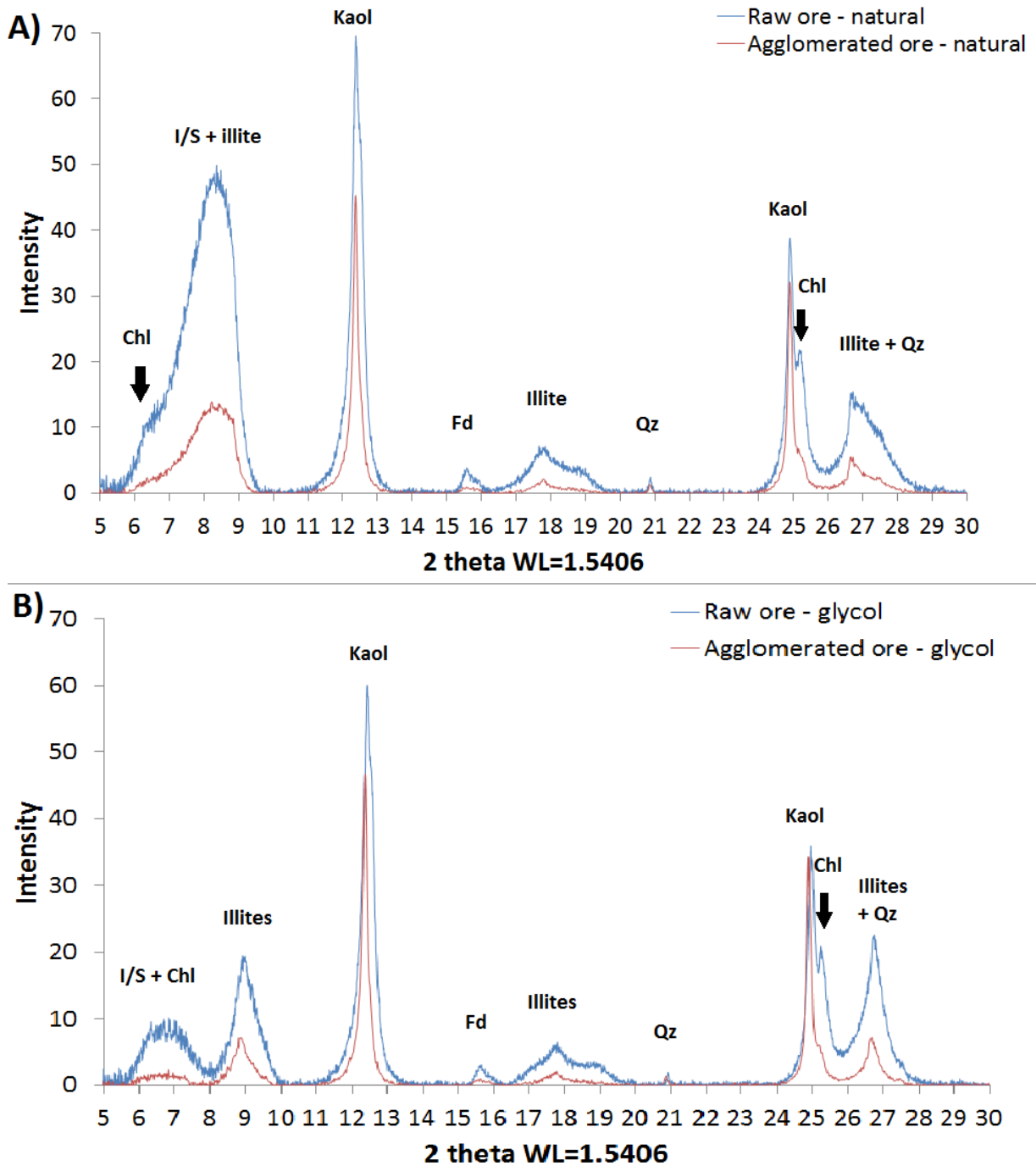


Figure 3: XRD air-dried patterns (A) and glycol-saturated patterns (B) obtained on fine fractions (< 2 μ m) from raw ore (blue) and agglomerated ore (red).

Notes: Black arrows indicate the disappearance of chlorite peak in the agglomerates. Mixed layered illites-smectites phases were also partially degraded in the agglomerates. Kaol : Kaolinite, Fd: Feldspar, Qz; Quartz, Chl: Chlorite, I/S: Mixed layered illites-smectites phases

XRD analysis of fine fractions (smaller than 2 μ m) from both un-leached acid-bound agglomerates and raw ore, illustrated in Figure 3a, demonstrates disappearance of chlorite in

acid-bound agglomerates. Figure 3b also showed mixed layered illite-smectite phases disappearance and partial dissolution of illites and mixed layered illite-smectite phases in agglomerates. This confirms the hypothesis of chlorite degradation by sulfuric acid added during the agglomeration process. This reaction is probably the cause of the formation of the aluminous silicate matrix.

3.1.3. Mercury intrusion porosimetry

Figure 4 and Table 1, showed that, for acid-bound agglomerates:

- the effective porosity decreases with increasing acid-bound agglomerate size,
- the effective porosity value is quite low, between 2 and 7%, depending of the size of the agglomerates, compared to a connected porosity of about 18%. These results might seem surprising, especially for ore destined to heap leach process. Nevertheless, such a pore size distribution (Figure 4) can be related to that of materials with a cluster-like texture described by Pellerin (1980), i.e. materials containing clusters of high porosity trapped within a low porosity gangue. This is also physically consistent with the structure of micro-agglomerates previously shown.
- the non-effective pores have a radius from 0.01 and 5 μm (i.e. mesopores).

Table 1: Porosity of acid-bound agglomerates as obtained by mercury porosimetry

Diameter of the agglomerates (mm)	Connected porosity (%)	Effective porosity (%)
5 mm	19%	7%
10 mm	18%	3%
20 mm	17%	2%

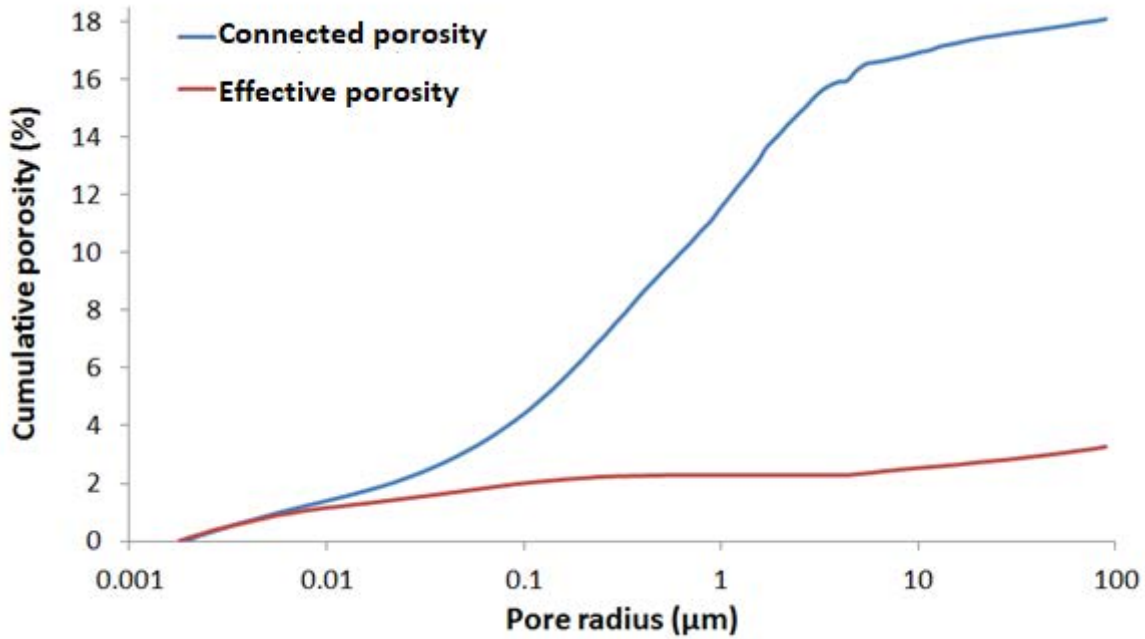


Figure 4: Cumulative connected and effective porosity of 10-mm-diameter non-leached acid-bound agglomerates.

Such low effective porosity for acid-bound agglomerates could be problematic for leaching, as good quality agglomerates are defined as strong and porous at the same time.

Porosity analysis of 10mm water-bound agglomerates reveals a similar porosity distribution as acid-bound agglomerates (Figure 5), but having around 6% effective porosity and non-effective pore radius range from 0.2 and 4 μm). The presence of the aluminous silicate matrix in the acid-bound agglomerates could have plugged pores of 0.01 to 0.2 μm , thus explaining the lower effective porosity of acid-bound agglomerates.

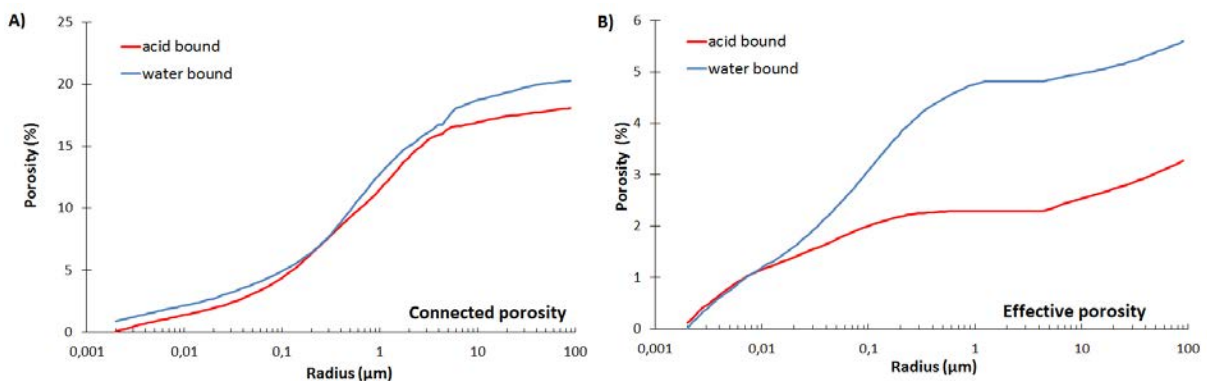


Figure 5: Comparison of cumulative connected porosity (A) and effective porosity (B) distribution between acid bound agglomerates (in red) and water bound agglomerates (in blue). Note: Before leaching, water bound agglomerates are more porous than acid bound agglomerates.

All together, these analyses improved our understanding of uranium ore agglomerates structure and formation. They demonstrate that agglomerates are heterogeneous structures composed by the coalescence and layering of egg-shaped structures composed of a nucleus (quartz, feldspar, lithoclast or other micro-agglomerate) embedded by clay layers. Such structure is consistent with the growth mechanisms proposed by Iveson et al. (2001). Acid-bound agglomerates also contain an aluminous silicate matrix embedding micro agglomerates. Its composition and sulphur concentration indicate that this matrix was derived mainly from the dissolution of chlorites and uranium minerals (which are associated to these phyllosilicates). This finding is supported by the fact that water-bound agglomerates which exhibited a similar micro structure but lacking this aluminous silicate matrix and containing chlorites and uranium minerals still intact.

3.2. Agglomerates after acid leaching

3.2.1. Structural analysis

Acid-bound and water-bound leached for 10 days had a more noticeable micro-agglomerate structure (Figure 6). SEM analyses have confirmed these observations. It is particularly striking that the aluminous silicate matrix within the acid-bound agglomerates was leached early in the process, leading to the formation of new connected pores, as illustrated in Figure 7a. This increase of porosity is in agreement with the micro-agglomerates structure.

In addition, a new secondary aluminous silicate matrix containing partially-dissolved minerals was also observed within the acid-bound agglomerates (Figure 7b). This second matrix, initially absent, is located within the gangue between the micro-agglomerates, around small fissures and its proportion increased over time.

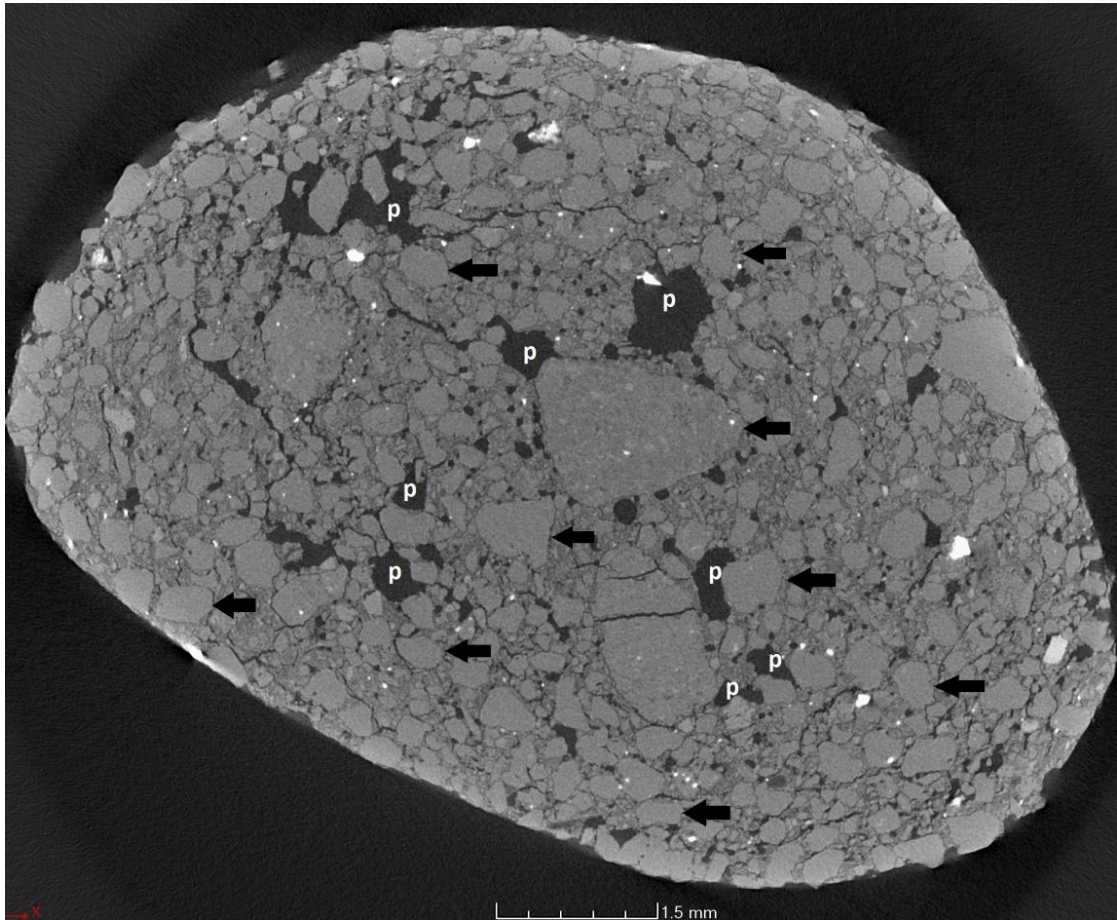


Figure 6: 10-days leached acid-bound agglomerate analysed by X-ray tomography.

Note: Micro agglomerates (evidenced by the black arrows) are more noticeable after 10 days of leaching. Big pores are denoted as p.

A similar, new, aluminous silicate matrix was also observed in the 10-days leached water-bound agglomerates. However, unlike acid-bound agglomerates, two distinct areas could be identified, as shown in Figure 8: the first contained an aluminous silicate matrix similar to the one founded in acid-bound agglomerates, located at the edge of agglomerates, and the second displayed non altered minerals having the same structure as that of non-leached water-bound agglomerates. This confirms the hypothesis of an aluminous silicate matrix formed by the reaction with sulfuric acid.

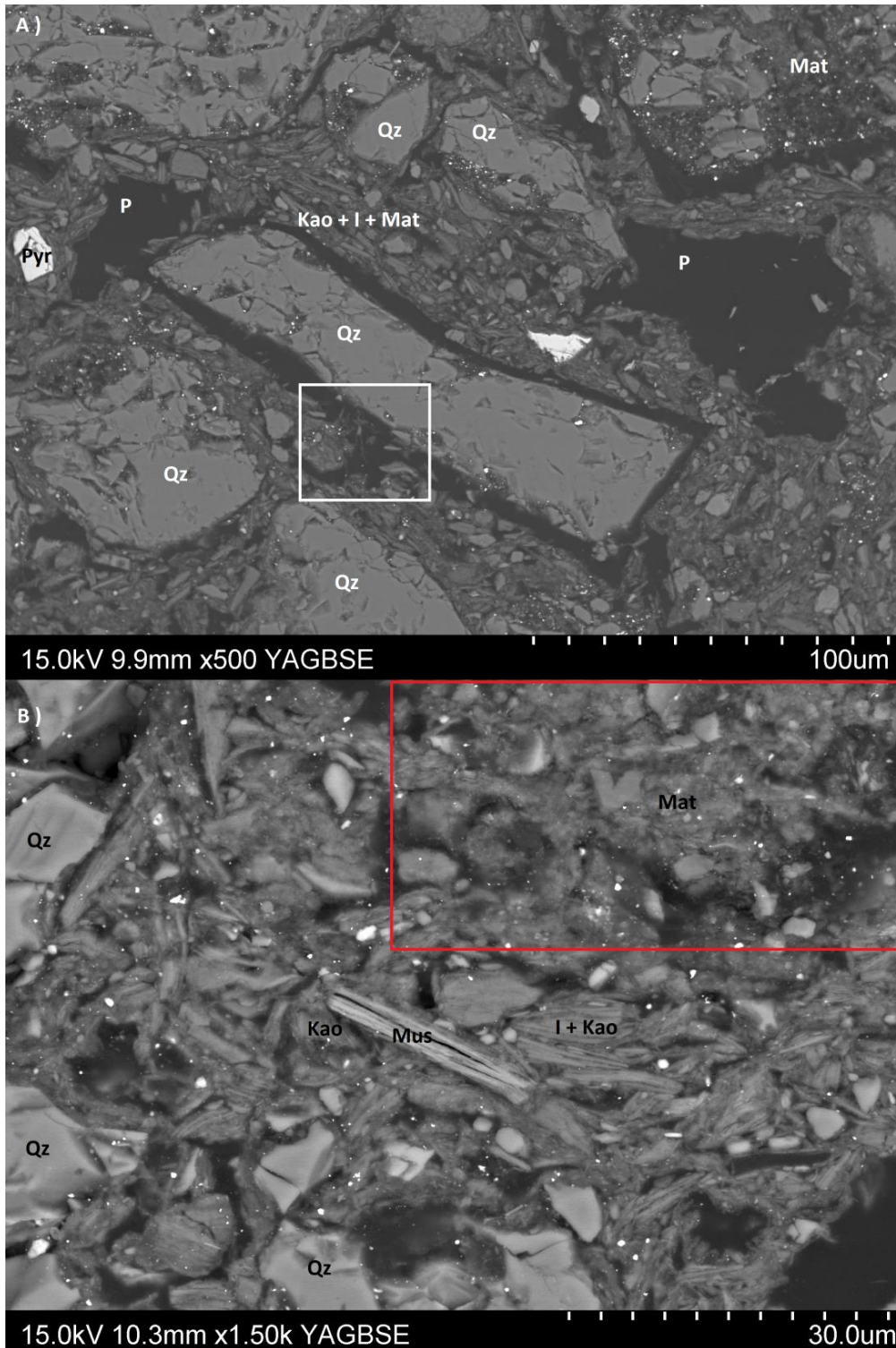


Figure 7: A) SEM analysis of 10-days leached acid-bound agglomerates. B) Secondary aluminous silicate matrix phase (Mat) located near unaltered phyllosilicates as muscovites (Mus), illites (I) and kaolinites (Kao).

Notes: the white square in A) highlights the presence of wrenching structures. The red square in B) highlights the secondary aluminous silicate matrix.

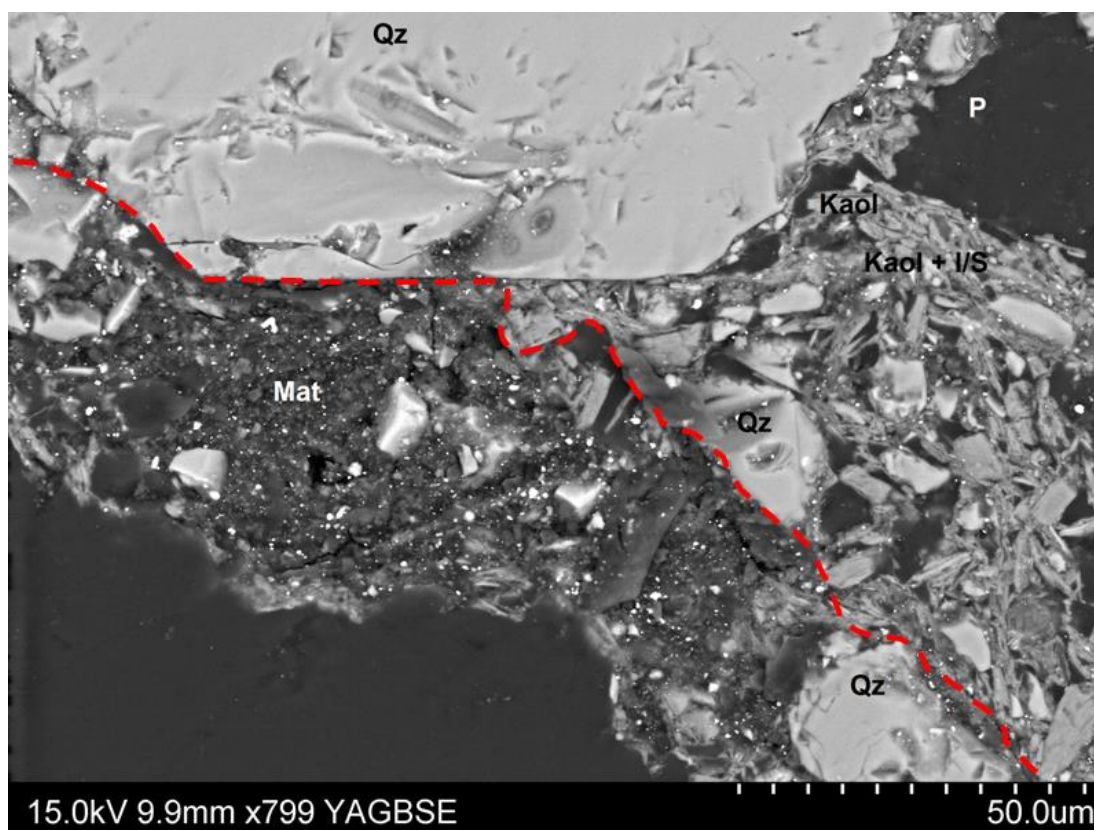


Figure 8: Edge of a 10-days leached water-bound agglomerate.

Notes: The red dotted line shows the limit between the area reached by the leaching solution, containing the aluminous silicate matrix phase and the non-altered area of the agglomerate. Legend: Mat: Al-Si phase, Qz: quartz, Kaol: kaolinite, I/S: mixed layered illite-smectite phases, P: porosity.

3.2.2. Influence of leaching on agglomerate porosity

3.2.2.1. Acid-bound agglomerates

Considering the structural change of acid-bound agglomerates due to leaching, an increase of porosity was expected. MIP analyses on agglomerates leached for 2, 5, 7 and 10 days confirmed this hypothesis (Table 2). In general, the connected and effective porosity increased, compared to non-leached agglomerates. The increase of 6 % is due to the change of the connected pore size distribution during leaching: a notable increase of the number of meso pores (and the creation of new ones) accompanied by a decrease of the number of effective micro pores (Figure 9) can be observed. Figure 9 shows indeed the appearance of a new class of small pores with radius ranging from 0.1 μm to 1 μm during leaching. This observation can be related to the leaching of the primary aluminous silicate matrix (Figure 7a)

Table 2: Evolution of acid-bound agglomerates porosity during leaching

Leaching time (day)	Connected porosity (%)	Effective porosity (%)	Trapped porosity (%)
0	18	3	15
2	23	10	14
5	23	9	14
7	25	9	16
10	24	8	16

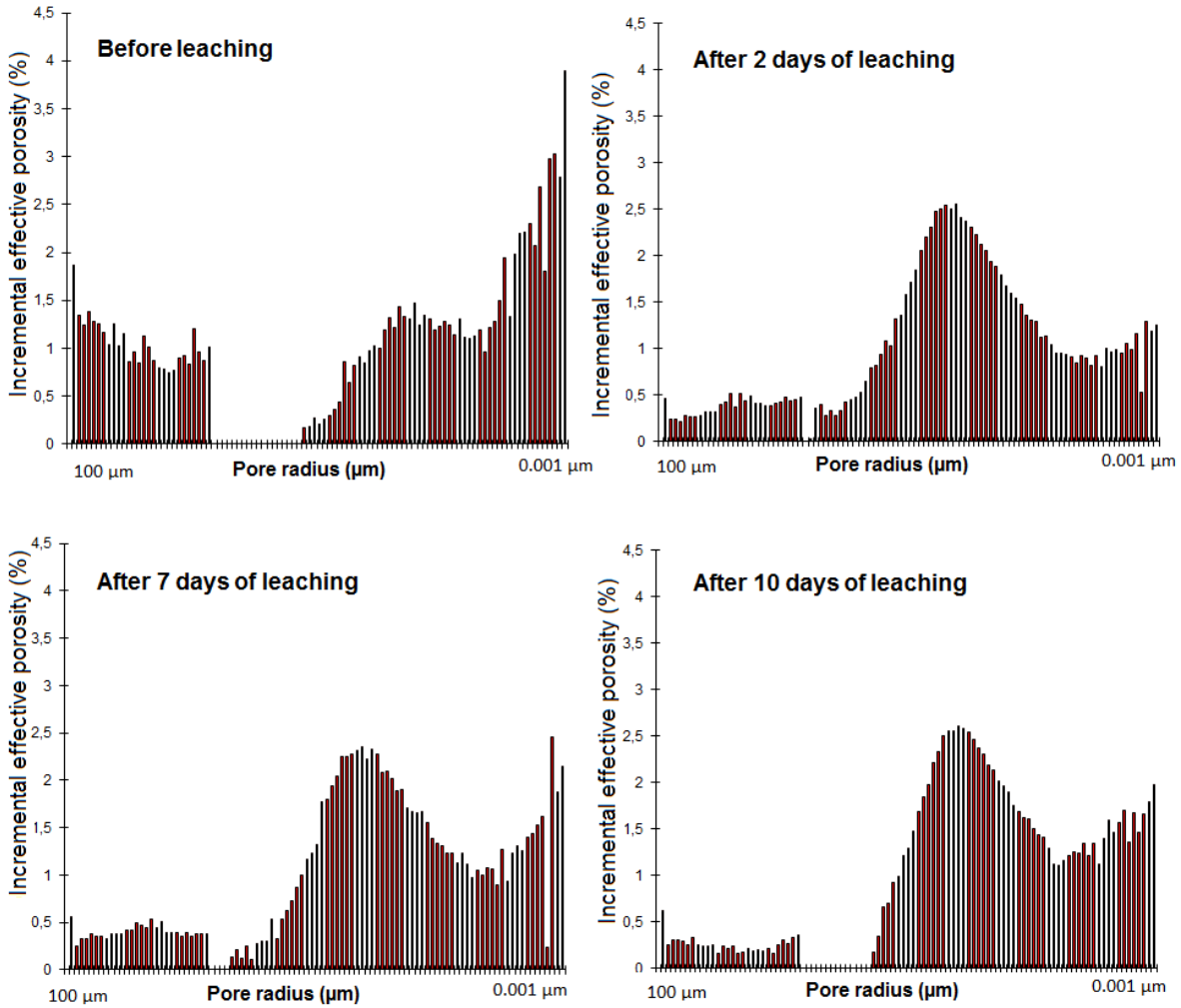


Figure 9: Evolution of incremental effective porosity distribution during time.

Results in Table 2 show two stages of leaching: during the first 2 days of leaching, the effective porosity increased through the creation of newly connected pores. Afterwards the effective porosity decreased slightly in favour of trapped pores, which could be ascribed to the plugging of pores by the secondary matrix formed towards the end of the leaching test. This is

consistent with the leaching of the first aluminous silicate matrix and then formation of a secondary one by illites dissolution.

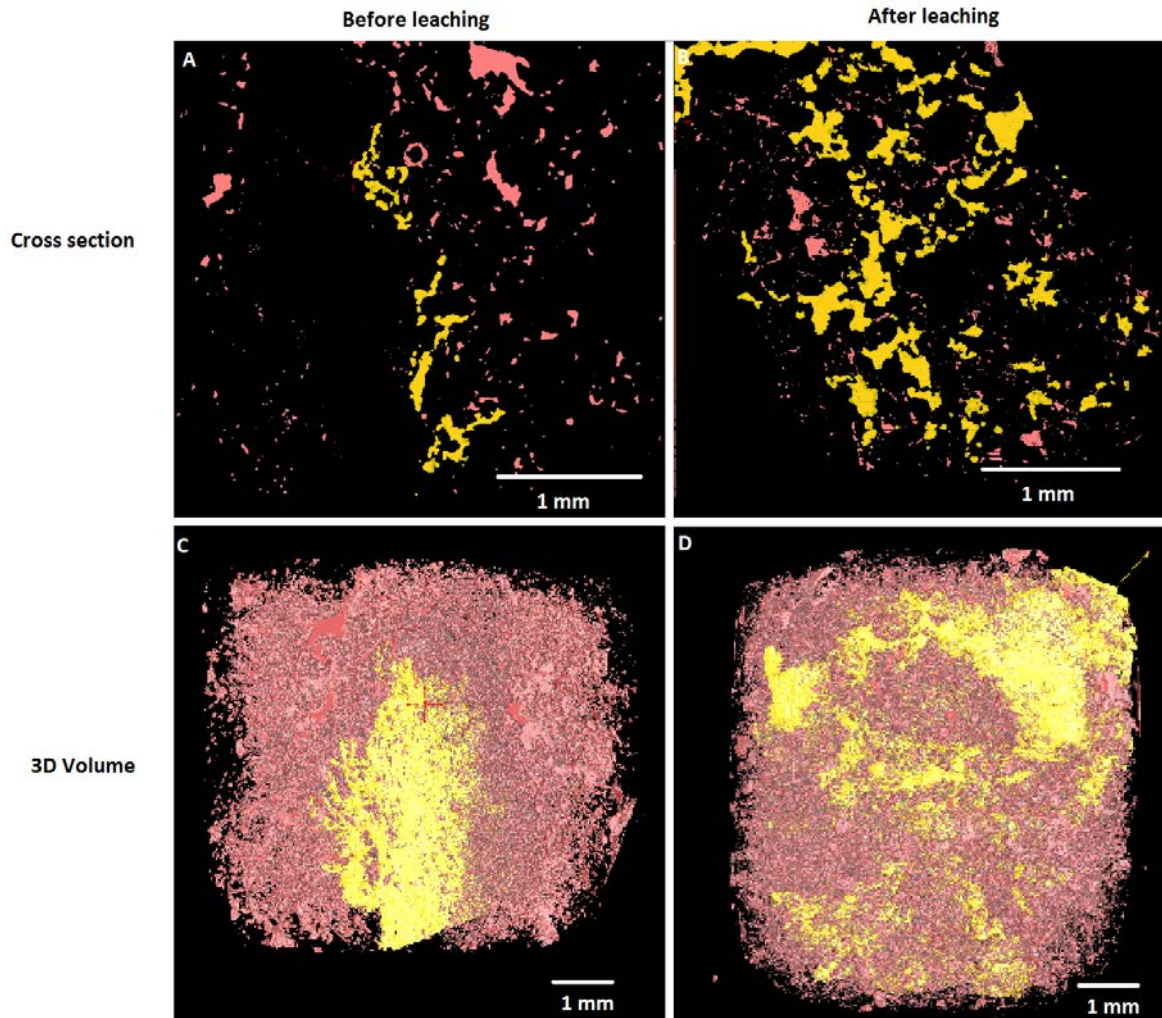


Figure 10: Pore network within an agglomerate before (A and C) and after 10 days of leaching (B and D).

Notes: Pores in red correspond to the total porosity and pores in yellow correspond to connected pores. Connected porosity clearly increases during leaching.

X-ray tomography confirmed that 10-days leached agglomerates were more porous than non-leached agglomerates (Figure 10). The maximum length of connected pores increased during leaching from about 4 mm to 8 mm. However, the number of pores larger than 1 mm tended to be the same. These results could be related to presence of the aluminous silicate phases: as it is assumed that these phases move during leaching through the agglomerates due to acid solution flow, it follows that they would preferentially clog the larger pores which are more conductive to flow. This is also consistent with the previous

analyses. Unfortunately, the appearance of the new connected pores detected by MIP was not imaged with the CT scanner, as the resolution of the tomography analysis (5 μ m) is higher than the radius of the newly formed pores (0.1 to 1 μ m).

3.2.2.2. Water-bound agglomerates

After 10 days of leaching, water-bound agglomerates had a small porosity increase: 20 to 22% connected porosity and 5 to 7% effective porosity. The pore size distribution analysis presented in Figure 11 revealed that this build-up could be attributed to an increase in the number of meso pores (of radius 0.02 μ m to 0.3 μ m) by the formation of new pores through the sulfuric acid dissolution of chlorites. Note also the decrease in the number of effective macropores after leaching as already observed for the acid-bound agglomerates.

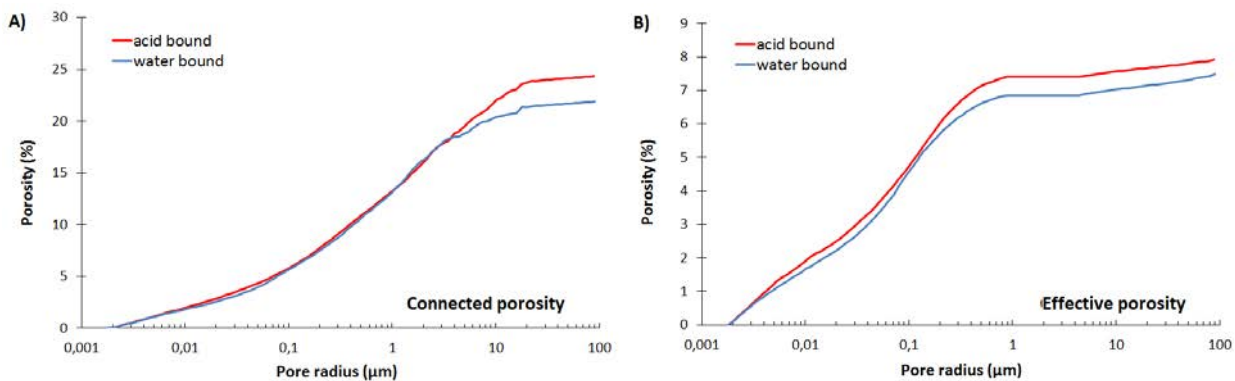


Figure 11: Comparison of cumulative connected (A) and effective (B) porosity between acid- and water-bound agglomerates after 10 days of leaching.

After 10 days of leaching, both effective and connected porosity of acid-bound agglomerates were higher than water-bound agglomerates (Figure 11). This also showed that leached acid-bound agglomerates have more connected macro pores than water-bound agglomerates. This result suggests that acid-bound agglomerates had developed a higher permeability after 10 days of leaching. Therefore, leaching solution is expected to penetrate deeper into acid-bound agglomerates leading to more uniform dissolution of the core opposed to water-bound agglomerates in which a leaching front was evidenced by SEM analyses, as

illustrated in Figure 8. These observations are consistent with the two steps mechanisms highlighted on 10-days leached acid-bound agglomerates.

3.3. Leach solution analyses

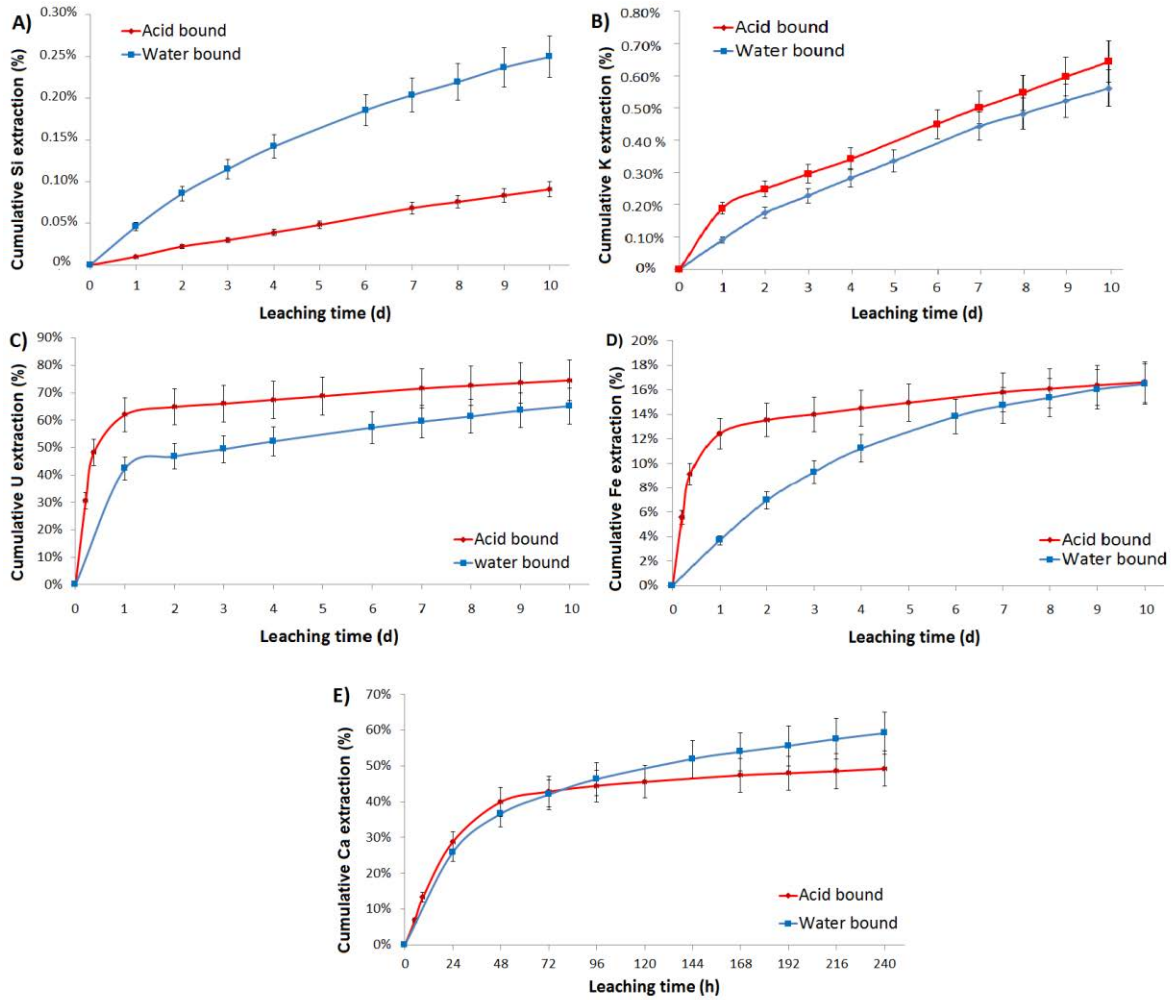


Figure 12: Leaching extraction in Si (A), K (B), U (C), Fe (D) and Ca (E) for acid bound and water bound agglomerates as a function of time.

Note: Al, Mg and Na displayed similar leaching extraction to U and Fe.

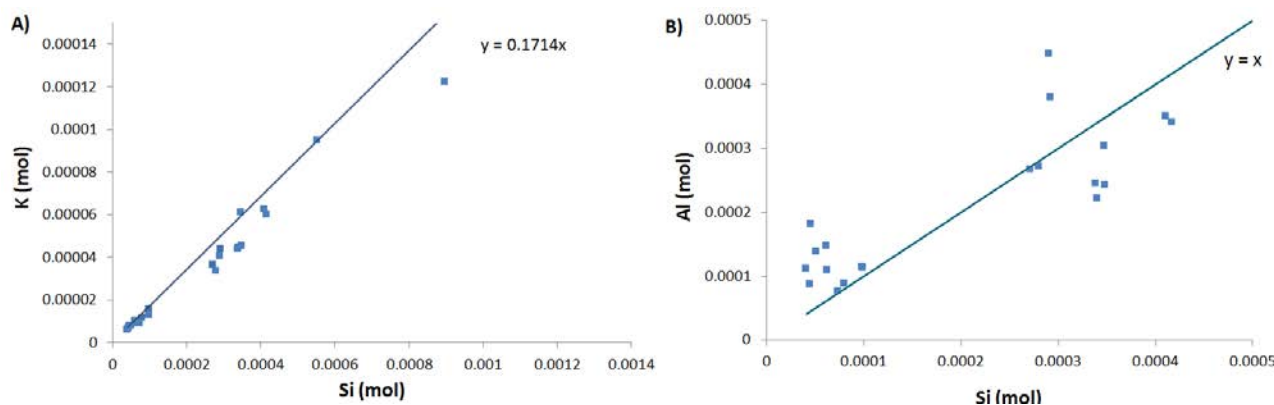


Figure 13: Diagrams of various molar concentrations in the solution phase, obtained after a 24h period, of A) Si vs K and B) Si vs Al.

Note: The slope in A) represents $K:Si = 0.6/3.5 = 0.17$ (illites K/Si ratio). The line in B) represents $Si:Al = 1$ (muscovites, illites and kaolinites Si/Al ratios)

3.3.1. Potassium and silicon

Potassium and silicon present quasi linear extraction extents with time. The slight extractions of Si and K, illustrated in Figure 12a and 12b, from acid-bound and water-bound agglomerates were similar, showing that agglomeration conditions had little effect. Figure 13a showed that in any time, the K/Si molar ratio in solution was 0.17, corresponding to the composition of illites.

3.3.2. Uranium, aluminium, iron, magnesium and sodium

Aluminum, iron, magnesium, sodium and uranium showed similar dissolution pattern. In the case of acid-bound agglomerates, dissolution was fast during the first 24 hours but slowed down afterwards, due to the prior dissolution of chlorites and uranium minerals during agglomeration. The first stage of leaching could correspond to the leaching of the first aluminous silicate matrix, formed by chlorite and uranium minerals dissolution, whereas the second coincides with the formation of the second aluminous silicate matrix identified by SEM analysis. This is also consistent with the leaching kinetics results on water-bound agglomerates where this first phase is absent. However, after this first stage, leaching kinetics from water bound agglomerates become higher than that of acid-bound agglomerates. This

results in the extractions from the two types of agglomerates being quite similar after 10 days of leaching, as illustrated in Figure 12c and d.

In order to understand the minerals involved in the formation of the second aluminous silicate matrix phase, the molar ratios in which Al and Si reported to the solution were analysed, as per Figure 13b. It transpired that after 24 hours of leaching, the results yields a linear trend with slope of unity, indicating that the dissolved minerals giving rise to the formation of the second aluminous silicate matrix must have been $Al/Si = 1$ minerals such as kaolinite, muscovite or illite. Considering that the K/Si ratio is closely approximating that of illites, we infer that the second aluminous silicate matrix is derived mainly from illite degradation.

After leaching, about 75% of the uranium was leached. However, more than 60% was recovered during the first 24 hours of leaching, suggesting that most of the uranium was contained within the first aluminous silicate matrix phase. This result is consistent with the absence of noticeable uranium minerals in SEM analyses and the hypothesis of coffinite and chlorite dissolution during agglomeration.

3.3.3. Calcium

Calcium is present in small quantities in the raw ore (about 0.29 % of CaO) and this element is mostly hosted in carbonates (mainly calcite and a bit of dolomite). After 10 days of leaching, about 50 to 60 % of the calcium (i.e. about 0.29% of ore) was leached, for both acid-bound and water-bound agglomerates. Figure 12e shows that calcium initial extraction kinetics was fast during the first 48 hours, independently of the type of agglomerates. Thereafter, the reaction rate decreased drastically. The presence of sulfuric acid during agglomeration had no influence on extraction rates. We infer that calcium was not initially dissolved in a matrix phase as previously discussed. Nevertheless, considering the high calcite solubility at $pH = 1$, the mineral is degraded early in presence of acid.

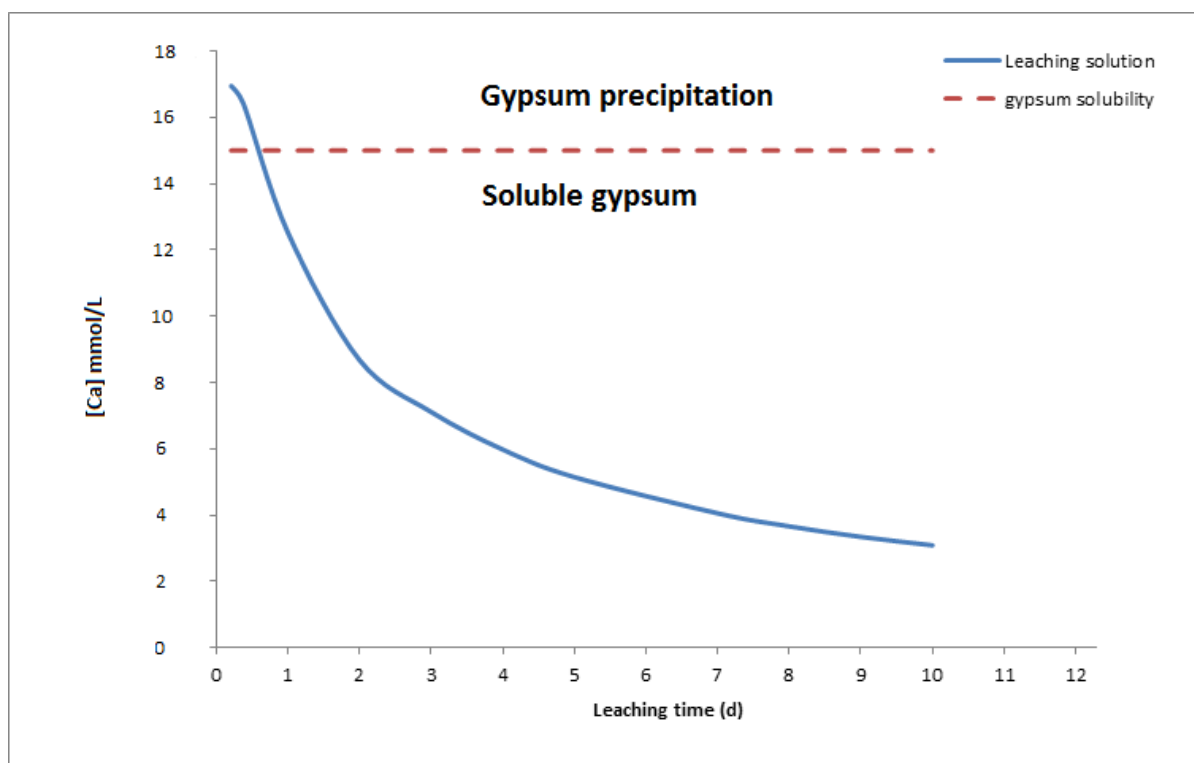


Figure 14: Evolution of calcium rate within leaching solution of acid-bound agglomerates.

Notes: The dotted lines shows gypsum solubility at pH =1 and a constant concentration of sulfate. During the first 24 hours of leaching, the system is supersaturated, allowing gypsum precipitation within agglomerates. After 24 hours, the system is under-saturated, causing gypsum dissolution.

Phreeqc (V 3.1.4) (Parkhurst and Appelo, 2013) modelling has shown that, in the pH range of 1 and 3, calcite leaching is rapid. Due to calcium release at more than 15 mmol/L of Ca^{2+} and the presence of sulfates ions, the system became supersaturated in calcium sulfate, leading to gypsum precipitation (Figure 14), as detected by the SEM in acid-bound agglomerates before leaching. However, due to the low calcium concentration in the ore, gypsum barely modified the agglomerate structure. Such structure is consistent with the results obtained by Nosrati et al. (2013, 2012b) on nickel lateritic agglomerates. Moreover their SEM analyses also show the presence of a phase binding particles together containing S, Na, Al, Ca, Mg and Si. In some places, this phase crystallises as gypsum or Na – Mg sulphates (Nosrati et al., 2012b). This phase could be related to the aluminous silicate matrix phase analysed during our study. The chemical differences in their composition could be due to differences between the ores (nickel lateritic ore and clay sandstone uranium ore).

After 24 hours of leaching, calcium dissolution slowed down which led to gypsum dissolution. The calcium continued to dissolve after the 48 first hours of leaching likely due to other minerals dissolving. Ca/Mg ratios in solution approached unity after 96 hours, independent of the type of agglomerate, perhaps indicative of dissolution of dolomite.

4. Conclusions

The present paper focused on the main mechanisms involved during agglomeration and leaching of uranium-ore agglomerates. Different analytical methods examined the physical properties of uranium-ore agglomerates with special attention to their microstructure and their change during leaching. Agglomerates were found to be an assemblage, by coalescence or layering, of micro agglomerates, which were made of a nucleus (a lithoclast, a mineral or a smaller micro agglomerate) coated by phyllosilicates, such as muscovite, kaolinite or illites, and a primary aluminous silicate matrix. This matrix was formed during agglomeration and was the result of the degradation of chlorites and uranium minerals, such as coffinite. Small amounts of gypsum were precipitated after the dissolution of calcite.

Agglomerate growth mechanisms explained the low porosity of acid-bound agglomerates. Given that the primary matrix was located around micro agglomerates, it occupied the meso pores, resulting in low-effective porosity for un-leached acid-bound agglomerates. In the case of water-bound agglomerates, the effective porosity value was higher, due to the absence of this primary matrix.

There were two distinct leaching for acid-bound agglomerates:

- For 48 hours, the aluminous silicate matrix formed during agglomeration was dissolved and the new effective pores were formed. About 60% of uranium was leached, faster in acid-bound agglomerates than water-bound.
- The second stage involved the formation of a secondary aluminous silicate matrix created by elements released from the dissolution of the remaining

illites by the leaching solution. The new effective pores formed previously were plugged and agglomerate structure was gradually degraded.

These results provide a reference for future comparison with other uranium-ore agglomerates to study the influence of various agglomeration parameters (as L/S ratio or binder nature) or leaching parameters (as agglomerate size, leaching solution flow, or its sulfuric acid content) on agglomerate structure or leaching response. Moreover, an understanding of agglomerate evolution during leaching provides a good basis for understanding more about the processes involved during heap leaching and can also assist in improving leaching efficiency at heap scale. For instance, the use of acid as a binder during agglomeration allowed pre-dissolution of uranium minerals. Following further column leaching tests we expect to be able to apply the present results at commercial heap scale, in order to help optimize the microstructure of the agglomerates to ensure optimal structural or functional properties during heap leaching.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of AREVA Mines, Christophe Morlot and Cedric Demeurie for their help and the suggestions of the reviewers.

Conclusions

Cette première étude de l'agglomération et, en particulier, des agglomérats RC a permis d'identifier la structure interne des agglomérats comme un assemblage de micro-agglomérats ayant coalescés et autour desquels des structures plus petites (des phyllosilicates ou bien des micro agglomérats plus petits) se sont stratifiés. Une telle structure permet d'en déduire les mécanismes de croissance des agglomérats comme une succession de plusieurs étapes :

- (i) Formation des micro-agglomérats (étape de nucléation), concordante avec la formation de la matrice alumino-silicatée primaire,
- (ii) Croissance des agglomérats, par coalescence et de stratification de micro-agglomérats jusqu'à atteindre une taille critique.

De tels mécanismes sont cohérents avec les modèles de formation des agglomérats proposés par Iveson et al. (2001), Bouffard (2005) et Dhawan et al. (2013).

L'analyse des agglomérats après lixiviation a permis d'identifier deux étapes au cours du traitement : une première correspondant à la lixiviation de la matrice alumino-silicatée primaire, enrichie en uranium, causant une forte augmentation de la porosité effective des agglomérats puis une seconde liée à la formation de la matrice alumino silicatée secondaire. Cette dernière est liée à une diminution de la porosité effective et signe la dégradation progressive des agglomérats par la solution de lixiviation.

Ces résultats sur la lixiviation des agglomérats dans des conditions standards d'agglomération (débit de 6 L/m²/h avec de l'acide sulfurique concentré à 10 g/L) donnent une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels qui interviennent au cours de la lixiviation. Ces résultats serviront en outre de base pour une étude comparative de différents types d'agglomérats afin d'évaluer l'impact des conditions d'agglomération sur l'efficacité du processus de lixiviation. Cette étude fera l'objet du Chapitre 4.

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES CONDITIONS D'AGGLOMERATION

Le présent Chapitre a pour objectif d'identifier les **effets des conditions d'agglomération** sur la structure et la résistance des agglomérats à partir d'essais en colonnes décimétriques similaires à ceux présentés dans le Chapitre 3.

D'après les précédentes études menées sur les agglomérats, 3 principaux paramètres influencent la formation des agglomérats:

- (i) le temps d'agglomération,
- (ii) le ratio Liquide / Solide à l'agglomération
- (iii) la nature et la teneur en agent liant

Ainsi, 4 lots d'agglomérats supplémentaires ont été réalisés (Cf. Tableau 7) en complément aux agglomérats RC dont la structure a été analysée dans le Chapitre 3 afin, en particulier, de comprendre l'impact de la teneur en acide sulfurique ainsi que du ratio Liquide/ Solide (ratio L/S) à l'agglomération. En outre, un polymère de type polyacrylamide fourni par Nalco Chemical Company (noté par la suite liant Nalco) a été utilisé comme liant additionnel à l'acide sulfurique dans un des lots d'agglomérats. Notons que le choix de ce liant, par rapport à d'autres additifs commerciaux, a fait l'objet d'études préliminaires menées au SEPA. Comme pour les agglomérats RC, chaque série d'agglomérats a été lixiviée lors d'essais en colonnes décimétriques alimentées par une solution d'acide sulfurique à 10 g/L selon un débit de 7.2 mL/h. Les agglomérats prélevés, avant comme après lixiviation, ont été analysés en suivant le plan d'étude détaillé dans le Chapitre 2, permettant ainsi de caractériser autant la structure que la porosité des agglomérats. De plus, les agglomérats ont également été soumis à des essais œdométriques afin de comparer leur résistance mécanique avec celle des agglomérats RC.

Tableau 7: Caractéristiques des lots d'agglomérats étudiés

Lot	Teneur en acide sulfurique	en Teneur en liant Nalco	en Ratio Solide (Ratio L/S)	Liquide /	Temps d'agglomération
#1 (agglomérats RC)	25 kg/t	0 g/t	0.08		3 minutes
#2	0 kg/t	0 g/t	0.08		3 minutes
#3	40 kg/t	0 g/t	0.08		3 minutes
#4	25 kg/t	500 g/t à 1%	0.08		3 minutes
#5	25 kg/t	0 g/t	0.11		3 minutes

L'ensemble des analyses a montré que tous les **agglomérats étudiés conservaient une texture en micro-agglomérats similaire à celle identifiée sur les agglomérats RC** ainsi qu'une répartition de porosités semblable à celle de matériaux à texture en amas. Au cours de la lixiviation, la formation d'une matrice alumino-silicatée secondaire est observée pour tous les lots d'agglomérats de même qu'une augmentation de leur porosité effective, de manière similaire au comportement observé précédemment pour les conditions standard d'agglomération.

Les analyses menées sur les lots #1, #2 et #3 d'agglomérats ont pour objectif d'identifier l'impact de l'augmentation de la teneur en acide sulfurique à l'agglomération sur la structure des agglomérats résultants. Il en ressort en particulier que l'augmentation de cette teneur favorise la dissolution des chlorites, illites et interstratifiés illites/smectites au sein des agglomérats, conduisant ainsi à une augmentation de la quantité de matrice alumino-silicatée primaire et à son enrichissement, c'est-à-dire à un accroissement des pourcentages d'extraction en uranium. De plus, l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique à l'agglomération entraîne une diminution de la porosité connectée (passage de 20% à 18% pour des agglomérats contenant respectivement 0 kg/T et 25 kg/T d'acide sulfurique à l'agglomération), dû à la formation de la matrice primaire. Cependant, l'augmentation de la quantité de minéraux dissouts à l'agglomération fragilise également la structure des agglomérats, conduisant à la formation de pellets moins résistants mécaniquement à la lixiviation pouvant se désagréger au cours du processus de lixiviation. Cette étude montre en particulier l'importance de trouver un bon équilibre entre des pourcentages d'extraction en uranium acceptables et la résistance des agglomérats.

Les analyses sur les lots #1 et #5 ont pour objectif de comprendre l'influence du ratio L/S à l'agglomération. Il en ressort que l'augmentation de ce paramètre cause une augmentation de la taille des agglomérats. De plus, avant comme après lixiviation, la porosité des agglomérats diminue lors de l'augmentation du ratio L/S (passage de 3.5 % à 1.5 % avant lixiviation et de 8% à 4% après lixiviation). En outre, les études au MEB montrent que l'augmentation du ratio L/S de 0.08 à 0.11 a une faible influence sur la texture des agglomérats, mis à part la formation de plus de matrice alumino-silicatée primaire, due à l'augmentation de la teneur en eau des agglomérats. Enfin, les analyses par ICP OES montrent que l'accroissement du ratio L/S cause aussi une diminution des rendements d'extraction en uranium de 74% à 65%).

Enfin, les analyses sur les lots #1 et #4 ont permis d'étudier l'impact de l'ajout d'un polyacrylamide sur les agglomérats. Avant lixiviation, le liant Nalco a peu d'effet sur la structure des agglomérats. Après lixiviation, il apparait que les agglomérats Nalco sont moins dégradés et plus poreux (passage de 8% à 9% de porosité effective pour respectivement les agglomérats RC et les agglomérats Nalco) que les agglomérats RC. Ceci montre en particulier que l'ajout du liant Nalco permet une meilleure conservation de la structure des agglomérats au cours de la lixiviation. Cette observation est confirmée par les résultats des essais œdométriques indiquant que l'ajout du liant Nalco permet la diminution de l'indice de compression des agglomérats, c'est-à-dire l'augmentation de leur résistance. Enfin, les analyses des solutions de lixiviation montrent que l'ajout du liant Nalco permet une augmentation des cinétiques d'extraction de l'uranium à long terme, notamment dû à la meilleure résistance des agglomérats Nalco au cours du traitement.

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans l'article ci-dessous intitulé « *A study of uranium-ore agglomeration parameters and their implications during heap leaching* » et est en cours de soumission dans le journal *Minerals engineering*.

Article: a study of uranium-ore agglomeration parameters and their implications during heap leaching

A study of uranium-ore agglomeration parameters and their implications during heap leaching

Hoummady Emerence¹, Golfier Fabrice¹, Cathelineau Michel¹, Truche Laurent^{1,2}, Durupt Nicolas³, Blanvillain Jean-Jacques³, Neto Jeremy³, Lefevre Eric¹

1: Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab., 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

2: Université Grenoble Alpes, CNRS, ISTERre, F-38000 Grenoble, France

3: AREVA Mines, SEPA, 2 route de Lavaugrasse, 87250 Bessines-sur-Gartempe, France

Corresponding author:

Emerence Hoummady: emerence.hoummady@univ-lorraine.fr

Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab., 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Abstract

Agglomeration is commonly used for processing clay-rich ores in order to prevent undesirable effects, especially the risks of clogging or preferential channeling within the heap leaching piles. Several parameters such as agglomeration time, agglomerates water content or agglomerates binder content were identified as having a strong influence on the agglomeration process. In the present study, the impact of water content, sulfuric acid and addition of a polyacrylamide binder on the porous structure and mechanical strength of uranium-ore agglomerates were investigated, before as well as after 10 days of leaching. A multi-analytical approach, combining SEM, MIP, ICP-OES, X-ray tomography analyses and oedometer tests was used for this purpose. Increasing sulfuric acid content at agglomeration was found to enhance uranium extraction extent but reducing agglomerate strength during leaching. In addition, the increase of L/S ratio caused a decrease of agglomerate porosity due to the formation of higher amount of primary aluminous silicate matrix. Finally, the use of a polyacrylamide binder improved leaching resistance of agglomerates, allowing an increase of both agglomerate porosity and uranium extraction rates between 24 and 240 hours of leaching while keeping a better compressive strength.

Key words

Agglomerates, heap leaching, uranium ore, agglomeration parameters, binder, sulfuric acid, mercury intrusion porosimetry, compression index

1. Introduction

The agglomeration process represents a way used by nickel, copper and uranium industries to enhance heap leaching of low grade ores containing large amount of fines and clays (Dhawan et al., 2013). This industrial technology consists in increasing ore particle size distribution by gathering fines to improve the heap permeability and stability and also prevent fine particle migration during leaching (Bartlett, 1997; Dhawan et al., 2013). In some cases, a binder is added to strengthen the agglomerates.

Agglomerate quality has been especially defined by the uniformity of particle size distribution, water content prior and during leaching, by their porosity and their strength (Bouffard, 2005; Pietsch, 2002). These two latter properties are critical for heap leaching success while not easy to combine since a suitable agglomerate has to be both porous enough to be fully leached and strong enough to resist the weight of heap above (L. X. Liu et al., 2012). If different types of quality tests were performed to assess these properties such as visual tests (e.g., glove test or agglomerate size distribution analysis) (Velarde, 2005; Dhawan et al., 2013) or batch essays (as compaction, electric conductivity, permeability or soak measurement) applied to a pack of agglomerates (McClelland, 1988; Velarde, 2005; Lewandowski and Kawatra, 2009; McFarlane et al., 2011; Dhawan et al., 2013; Xu et al., 2013), they failed to give an unequivocal relation between agglomerate quality and process methodology. Indeed, several operating conditions such as the ore properties (Quaicoe et al., 2013), the residence time of the agglomerates within the drum and its speed (Bouffard, 2008; Nosrati et al., 2012a) or the water content during agglomeration (i.e. the Liquid/Solid (L/S) ratio) were identified to have an impact on agglomeration (Velarde, 2005; Nosrati et al., 2012a; Dhawan et al., 2013). High enough L/S ratio for instance causes an increase of agglomerate size distribution and a decrease of agglomerate strength, exhibiting an optimal

moisture content for each kind of agglomerate (Velarde, 2005; McFarlane et al., 2011; Vethosodsakda et al., 2013). Finally, the presence and nature of the binder, improves the adhesion between fine and coarse particles and reduces fine migration during leaching. A “good” binder is defined as an agent allowing the formation of hard bonds between particles without hindering the leaching of the element of interest (Kodali, 2010; Qiu et al., 2003). The choice of the binder depends mainly of the ore mineralogy and the chemistry of the leaching solution. In the case of acid leaching, sulfuric acid as a binder is mostly used, for uranium industry, as for copper and nickel (Bouffard, 2005). It favours a pre-dissolution of minerals of interest during agglomeration and before the beginning of leaching (Nosrati et al., 2013; Hoummady et al., 2017). This binder also produces solid bonds between particles during the maturation time. Other inorganic binders such as gypsum or stucco were tested (Kodali et al., 2011). Analyses concluded that such binders allowed immobilisation of fines. Besides, polymeric binders and more specifically polyacrylamides were also investigated. These polymers act as flocculating products and by this way gather fine particles. Polyacrylamide-bound agglomerates tend also to have less packing than acid-bound agglomerates during leaching column tests and their use increases water retention within heaps. However, industrial use of these binders remains low, due to their cost and no use in uranium-ore agglomerates has been currently reported (Dhawan et al., 2013; Kodali et al., 2011; Lewandowski and Kawatra, 2009; Qiu et al., 2003).

However, if nickel laterite or copper ore agglomerates have been intensively investigated, as far as we know, no published study has addressed the influence of agglomeration parameters and of binders on uranium-ore agglomerates. A notable exception is the previous work of Hoummady et al. (2017). They revealed that uranium ore agglomerates were composed of the coalescence and layering of micro agglomerates themselves composed by the layering of phyllosilicates and a primary aluminous silicate

matrix around a nucleus. This matrix was constituted by new-formed phases coming from phyllosilicates as chlorites and illites-smectites and dissolved uranium mineral products during agglomeration. During leaching, two steps were highlighted: (i) during the first 48 hours, the primary matrix was leached leading to high uranium recovery rates and an increase of agglomerate porosity. Then, (ii) from 48 hours to the end of leaching, a secondary aluminous silicate matrix phase was formed, subsequently to the dissolution of residual illites. This caused lower uranium recovery rates and a slight decrease of agglomerate effective porosity.

In addition, most agglomerate quality tests are mainly qualitative and data obtained reflect only macroscopic averaged properties of a batch of agglomerates so that the microstructure which plays a crucial role on agglomerate quality and on their behaviour during leaching remains poorly understood (Hoummady et al., 2017). In this context, the current work outlines a comprehensive multi-analytical approach to (i) assess these agglomerate properties, namely porosity, microstructure and mechanical strength and (ii) identify preferred agglomeration conditions. A combination of imaging methods (X-ray Computed Tomography or CT, SEM), petrophysical (mercury intrusion porosimetry or MIP) and chemical (ICP OES) analyses is carried out while the mechanical properties are assessed from compressive strength tests. Results are used to characterise the differences induced by a change in agglomeration parameters (influence of sulfuric acid content, of the addition of a polyacrylamide binder and of the Liquid/Solid (L/S) ratio), and ultimately to improve agglomeration process.

1. Materials and methods

2.1. Ore, agglomeration and leaching processes

The agglomerates used in this study were produced from clay-rich sandstone containing about 900 ppm of uranium and more than 10 wt% of clay minerals (mainly

kaolinites, illites, mixed layered illite-smectite phases and chlorites) provided by AREVA and originating from Somaïr, Niger. Mineral analyses indicated that uranium, as U oxides, is mostly hosted by clay minerals and especially by chlorites. Due to this feature and to the high clay content, this ore is a good raw material for agglomeration tests.

Different agglomeration conditions have been investigated as detailed in Table 1. Crushed ore has been agglomerated with water, sulfuric acid and in some cases with a polyacrylamide binder provided by the Nalco Chemical Company, within a cement mixer at a speed of 32 rpm. In the latter case, half of the water was first mixed with the Nalco binder and dry ore and then sulfuric acid mixed with the rest of the water was added and the ore was agglomerated for 3 minutes. Then, agglomerates were stored for maturation during at least 24 h to harden the bonds between the particles of the agglomerate (Pietsch, 2002). The first set of agglomeration conditions is referred to as reference agglomeration conditions (or RC) and corresponds to the agglomerates studied in Hoummady et al. (2017). Comparison with the other batches was conducted to evaluate the effects of agglomeration parameters such as the sulfuric acid content, the L/S ratio and the addition of the Nalco binder on the structure of agglomerates and the resulting heap leaching efficiency.

Table 1: Agglomeration parameters used in the experimental tests

Batch	Sulfuric acid content of ore) (kg/t	Nalco binder content (g/t of ore)	Liquid / Solid ratio (L/S) (kg/kg)	Agglomeration time
#1 (RC)	25 kg/t	0 g/t	0.08	3 minutes
#2	0 kg/t	0 g/t	0.08	3 minutes
#3	40 kg/t	0 g/t	0.08	3 minutes
#4	25 kg/t	500 g/t at 1%	0.08	3 minutes
#5	25 kg/t	0 g/t	0.11	3 minutes

For each batch, about 120 to 150 g of 10-mm-diameter agglomerates were leached in a 10 cm high column over 10 days with sulfuric acid at a concentration of 10 g/l and a flowrate of 7.2 ml/h (i.e. about 5.7 l/m²/h). The leached solution was sampled daily and analysed by ICP-OES (results are given with a measurement uncertainty of 10 %) and the extent of uranium extraction has been calculated as moles of uranium present in the leached solution to the total moles present within the agglomerate. At the end of the leaching process, agglomerates were dried in the open air during 1 hour before post-mortem analyses.

2.2. Agglomerate analyses

A similar multi-analysis approach to the one used in Hoummady et al. (2017) has been proposed to study agglomerate structure and porosity during leaching.

After drying at open air, some agglomerates were freeze-dried and analysed by scanning electron microscope (*Hitachi S-4800*) (SEM) and micro energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in order to get understanding of agglomerate structure. Mercury intrusion porosimetry (MIP) measurements on freeze-dried agglomerates were performed with a *Micromeritics Autopore IV* (60 000 psi) porosimeter. Two mercury injections were done: the first one was used to determine the total connected porosity within the agglomerate while the second was used to evaluate the percentage of effective porosity (i.e., available to contribute to fluid flow and acid leaching).

Nalco-bound agglomerates were also analysed by X-ray tomography with a *Nanotom Phoenix* tomograph with a resolution of 5µm. Results were then processed, using *VGStudio Max* software to complete porosity analyses. Finally, oedometer tests were performed to assess the compressive strength of agglomerates. Batches of about 2 kg of agglomerates were compressed with weights ranging from 1 to 52 kg (corresponding of the loading induced by a heap of 5 m of agglomerates) while their deformation was measured.

2. Porosity and agglomerate structure analysis

3.1. Influence of sulfuric acid content

3.1.1. Agglomerate structure

Here, the comparisons are made for acid-bound agglomerates having different sulfuric acid content, respectively 0, 25 and 40 kg of acid per ton of ore (batches #1, #2 and #3 – see Table).

SEM analyses performed on 10 mm agglomerates from each batch prior to leaching revealed that each sample shared a similar structure composed by the coalescence and layering of micro-agglomerates and fine particles. Rock forming minerals such as quartz, feldspars, muscovite, kaolinite and pyrite are still identified as the main constituents. Chlorites are still found in experiments free of sulfuric acid (Figure 1a). However, when acid is added (25 kg/t and 40 kg/t acid-bound tests), chlorites, mixed-layered illite-smectites, illites and uranium oxide – initially present within the ore – disappear (Figures 1b-1c). This is consistent with previous analyses indicating that the addition of sulfuric acid during the agglomeration process caused the partial or total dissolution of these minerals (Hoummady et al., 2017). Moreover, 40 kg/t acid-bound agglomerates contained more primary aluminous silicate matrix than 25 kg/t acid-bound agglomerates, suggesting that an increase of sulfuric acid led to an enhanced pre-dissolution of minerals at agglomeration.

After 10 days of leaching, a secondary aluminous silicate matrix was found in every batch of agglomerates, but its repartition differs, depending of the agglomeration conditions:

- for 0 kg/t acid-bound agglomerates, the secondary matrix is located at the edge of the agglomerates, whereas internal parts of the agglomerates display non altered minerals, as shown by Figure 1d;
- for 25 kg/t and 40 kg/t acid-bound agglomerates, the secondary matrix is present everywhere. Figure 1 also indicates that the volume of secondary matrix produced and

the dissolution of minerals by the leaching solution increase with the acid concentration at agglomeration. 40 kg/t acid-bound agglomerates contain indeed more secondary aluminous silicate matrix to the detriment of their internal structure. After 10 days of leaching, the micro-structure of these agglomerates is hardly visible and few phyllosilicates minerals as kaolinite, muscovites and illites were noticed (Figure 1f), contrary to 25 kg/t acid-bound agglomerates where some phyllosilicates as kaolinite or muscovite are still visible (Figure 1e).

These analyses highlight the increase of agglomerate structure degradation during leaching with the increase of sulfuric acid concentration at agglomeration.

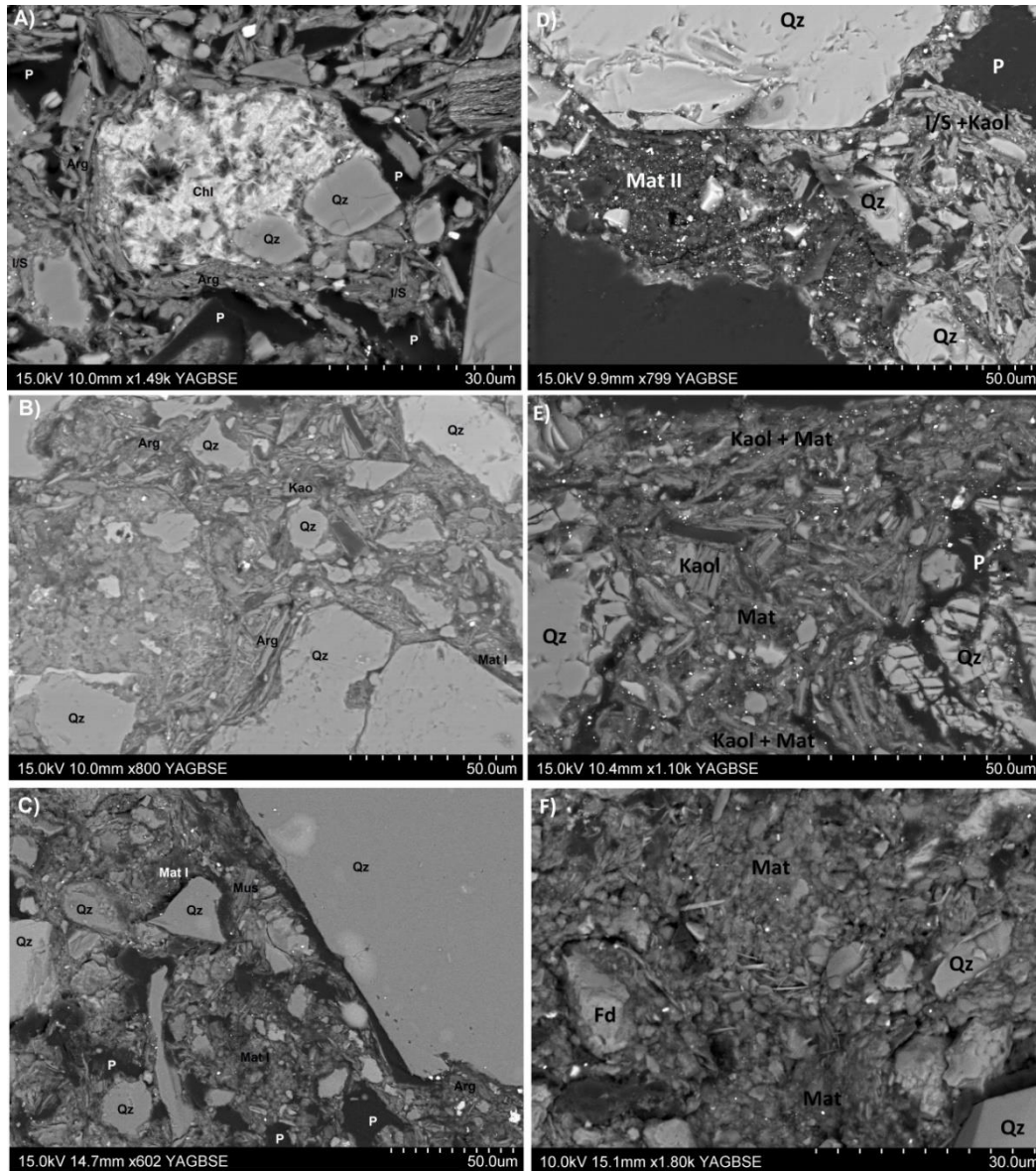


Figure 1: SEM analyses of A) 0 kg/t acid-bound unleached agglomerates, B) 25 kg/t acid-bound unleached agglomerates (RC), C) 40 kg/t acid-bound unleached agglomerates, D) 0 kg/t acid-bound 10-days leached agglomerates, E) 25 kg/t acid-bound 10-days leached agglomerates (RC) and F) 40 kg/t acid-bound 10-days leached agglomerates.

Legend: Chl: chlorites, Qz: quartz, Arg: mix of clays (illites, kaolinites), Kao: kaolinite, I/S: mixed-lareyed illite/smectites, Mat I: primary aluminous silicate matrix, Mat II: secondary aluminous silicate matrix, P: porosity.

Notes: The increase of sulfuric acid content at agglomeration causes an increase of phyllosilicates degradation within agglomerates, and hence an increase of secondary matrix content after leaching.

3.1.2. Agglomerate porosity

MIP analyses performed on both un-leached and 10-days leached agglomerates of each batch showed that they all shared a porosity distribution between connected and effective

porosity similar to that of materials with a cluster-like texture as described by Pellerin (1980), which is consistent with the micro agglomerate structure highlighted with SEM analyses.

Table 2 reveals that the initial addition of sulfuric acid at agglomeration led to a reduction of the effective porosity of 25 kg/t acid-bound agglomerates compared to the 0 kg/t ones (from 5.6% for 0 kg/t to 3.3% for 25 kg/t acid-bound agglomerates). This may be explained by the presence of the primary aluminous silicate matrix within acid-bound agglomerates. Moreover, the increase of the sulfuric acid ratio at agglomeration from 25 kg/t to 40 kg/t leads to an increase of the ratio between effective porosity and connected porosity (from 0.18 for 25 kg/t to 0.3 for 40 kg/t), which could also be related to the increase of the dissolved minerals with sulfuric acid to water ratio at agglomeration.

After 10 days of leaching, connected and effective porosity increases for each batch of agglomerates (Table 2). This is due to the dissolution phenomena caused by percolation of sulfuric acid and leaching of the primary aluminous silicate matrix (for 25 kg/t and 40 kg/t acid-bound agglomerates). Moreover porosities are similar whatever the batch of agglomerate, which can be explained by the two steps leaching mechanisms highlighted in Hoummady et al (2017): after two days of leaching, the primary matrix is fully leached, meaning that the major structural difference between agglomerates batches disappeared after 2 days of leaching

Table 2: Influence of sulfuric acid content on connected and effective porosity of un-leached and 10 days-leached agglomerates

	Sulfuric acid at agglomeration content	Connected porosity	Effective porosity	Effective porosity / connected porosity ratio
Unleached agglomerates	0 kg/t	20.3 +/- 1 %	5.6 +/- 1 %	0.27
	25 kg/t (RC)	18.1 +/- 1 %	3.3 +/- 1%	0.18
	40 kg/t	18.6 +/- 1 %	5.6 +/- 0.5 %	0.3

10 days leached agglomerates	0 kg/t	21.8 +/- 0.6 %	7.5 +/- 0.4 %	0.34
	25 kg/t (RC)	23.8 +/- 0.4 %	7.9 +/- 0.3 %	0.33
	40 kg/t	23.7 +/- 1 %	7.8 +/- 1%	0.33

3.1.3. Leached solutions analyses

Leached solutions for the three batches of agglomerates were analysed by ICP-OES. It results that uranium extraction extent increases with sulfuric acid concentration at agglomeration, as exhibited by Figure 2. The major difference occurs during the first leaching step (during the 24 – 48 first hours), which corresponds to the dissolution of the primary aluminous silicate matrix. The enrichment in uranium during this first step is consistent with the previous analyses: when sulfuric acid content increases, there is a higher concentration of dissolved minerals forming the primary aluminous silicate matrix, and hence an increase of uranium recovery.

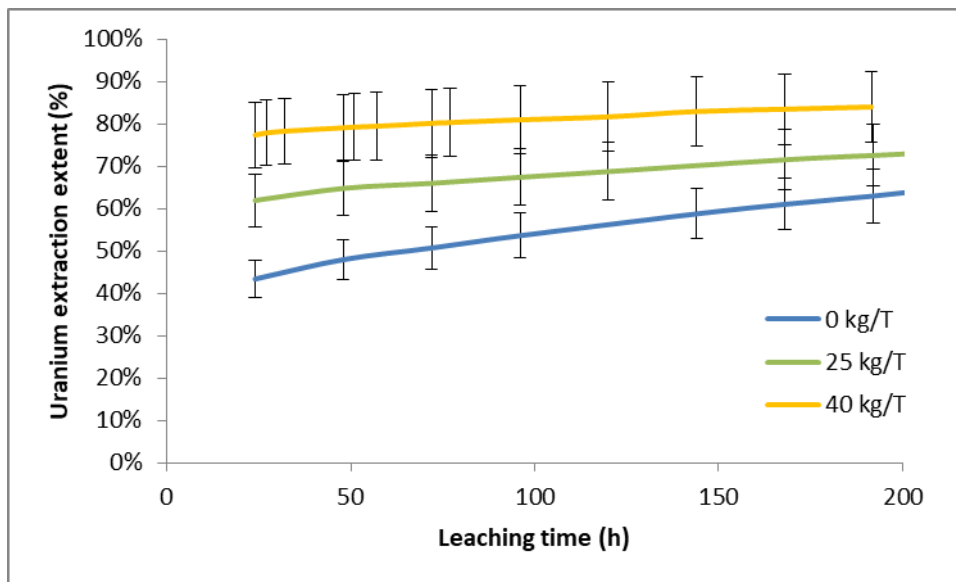


Figure 2: Influence of sulfuric acid content at agglomeration on uranium extent of extraction

3.2. Influence of the Liquid/Solid (L/S) ratio

L/S = 0.11 agglomerates were analysed and compared to RC agglomerates (i.e. L/S = 0.08 agglomerates) (batches #1 and #5 – cf. Table). A preliminary particle size analysis indicated that L/S = 0.11 agglomerates were bigger than RC agglomerates (diameter ranged from 5 to 65 mm for L/S = 0.11 agglomerates and from 3 to 40 mm for L/S = 0.08 agglomerates) and it was found to be consistent with previous studies (Velarde, 2005; McFarlane et al., 2011).

3.2.1. Agglomerate structure

SEM analyses on unleached and 10-days leached agglomerates revealed that the two batches of agglomerates shared similar structural features (micro agglomerates, aluminous silicate matrix), independently of the L/S ratio. However, Figures 3a and 3b show that L/S = 0.11 agglomerates contained more primary aluminous silicate matrix around micro agglomerates than RC agglomerates before leaching. This results from the increase of the agglomeration water content, which facilitates mixing of solution with ore fines and thereby dissolution of phyllosilicate phases by sulfuric acid. In addition, much more macro pores with a diameter superior to 100 or 200 μm were found in L/S = 0.11 agglomerates, in comparison to RC agglomerates.

After 10 days of leaching, new meso-pores were formed in L/S = 0.11 agglomerates, coming from leaching of the primary matrix. Just as RC agglomerates, large trapped areas of secondary aluminous silicate matrix phase were also identified, as shown in Figures 3c and 3d, resulting from the dissolution of residual illites by the leaching solution.

These analyses showed that L/S ratio had minor influence on agglomerate texture, except for the increase of the primary aluminous matrix phase content. Dissolution rate of minerals during agglomeration is similar for both batches since acid concentration is the same (25 kg/t) but with the increase of dilution of primary matrix with L/S ratio.

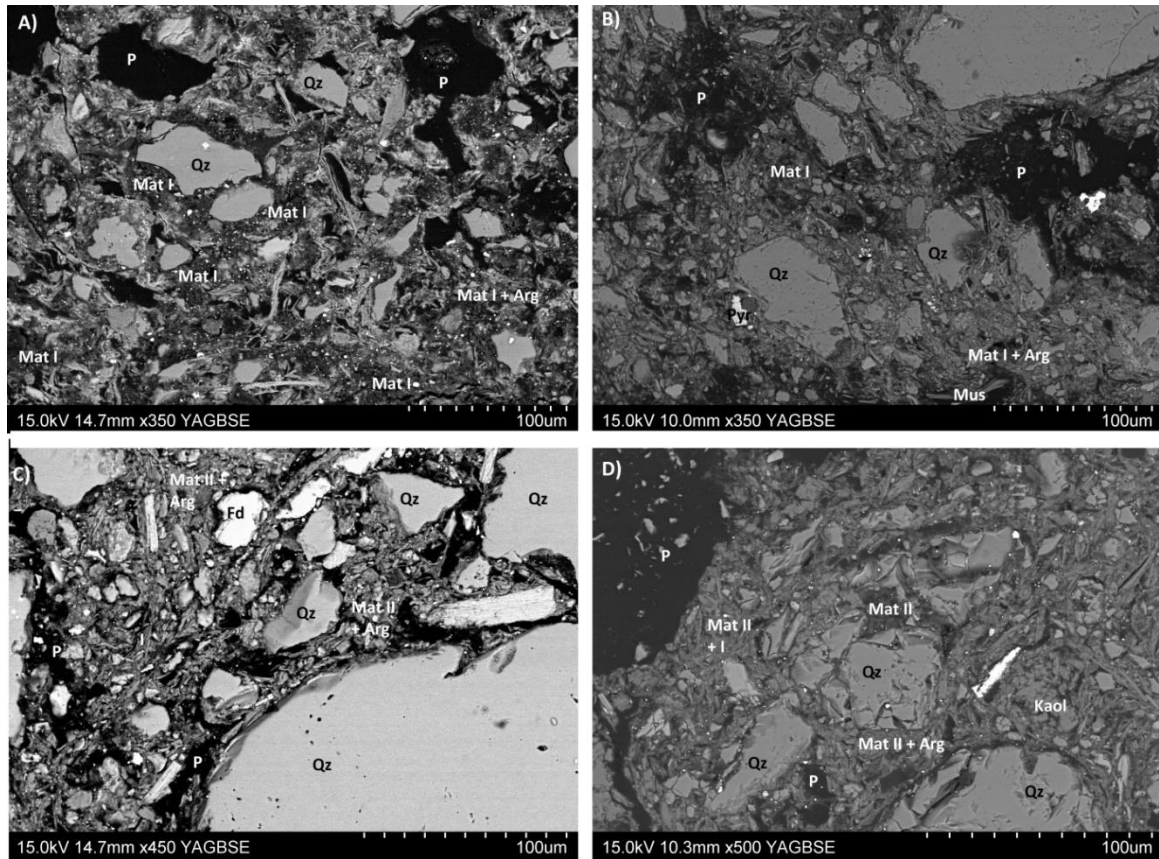


Figure 3: Influence of agglomeration L/S ratio on agglomerate structure (SEM analyses). A) L/S = 0.11 agglomerate before leaching B) L/S = 0.08 agglomerate (RC agglomerate) before leaching C) L/S = 0.11 agglomerate after 10 days of leaching D) L/S = 0.08 agglomerate (RC agglomerate) after 10 days of leaching. Legend: P: porosity, Qz: quartz, Fd: feldspar, Mat I: primary matrix, Mat II: secondary matrix, Kaol: kaolinite, I: illite, Arg: indistinct phyllosilicates, Mus: muscovite,

Notes: the increase of the L/S ratio at agglomeration causes an increase of the primary matrix content before leaching. After leaching few differences between agglomerates were evidenced.

3.2.2. Agglomerate porosity

MIP analyses on unleached agglomerates pointed out that L/S = 0.11 agglomerates had less micro- and meso- pores than RC agglomerates, as illustrated in Figure 4. In addition, the higher L/S ratio led to an increase of the number of macro pores having a diameter superior to 50 μm . Despite this, the effective porosity decreases when L/S ratio increases (from 3.5% for L/S = 0.08 agglomerates to 1.5 % for L/S = 0.11 agglomerates). This may be explained by the increase of the quantity of primary matrix with the increase of L/S ratio at agglomeration.

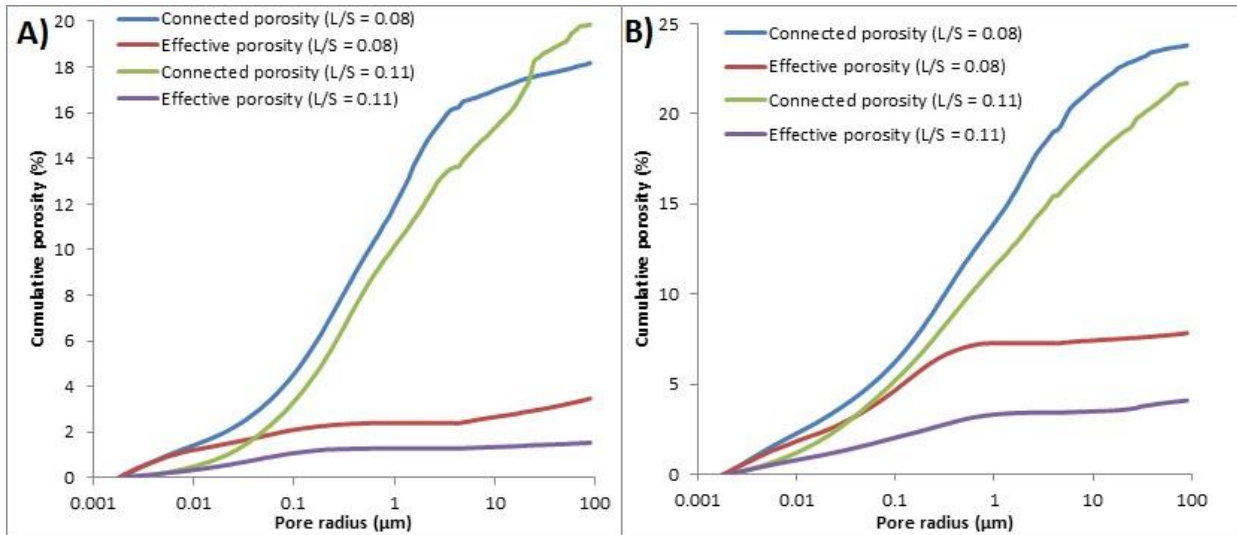


Figure 4: Influence of agglomeration L/S ratio on agglomerates connected and effective porosity A) before leaching B) after 10 days of leaching

After 10 days of leaching, L/S = 0.11 agglomerates porosity increased (from 19.1% to 21.7% for connected porosity and from 1.5% to 4.1% for effective porosity) but remained lower than RC agglomerate porosity (Figure 4b).

3.2.3. Leached solutions analyses

Leached solutions were analysed by ICP OES and the extent of uranium extraction was compared for both batches of agglomerates. As illustrated in Figure 5, the extraction kinetics followed the same two-steps mechanisms in both agglomerated batches. However, the extent of uranium extraction decreased from 74% to 65% with the increase of the L/S ratio. This may be explained by the decrease of sulfuric acid concentration within agglomeration solution with the increase of the L/S ratio (from 31% to 23% of total sulfuric acid within agglomeration solution).

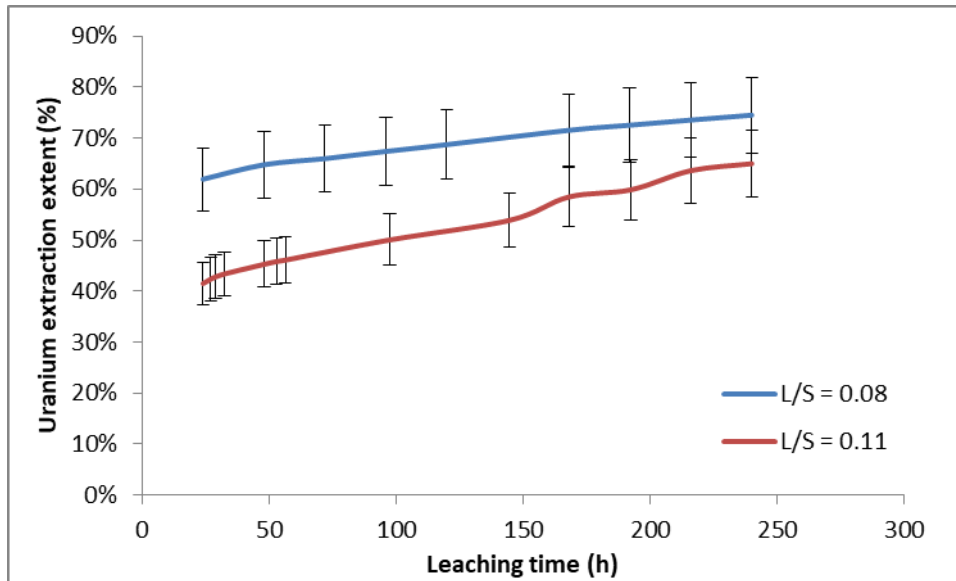


Figure 5: Influence of agglomeration L/S ratio on uranium extraction extent

3.3. Influence of polyacrylamide binder addition

Finally, the impact of a polyacrylamide binder such as the one produced by Nalco Chemical Company has been tested. This binder has been added in complement to sulfuric acid at agglomeration (Table 1).

3.3.1. Influence on agglomerate structure

X-ray tomography analyses on un-leached and 10 days-leached agglomerates from each batch are presented in Figure 6. Comparison before leaching shows that Nalco-bound agglomerates display similar porous structure to RC agglomerates and no significant difference was found between the two batches. However, after 10 days of leaching, Figure 6 suggests that Nalco-bound agglomerates present less degradation textures (e.g. cracks) than RC agglomerates, pointing out a better leaching resistance of Nalco-bound agglomerates.

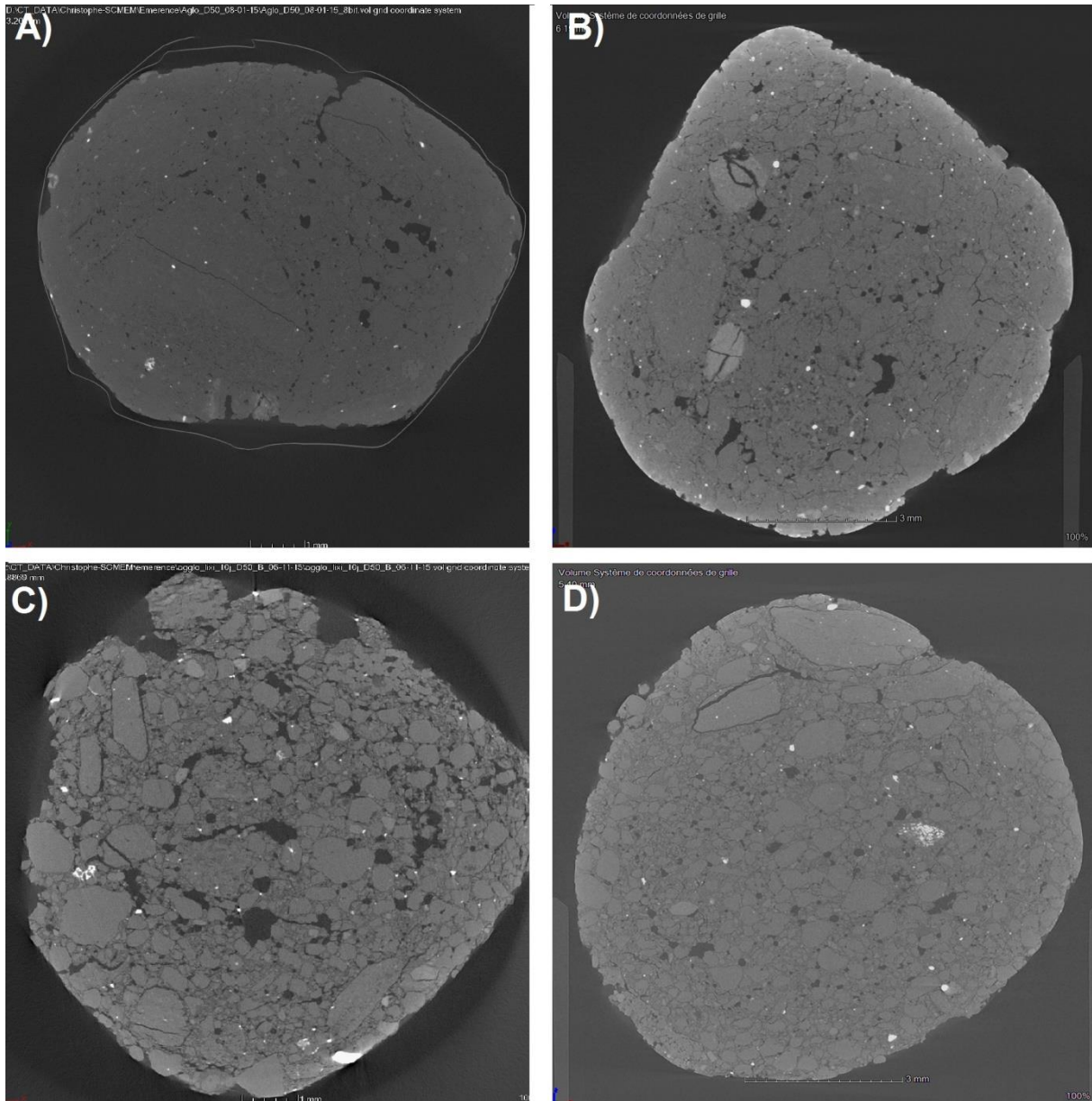


Figure 6: X-ray tomography analyses on A) un-leached RC agglomerate B) un-leached Nalco-bound agglomerate C) 10 days-leached RC agglomerate D) 10 days-leached Nalco-bound agglomerate.

Note: Before leaching, no significant difference between both batches of agglomerates was noticed. After 10 days of leaching, Nalco-bound agglomerates present fewer cracks than RC agglomerates.

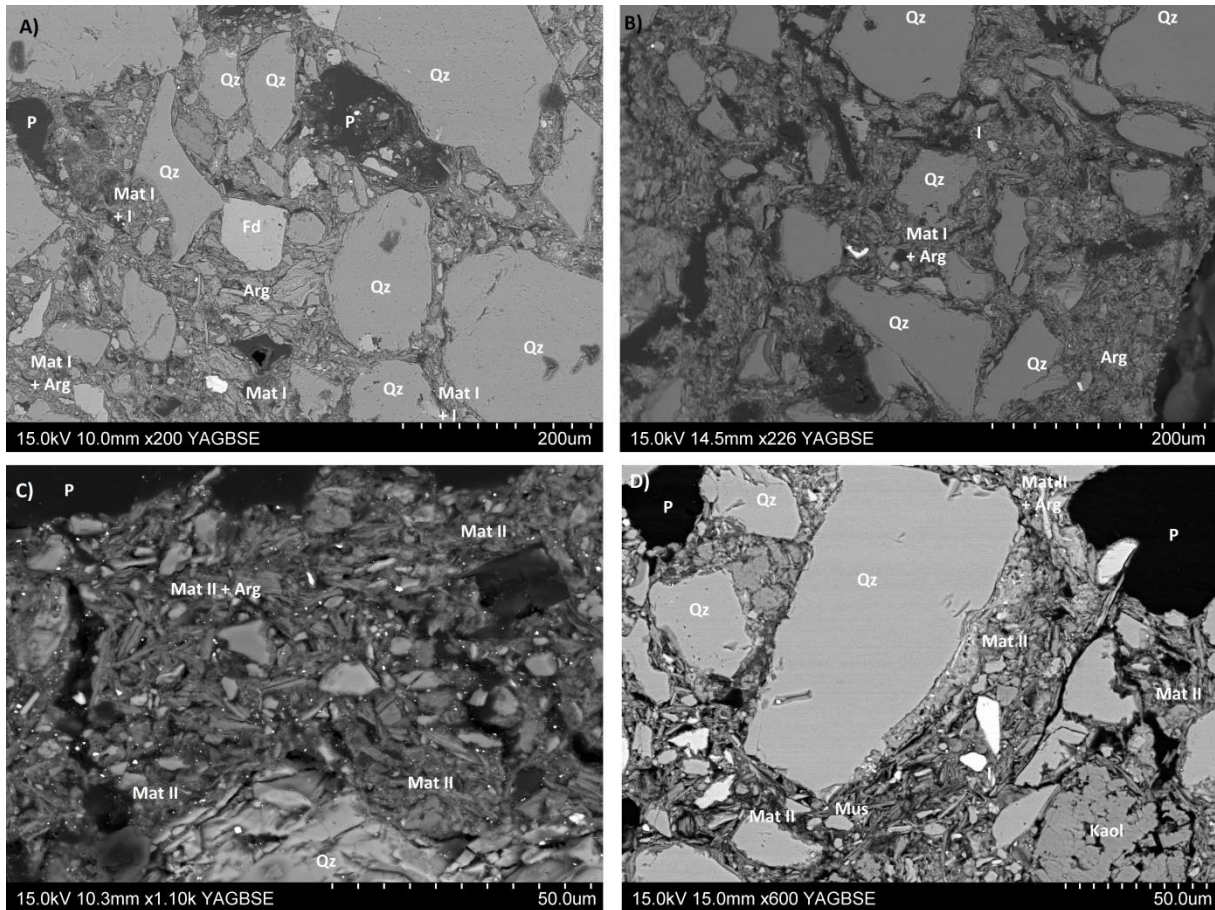


Figure 7: SEM analyses on A) un-leached RC agglomerate B) un-leached Nalco-bound agglomerate C) 10 days-leached RC agglomerate D) 10 days-leached Nalco-bound agglomerate. Legend: Qz: quartz, Kaol: kaolinite, P: porosity, I: illite, Arg: phyllosilicates, Mus: muscovite, Mat I: primary matrix, Mat II: secondary matrix.

Notes: After 10 days of leaching, Nalco-bound agglomerates are less degraded than RC agglomerates and contain less secondary matrix, which is distributed in few isolated pores, contrary to RC agglomerates.

Figures 7a and 7b confirm that Nalco-bound and RC agglomerates present similar structural features before leaching. Nevertheless, after 10 days of process, Nalco-bound agglomerates have a better preserved internal structure, in such a way that micro-agglomerates remain easily identifiable even after leaching (Figures 7a and 7b). In addition, secondary aluminous silicate matrix is still present but distributed unevenly in a few isolated pores and at the agglomerate border. This differs from RC agglomerates where the secondary matrix is present everywhere and gradually dissolved by the leaching solution, causing partial degradation of the whole agglomerate structure. Such results are consistent with X-ray tomography analyses and confirm that the addition of the Nalco binder increases agglomerate leaching resistance thanks to a better structure conservation.

3.3.2. Influence on agglomerate porosity

MIP analyses on Nalco-bound and RC un-leached agglomerates showed that both type of agglomerates had similar porosities. However the addition of the Nalco binder caused a slight decrease of effective porosity and of the ratio between effective porosity and connected porosity from 0.18 (for RC agglomerates) to 0.14 (for Nalco bound agglomerates). RC agglomerates contain indeed more pores with radius sizes ranging from 0.1 to 0.8 μm (Figure 8a) that contribute to fluid flow. After 10 days of leaching porosities increases for any batch, due to newly-formed pores, contributing to acid leaching inside the agglomerate and favouring the dissolution of the primary aluminous silicate matrix as explained in Hoummady et al. (2017). Moreover leaching caused an increase of the ratio between effective porosity and connected porosity by a factor 2.5 for the case of Nalco bound agglomerates and by a factor 1.7 for RC agglomerates. This higher increase of the connected to effective porosity ratio in the case of Nalco-bound agglomerates can be related to an increase of the number of pores with a radius size ranging from 0.1 to 0.8 μm compared to RC agglomerates (Figure 8b).

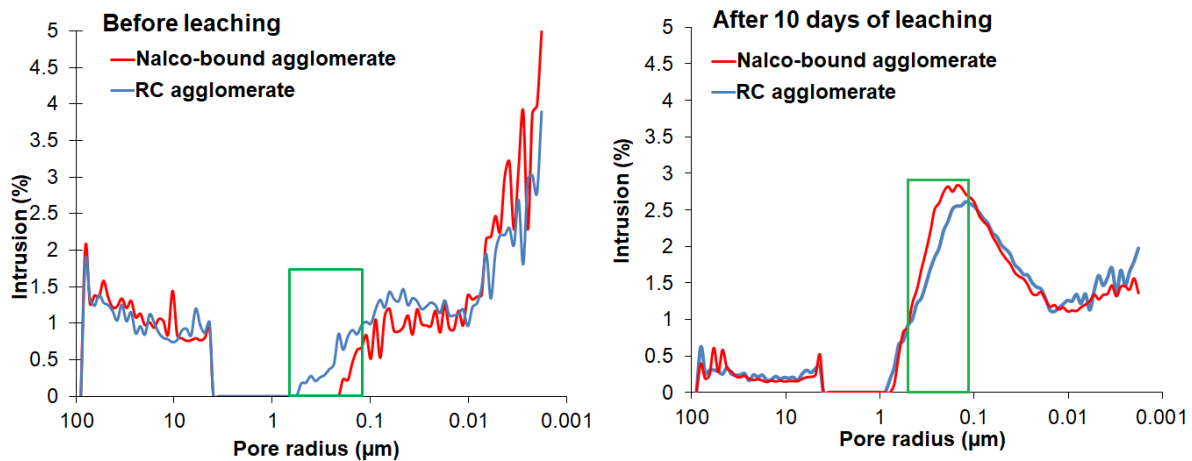


Figure 8: Effective pores size repartition of Nalco-bound agglomerate and RC agglomerate A) before leaching, B) after 10 days of leaching.

Note: the green square underlines the major difference areas between the two batches of agglomerates

These results tend to confirm that the addition of the Nalco binder enables a better stability of pore structure during leaching. This leads to an increase of effective porosity after 10 days of leaching, contrary to RC agglomerates whose meso-pores clog partially during the second stage of leaching process due to the formation of the secondary aluminous silicate matrix and its dispersion everywhere within the agglomerates. Such results are also consistent with structural analyses showing that Nalco-bound agglomerates displayed a better structure conservation after leaching.

Note that porosity measurements on 10 days-leached agglomerates using X-ray tomography reveal a higher porosity in case of RC agglomerates (7.6%) than for Nalco-bound agglomerates (4.9%). At first sight, these results could appear inconsistent with the previous MIP analyses. But X-ray tomography encompasses both connected and non-connected porosity (only for pore sizes higher than the voxel size, i.e. 2.5 μm). In other words, RC agglomerates are still more porous than Nalco-bound ones after 10 days of leaching but a large part of pores is not interconnected anymore, an observation consistent with the pore clogging phenomena affecting RC agglomerates during the second stage of leaching.

3.3.3. Leached solution analyses

Figure 9 highlights that extraction extents are similar for the two batches of agglomerates after 10 days of leaching; this is consistent with SEM and X-ray tomography observations displaying the same structural features for both agglomerates before leaching. The lower uranium extraction extent for Nalco-bound agglomerates during the first stage of leaching may be explained by the lower porosity of these agglomerates before leaching, combined to a lesser dispersion of the agglomeration solution during the formation of agglomerates. However, during the second stage of leaching, the cumulated extraction rate for Nalco-bound agglomerates increases faster than for RC agglomerates. Such a result is to be related with the

better conservation of Nalco-bound agglomerate structure during leaching and especially their higher porosity compared to RC agglomerates.

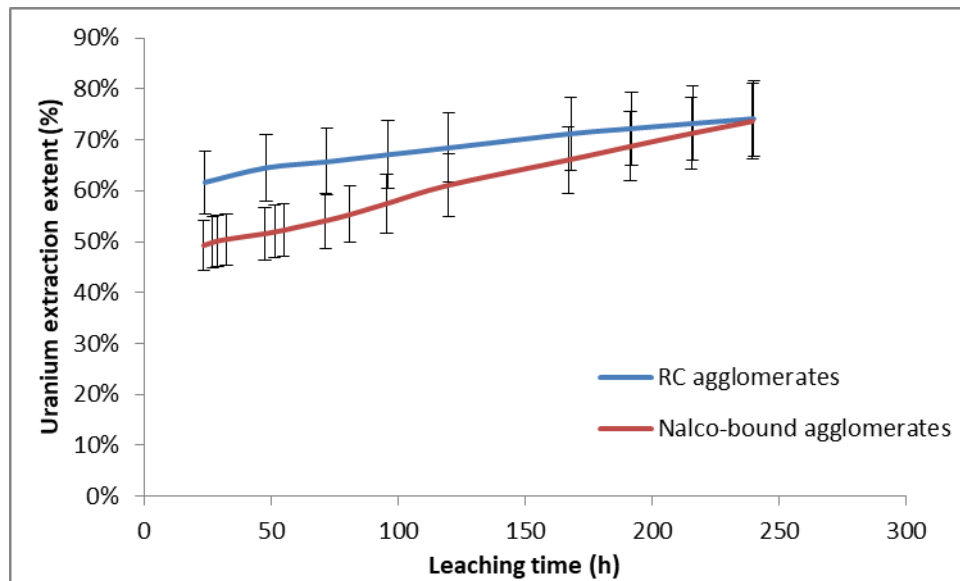


Figure 9: Influence of Nalco binder on uranium extraction extent

4. Influence on agglomerate compressive strength

To complete the structural and porosity analyses of the agglomerates, odometer tests were fulfilled, aiming to assess the effect of agglomeration parameters on their compressive strength. Compression (quantifying the material leaning to compression) and swelling (quantifying the deformation of a material under the consolidation constraint it has already been subject to) indexes and pre-consolidation constraint are presented in Table 3. These results especially show that :

- (i) The increase of sulfuric acid content at agglomeration has no major influence on the evolution of compression index before leaching. However, considering SEM results, we assume that compression index of 10 days leached agglomerates would increase with the initial sulfuric acid content at agglomeration.
- (ii) The increase of L/S ratio during agglomeration also causes a high increase of the compression index (by a factor 3).

(iii) The compression index decreases with a factor 5 when the Nalco binder is added.

These results highlight the increase of agglomerate strength of Nalco-bound agglomerates compared to RC agglomerates, which is consistent with the previous analyses.

Table 3 also shows that swelling index is similar for all the batches of agglomerates except for the Nalco bound agglomerates. That index indeed decreases with the addition of the Nalco binder, supporting the previous results. However this index remains low even for RC agglomerates, due to the low amount of swelling clays within agglomerates.

Table 3: influence of Nalco binder on compression and swelling indexes

Agglomerate batch	Compression index	Swelling index	Pre-consolidation constraint
RC	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	9 kPa
0 kg/T acid bound	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	12.8 kPa
40 kg/T acid bound	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	13.3 kPa
L/S = 0.11	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	10.6 kPa
Nalco-bound	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	9.6 kPa

Moreover, pre-consolidation constraint remains similar for all the batches of agglomerates. Usually, this parameter quantifies the constraint already applied to the tested material prior to odometer test. In our case, we infer that it characterises the constraint applied on agglomerates within the agglomeration drum. This would be consistent with the low pre-consolidation constraints measured and with the similar values obtained for the all the batches of agglomerates, as their agglomeration conditions (drum speed and agglomeration time) were the same.

5. Discussion and conclusions

The aim of the present study was to investigate the effect of sulfuric acid content, L/S ratio and polyacrylamide binder content at agglomeration on agglomerate structure and behaviour during leaching, to improve uranium-ore agglomerates. The combination of different analytical methods allowed us to identify structural and porosimetry modifications due to agglomeration parameter changes:

- Sulfuric acid content at agglomeration drives the formation of primary aluminous silicate matrix by chlorites, illites and uranium mineral dissolution. In this way, increasing sulfuric acid content increases primary matrix content within agglomerates by an increase of pre-dissolved minerals. Thus, the extent of uranium extraction during leaching increases in parallel with the agglomerate degradation. However, the rise of sulfuric acid content at agglomeration also contributes to higher degradation of agglomerate structure during leaching and hence to a decrease of leached agglomerate strength. This effect could be a cause of agglomerate breakdown and clogging phenomena within heaps. In this way, the present results highlight the importance of finding a good balance between agglomerates stability and extent of extraction in uranium. This is consistent with Janwong (2012) observations on nickel laterite-ore agglomerates, showing that the increase of sulfuric acid content at agglomeration produces weaker agglomerates and lower heap permeability values after fragmentation. Based on the range of acid concentration under investigation, using 25 kg of acid sulfuric per ton of ore at agglomeration seems to be the best option.
- Water content at agglomeration controls primary matrix amount, which affects agglomerate size and effective porosity. This parameter also leads to a decrease of agglomerates strength. These results are in agreement with Janwong (2012), showing that too high agglomerate water content would cause the formation of bigger

agglomerates. His study also highlighted that the increase of water content at agglomeration caused a decrease of heap permeability.

Finally, analyses on Nalco-bound agglomerates showed that before leaching, the polyacrylamide binder induces a slight decrease of agglomerate effective porosity. However, at the same time, it also leads to an increase of agglomerate compressive strength. During short term leaching (e.g. the first stage of leaching of about 24 hours), the addition of the Nalco binder does not have a noticeable influence on uranium leaching extraction. Nevertheless, at a longer term, during the second stage of leaching, it allows an increase of extraction rates, due to the better agglomerate strength, assuring a better conservation of agglomerate structure and so porosity during leaching. These results suggest that Nalco-bound agglomerates could be leached longer than RC agglomerates without causing clogging due to agglomerate deterioration, and ultimately increasing uranium recovery.

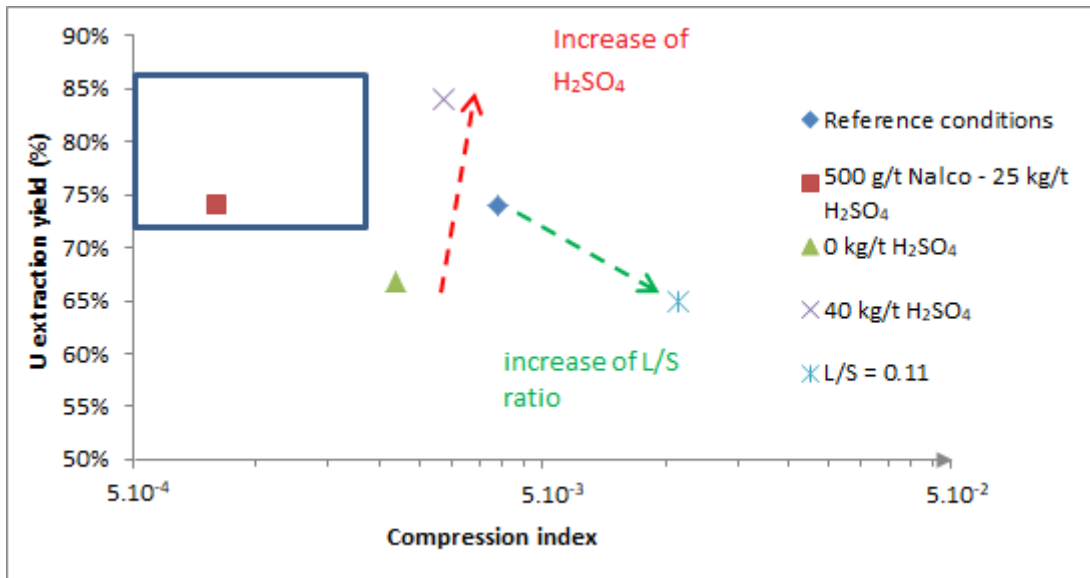


Figure 10: Comparison between the different batches of agglomerates analysed.

Notes: Reference conditions are 25 kg/t of sulfuric acid at agglomeration, L/S ratio of 0.08 and 0 g/t of Nalco binder. The blue square corresponds to conditions for better agglomerates compared to RC agglomerates (higher or similar uranium extraction extent and lower significant compression index)

Figure 10 replaces the different batches of agglomerates in function of their uranium extraction extent and their compression index, which can be related to agglomerate strength.

In the purpose of improving uranium recovery through optimized agglomeration process, agglomerates having a higher leaching strength than RC agglomerates would be needed. Figure 10 indicates that neither the increase of sulfuric acid content at agglomeration nor the increase of L/S ratio at agglomeration allowed the formation of stronger agglomerates. Only Nalco-bound agglomerates do have a significant higher leaching strength (i.e. a lower compression index) compared to RC agglomerates and maintain a similar uranium extraction extent for the same leaching time. Moreover, as the leaching strength of Nalco-bound agglomerates is higher, one can suppose that they may be leached longer than RC agglomerates before their entire degradation, improving in this way uranium recovery. Such results may provide a basis for uranium ore agglomeration improvement, to enhance heap leaching. However other factors influence the choice of agglomeration parameters and the use of a binder as the polyacrylamide Nalco, as the economic cost caused by the addition of the binder. Heap-scale tests using such agglomerates will be conducted further to evaluate the resulting gain versus the cost.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of AREVA Mines, Christophe Morlot and Cedric Demeurie for their help.

Conclusions

L'ensemble des essais présentés dans cette partie avait pour objectif de mieux identifier l'impact des différents paramètres d'agglomération sur la structure, la porosité et l'évolution des agglomérats au cours de la lixiviation. Il en ressort en particulier que :

- L'ajout d'acide sulfurique à l'agglomération est responsable de la **pré-dissolution des chlorites, illites et des minéraux uranifères**, causant la **formation de la matrice alumino-silicatée primaire**. L'étude de lots d'agglomérats réalisés avec différents teneurs en acide sulfurique à l'agglomération (0, 25 et 40 kg/t) a en particulier montré que d'une part, l'augmentation de la teneur en acide conduisait à une augmentation des taux d'extraction en uranium lors de la première phase d'agglomération. D'autre part, l'augmentation de cette teneur en acide sulfurique est à l'origine de la **formation d'agglomérats plus fragiles** au cours de la lixiviation, due à l'augmentation des réactions de dissolutions à l'agglomération. Ainsi, le choix de ce paramètre résulte d'un compromis entre des taux d'extraction en uranium acceptables et la résistance des agglomérats.
- Le ratio Liquide/Solide à l'agglomération permet l'augmentation de la taille des agglomérats, notamment par une augmentation de la quantité de matrice primaire formée à l'agglomération, sans augmenter le nombre de minéraux dissouts lors de cette phase. Cette augmentation de la quantité de matrice primaire cause une **diminution de la porosité des agglomérats** et donc ainsi des pourcentages d'extraction. De plus les essais œdométriques montrent que les agglomérats formés sont moins résistants.
- L'ajout d'un polyacrylamide tel que le Nalco comme liant supplémentaire à l'acide sulfurique permet une **augmentation de la résistance des agglomérats**, leur permettant en particulier de résister à des temps de lixiviation plus élevés. A court terme, l'ajout du polyacrylamide n'a pas d'effet sur les taux d'extraction en uranium. En revanche, à long terme, l'augmentation de porosité des agglomérats Nalco, due à leur augmentation de résistance, permet de garantir des taux d'extraction plus élevés que ceux obtenus dans le cas des agglomérats RC.

De tels résultats permettent ainsi d'identifier les paramètres à modifier pour l'obtention d'agglomérats plus résistants garantissant en même temps de meilleurs pourcentages d'extraction de l'uranium. Cela permet, de plus, de clore l'étude des agglomérats sensu stricto à l'échelle d'une particule avant de s'intéresser plus spécifiquement aux processus de lixiviation, autant à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif que d'une colonne métrique. Ces études feront l'objet du Chapitre 5.

CHAPITRE 5 : ETUDE MULTI ECHELLE DE LA LIXIVIATION ACIDE D'AGGLOMERATS

1 Etude de la lixiviation à l'échelle d'une colonne métrique

1.1 Résumé de l'article

Les deux précédents Chapitres se sont intéressés à la lixiviation à l'échelle d'un agglomérat, voire d'un volume élémentaire représentatif d'agglomérats. Ces chapitres ont notamment permis d'identifier les mécanismes provoqués par la lixiviation sur la structure des agglomérats ainsi que l'impact des différents paramètres d'agglomération sur ces particules. Cependant, afin de pouvoir appliquer ces résultats sur un tas de 6 à 9 m de haut, des essais en colonnes métriques puis pluri métriques sont nécessaires. L'application des résultats obtenus aux échelles inférieures (Cf. Chapitres 3 et 4) n'est en effet pas directement extrapolable et des précautions doivent être prises afin de mener à bien ce changement d'échelle. Ainsi, le présent Chapitre a pour objectif d'étudier la lixiviation d'un lot d'agglomérats aux différentes échelles dans le but de caractériser les mécanismes limitants :

- (i) L'échelle d'un volume élémentaire représentatif, afin d'identifier les effets des différents paramètres de lixiviation sur les cinétiques d'extraction de l'uranium.
- (ii) L'échelle d'une colonne métrique d'agglomérats, afin de vérifier l'impact du changement d'échelle ainsi qu'étudier la physique du lot d'agglomérat au cours de la lixiviation. Un système de piston permettant d'appliquer une contrainte sur les agglomérats de la colonne a été mis en place pour simuler des conditions de lixiviation à différentes profondeurs au sein d'un tas.
- (iii) La construction d'un modèle numérique de lixiviation, basé sur les résultats obtenus lors des études précédentes. Un tel modèle pourrait à terme être adapté pour modéliser un tas de 6 à 9 m de haut.

Comme pour les Chapitres précédents, les études à l'échelle du volume élémentaire représentatif ont été réalisées à l'aide d'une colonne décimétrique, selon un protocole similaire à celui décrit dans le Chapitre 2. L'impact de la taille des agglomérats, du débit d'irrigation et de la teneur en acide sulfurique de la solution de lixiviation ont été étudiés. Il en ressort que ces trois paramètres ont peu d'influence sur la lixiviation. L'ensemble de ces résultats indique de plus que les mécanismes réactionnels au cours de la lixiviation et à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif sont prépondérants par rapport aux phénomènes de transferts externes et internes aux agglomérats.

Les essais de lixiviation en colonne métrique ont permis d'identifier des phénomènes de tassement des agglomérats au début de la lixiviation, conduisant à une diminution de la porosité totale (passage de 60 à 54 %) et de la perméabilité

(passage de 17 à 7 darcy) de la colonne. L'augmentation de la profondeur dans le tas conduit à une diminution similaire. L'étude des solutions de lixiviation a aussi permis d'identifier deux phénomènes :

- (i) Les cinétiques d'extraction de l'uranium obtenues lors des essais en colonnes métriques sont globalement similaires à celles obtenues à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif d'agglomérats, signifiant ainsi que le changement d'échelle n'a pas de réel impact sur les cinétiques de récupération de l'uranium à l'échelle métrique.
- (ii) Le suivi de la concentration en calcium montre la présence de précipitation de gypse lors des premières phases de la lixiviation. Toutefois, la quantité de gypse maximale pouvant être formée est suffisamment faible (environ 1% de la porosité totale) pour ne pas avoir d'impact sur la lixiviation et la structure de la colonne. Un tel résultat permet d'éliminer l'hypothèse de la précipitation de gypse comme cause de colmatage.

Cette conclusion a été confirmée par les essais de lixiviation sous contrainte. En effet, certains essais en colonnes ont conduit à l'apparition de phénomènes de colmatage. Une analyse par tomographie X des sections colmatées révèle que le colmatage est dû à une dégradation mécanique des agglomérats à cause de la contrainte imposée pendant la lixiviation (pour simuler les conditions d'enfouissement). Ceci conduit également à une chute de la macro porosité (de l'ordre de 7%, contre 44% avant colmatage) et de la perméabilité de la colonne (de l'ordre de 7 darcy).

Enfin, l'ensemble de ces résultats ont été utilisés pour la construction d'un modèle de lixiviation. Ce dernier, réalisé à l'aide du logiciel *COMSOL Multiphysics 4.2*, se découpe en deux parties couplées : (i) la première consiste en la modélisation de l'écoulement à partir de l'équation de Richards et en utilisant le modèle de Mualem -Van Genuchten et les paramètres issus de cette solution calés sur les essais de lixiviation ; (ii) la seconde consiste en la modélisation du pourcentage d'extraction de l'uranium (autrement dit le taux de conversion en uranium de la colonne) à l'aide d'une équation de transport des solutés et de l'utilisation d'un terme réactionnel déduit des essais réalisés à l'échelle du volume élémentaire représentatif. Ce modèle permet en particulier de reproduire le comportement autant hydrodynamique que réactionnel de la colonne métrique *sans aucun autre calage préalable du modèle par rapport aux essais en grande colonne*.

L'ensemble de ces résultats est détaillé dans l'article ci-dessous intitulé « *An integrated multiscale approach to heap leaching of uranium-ore agglomerates* » et est en cours de soumission au journal *Hydrometallurgy*.

1.2 Article: An integrated multiscale approach to heap leaching of uranium-ore agglomerates

An integrated multiscale approach to heap leaching of uranium-ore agglomerates

Hoummady Emerence¹, Golfier Fabrice¹, Cathelineau Michel¹, Truche Laurent^{1,2}, Durupt
Nicolas³, Blanvillain Jean-Jacques³, Neto Jeremy³, Lefevre Eric¹

1: Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab., 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

2: Université Grenoble Alpes, CNRS, ISTERre, F-38000 Grenoble, France

3: AREVA Mines, SEPA, 2 route de Lavaugrasse, 87250 Bessines-sur-Gartempe, France

Corresponding author:

Emerence Hoummady: emerence.hoummady@univ-lorraine.fr

Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab., 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Abstract

In heap leaching, agglomerates are commonly used for processing clay rich ores and preventing at the same time clogging phenomena within heaps. However some of these phenomena can still occur. In order to better understand leaching process of uranium ore agglomerates, a multi-scale approach, based on 10-cm columns to achieve a Representative Elementary Volume (REV) of packed agglomerates and meter-scale columns representing heap conditions, was used. Leaching parameters as flow rate and agglomerate size distribution were found to have no effective impact on leaching kinetics and the increase of the sulfuric acid content of the leaching solution caused a slight increase of uranium recovery. Meter scale tests indicated that scaling up had no significant influence on extraction kinetics. They have also shown that column porosity and permeability decreased during irrigation and with the heap depth. This led to the occurrence of clogging. X-ray tomography analyses on clogged sections of the column revealed that this phenomenon came from agglomerate mechanical degradation. In addition, an integrative numerical model of the leaching of the meter scale column of agglomerates was built, combining flow and reactive transport equations where the effective reaction term was directly inferred from the REV experiments. An excellent agreement was observed with 1m-scale column tests.

Key words

Agglomerates, heap leaching, uranium ore, scale-up, column leaching tests, clogging, modelling

1. Introduction

Heap leaching is an industrial method to process low grade ores, consisting in percolating an acid or alkaline leaching solution through a 4 to 10 meter high heap of crushed ores (Ghorbani et al., 2016). This technique is used to process several ores as uranium, copper or nickel laterite ores and is based on fluid-rocks interactions at the heap scale and on the percolation of the leaching solution through ore porosity to dissolve the minerals of interest at the micro-scale (Bartlett, 1997). In this way, the accessibility of these minerals by the leaching solution is a limiting factor (Ghorbani et al., 2011).

However, due to the significant size of heaps and to the leaching time (about 1 year for a 6 to 9 meter high heap), heap leaching process may be hard to investigate. Reduced experimental models and numerical models are used instead. Experimentally, columns from 0.5 to 6 meters high are used to reproduce leaching conditions (Bennett et al., 2012; Robertson, 2017). Such tests allow analysing the influence of the different leaching parameters. However, they contain some bias: Bouffard and West-Sells (2009) noted that the change in leached ore density decreased with the column diameter. This scale reduction decreases the ore packing, due to wall effects, which softly alter mechanical behaviour in the case of column leaching. In addition, heterogeneities at bigger scale as a wide particle size distribution or the presence of inert materials may cause an overestimation of the leaching speed within columns compared to the one measured in situ. Numerical models using parameters fitted with experimental tests were also developed, in order to study the impact of the different leaching parameters (Ghorbani et al., 2016) from very simplified analytical models (Dixon and Hendrix, 1993; Mellado et al., 2009) to more complex mechanistic approaches. They classically describe fluid flow and transport of leached solution through the heap and reaction kinetics with the minerals of interest (Dixon, 2003). In function of the operating conditions (evolution of heap packing or of the heat within the heap), additional

couplings may be required (Dixon, 2000; Valencia et al., 2008). Note that several models were proposed in the literature but few are used in industrial cases (Ghorbani et al., 2016; Robertson, 2017). The main difference between these models lies in the governing assumptions and the related balance equations used to represent dissolved species transport, leaching solution flow and the reactional model. Richards equation in combination with the traditional Mualem-Van Genuchten model is usually chosen to model solution flow through the heap (Robertson, 2017) as the leaching conditions are often partially saturated conditions. However a generalised Darcy model may also be used when the gas phase is considered (Bennett et al., 2012). Moreover, two types of leaching transport models may be distinguished depending on the level of column heterogeneity (Golfier et al., 2007): (i) models considering the heap as a homogeneous medium controlled by diffusion or advection (Bennett et al., 2012) and (ii) dual porosity models, considering the heap as two distinct regions: a stagnant region and a mobile one (Bouffard and Dixon, 2001; Dixon and Petersen, 2003; Robertson, 2017). Such model can be close to the heap state in case of channelling (Ogbonna et al., 2006). At the mineral particle scale, the easiest approach is to consider a uniform reaction model (“uniform- or homogeneous-reaction model”), meaning an uniform penetration of leaching solution within particles, independently of their size. However, when diffusion mechanisms within particles are limiting (Sheikhzadeh and Mehrabian, 2007), most models use the shrinking core model to describe reactions between minerals and the leaching solution (Bennett et al., 2012; Robertson, 2017). Although shrinking core model is easy to apply, it supposes that the particles to be leached are spherical and that minerals repartition is homogeneous, which is not the case in experimental tests (Bennett et al., 2012). All of these models led to identify and assess parameters that influence heap leaching efficiency such as heap temperature or leaching reagent concentration which both impact the dissolution kinetics (Bartlett, 1997; Petersen, 2016). Ghorbani et al. (2011) also point out heap permeability as a

key factor of heap leaching. If the percolation time of leaching solution is too slow, chemical reactions between the reagent and the minerals cannot occur and in the other hand, if this characteristic time is too high, it might result in the flooding of the ore (Ghorbani et al., 2016). In addition, a low porosity may enhance clogging phenomena, causing a decrease of leaching efficiency and heap collapsing. An uneven permeability is also reported to induce channelling so that some part of the heap would not be irrigated. Such permeability issues are mostly caused by the ore nature and especially high clay and fine particles content (Ghorbani et al., 2011).

To solve this problem, nickel, copper and uranium industries use agglomeration process, consisting in increasing ore particle size distribution by gathering fines and clays (Dhawan et al., 2013). This improves heap permeability and stability and also prevents fines migration during leaching (Bartlett, 1997; Bouffard, 2005; Yijun et al., 2004). Note that most studies of agglomerates heap leaching focus on copper or nickel laterite ore (Dhawan et al., 2013; Kodali et al., 2011; Nosrati et al., 2012a, 2012b) but up to now, the behaviour of uranium-ore agglomerates remains poorly understood. The only exception is the recent study of Hoummady et al. (2017) who have identified changes in uranium-ore agglomerates structure during leaching.

However, this work focuses only on leaching effects at the agglomerate scale and – partially - at the Representative Elementary Volume (REV) scale (by the use of small column leaching tests). The objective of the current work is to upscale these results to the heap scale, by using both REV leaching experiments, meter scale columns leaching tests and numerical modelling. An integrative multiscale approach, illustrated in Figure 1, is conducted for this purpose by (i) identifying the limiting processes at the lower scale and (ii) using these latter for stating the governing assumptions at the heap scale and (iii) predicting the uranium

recovery. In addition, this study also intends to characterize and understand residual clogging phenomena occurring in some cases of agglomerate leaching.

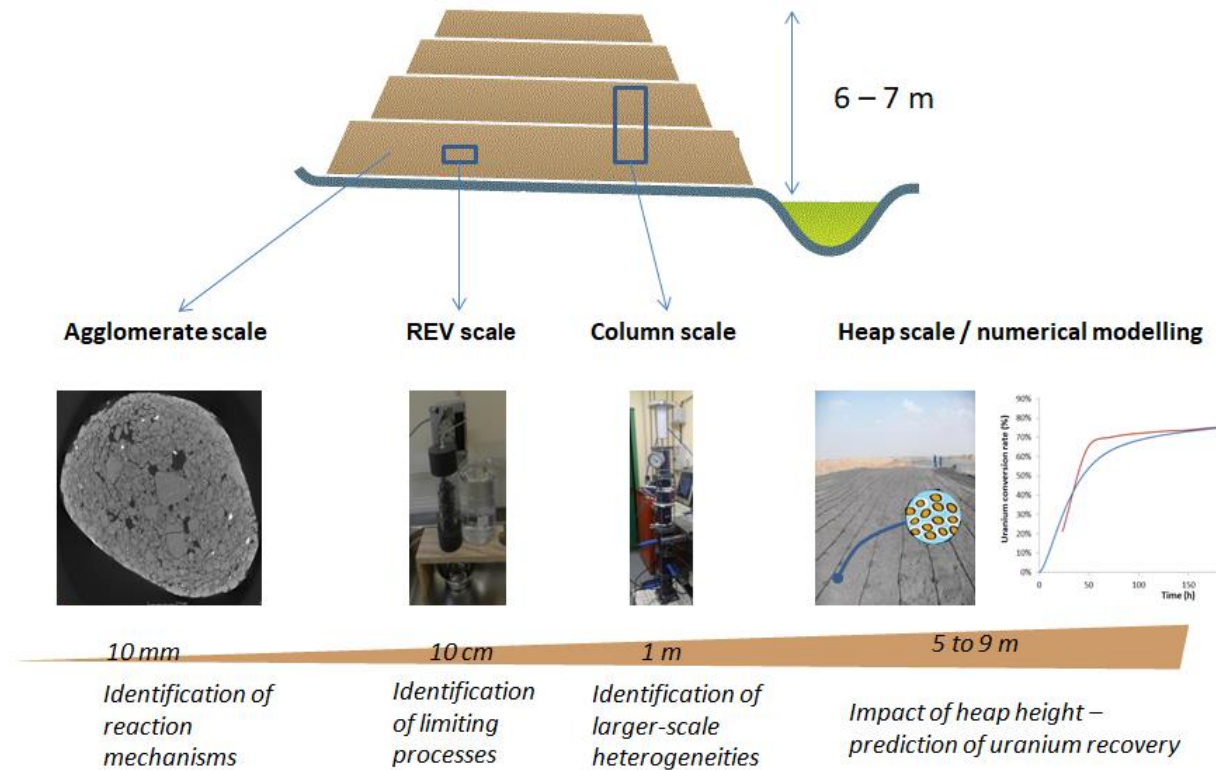


Figure 1: multi-scale analysis of uranium ore agglomerates leaching

2. Materials and methods

2.1 Ore, agglomeration and leaching processes

The agglomerates used in this study were produced from clay-rich sandstone containing about 900 ppm of uranium and more than 10 wt% of clay minerals (mainly kaolinites, illites, mixed layered illite-smectite phases and chlorites) provided by AREVA and originating from Somaïr, Niger. Most of the uranium of this ore is hosted by clay minerals and especially by chlorites. Due to this property and to the high clay content, this ore is ideally suited for the agglomeration process.

Crushed ore was agglomerated with water and sulfuric acid, at a ratio of 25 kg of acid per 1000 kg of ore for a liquid/solid ratio of 0.08 kg/kg, within a cement mixer at a speed of 32 rpm. Half of the water was first mixed with the dry ore and then sulfuric acid mixed with the rest of the water was added and the ore was agglomerated for 3 minutes. Then, agglomerates were stored for maturation during at least 24 h to harden the bonds between the particles of the agglomerate (Pietsch, 2002).

2.2 REV-scale leaching tests

A series of leaching tests in small columns were conducted to assess the existence of mass transfer limitations within and around the agglomerates during leaching. At the REV scale, such limitations can be due to (i) the diffusion through the fluid boundary layer surrounding the agglomerates (external transfer limitation) and (ii) the diffusion through the pores within the agglomerate (internal mass transfer limitation). In addition, the impact of acid concentration which can be a rate-limiting step for the reaction will be also evaluated. Experimental results discussed hereafter will be used as a basis for our upscaling analysis. Note that characterizing the structure of uranium-ore agglomerates prior to and after leaching was previously discussed in Hoummady et al. (2017) and impact of agglomeration conditions on heap leaching efficiency was investigated in Hoummady et al. (2018). Interested readers can refer to Hoummady et al. (2017) for more details about the experimental setup and analytical methods.

About 120 to 150 g of agglomerates of uniform diameter were packed in a 10 cm high column and leached over 10 days with diluted sulfuric acid and at a given flowrate as defined in Table 1. This volume of agglomerates, corresponding to a homogeneous porous medium, is expected to be large enough to achieve a REV of the entire heap. The first batch from Table 1 corresponds to the reference leaching conditions and is noted as RC-batch. The leached

solution was sampled daily and analysed by ICP OES after dilution by a factor 10 with 2% nitric acid (results are given with a measurement uncertainty of 10 %). The extent of extraction of each element was calculated as moles contained in the leach solution to the total moles within the ore. The dimensionless extraction extent η was also calculated for each element as the ratio between the current extent and the final extent of extraction.

Table 1: Leaching parameters used in the experimental tests

Batch	Agglomerates diameter	Flowrate	Sulfuric acid ratio
#1 (RC)	10 mm	7.2 ml/h (i.e. 6 l/m ² /h)	10 g/l
#2	10 mm	7.2 ml/h	5 g/l
#3	10 mm	7.2 ml/h	20 g/l
#4	5 mm	7.2 ml/h	10 g/l
#5	20 mm	7.2 ml/h	10 g/l
#6	10 mm	3.6 ml/h	10 g/l

2.3. Meter-scale column leaching tests

To scale-up leaching studies, leaching tests were carried out in a 1 m high column randomly packed with 9 to 10 kg of variable-size agglomerates. Agglomerates were leached during 13 days with sulfuric acid at 10 g/l and at a flowrate of 45 ml/h (corresponding to a flowrate of 6 l/m²/h). These conditions are similar to reference conditions (RC) defined in

Table 1 for 10-cm columns, using the same surface flow rate and the same sulfuric acid concentration within the leaching solution. In addition, to simulate leaching conditions at different depths within the heap, a constant compressive axial load is exerted on the column corresponding to the vertical stress of the equivalent mass of the overlying material. Three representative depths of the heap leaching process (0 – 1 m, 3 – 4 m and 5 – 6 m) were considered. As for the small columns tests, the leached solution was sampled daily and analysed by ICP OES (results are given with a measurement uncertainty of 10 %). The column weight and the saturation index at different heights of the column (0.3 m, 0.5 m, 0.7 m and 0.9 m) were measured each 5 minutes by means of the Balance Link software and Trime Pico64 TDR probes. Due to column settlement, causing a modification of the porosity, these probes had to be recalibrated during the column tests. These data were used to calculate the column total porosity through leaching. Air permeability measurements before and after leaching were also done. Experiments were repeated twice to check for the reproducibility of the results and similar behaviour was observed.

After each leaching experiment, columns were partially disassembled into 5 subsections of 20 cm high for post-mortem analysis (dry mass and water content measurement). In case of clogging, clogged areas were sampled and analysed by X-ray tomography with a *Nanotom Phoenix* tomograph with a resolution of 50 μ m. Results were then processed, using *VG Studio Max 2.2* software to analyse clogged sections macro porosity.

3. Results and discussion

3.1. Influence of leaching parameters

Three main leaching parameters were studied: (i) the sulfuric acid content of the leaching solution, (ii) the agglomerate size and (iii) the flowrate.

Two different leaching solutions were first tested, each one having different sulfuric acid content (i.e., 5 and 20 g/l – batches #2 and #3). Increasing this content was found to increase softly uranium extraction extent (Figure 2a). Such results are consistent with the leaching process of uranium-ore agglomerates described in Hoummady et al. (2017). Sulfuric acid in the solution causes the dissolution of illites and kaolinites during fluid percolation through the column. Experimental results, however, indicate that the impact of this factor remains low, suggesting that the acid concentration is in a large excess and is not the limiting reactant. Obviously, this small difference of uranium recovery might have an important economic impact but such a change is not conclusive due to the range of the measurement uncertainty.

Then, the influence of internal mass transfer on the uranium recovery rate was investigated by changing agglomerate diameter (batches #1, #4 and #5 for respectively 5-, 10- and 20-mm diameter pellets). Since prior analyses of unleached agglomerates with Falcon 5000 Portable HPGe-based radionuclide identifier (Canberra industries) have revealed that initial uranium content decreased slightly and quasi-linearly with agglomerate diameter - causing an apparent decrease of uranium extraction extent with the increase of agglomerate size - results in Figure 2b were shown as a function of the η ratio. This dimensionless recovery rate was used to overcome initial uranium content and also porosity variations (Figure 2b). It was found to be quasi-constant except for the smallest agglomerates, which means that the uranium recovery kinetics was not significantly limited by internal mass transfer.

Finally, two column experiments (batches #1 and #6) were carried out at two different flow rates, respectively 7.2 and 3.6 ml/h, while the acid concentration remained constant. For comparison purpose, results in Figures 1c-1e are presented in terms of the L/S ratio, calculated as the mass of leached solution injected into the column divided by the initial mass of agglomerates within the column. Considering the measurement uncertainty, no major

difference between the extractions extents at the two flowrates for a part of the analysed elements (Si, Al, Ca, K) was found. As an example, Al recovery for both flow rates is shown in Figure 2c (data not shown for the other species). However, this was not the case for uranium (Figure 2d). Since a change in initial uranium content between two batches of agglomerates was suspected, the dimensionless uranium extraction extent η was also calculated, showing similar kinetics between the two flowrates tested (Figure 2e). Due to the measurement error of 10 % of the ICP OES, the differences of dimensionless uranium extraction extent η between the flowrates were assumed to be not significant. These observations suggest that flowrate has few influence on leaching kinetics. In other words, there is no evidence of significant external mass transfer limitations for acid leaching at the REV scale.

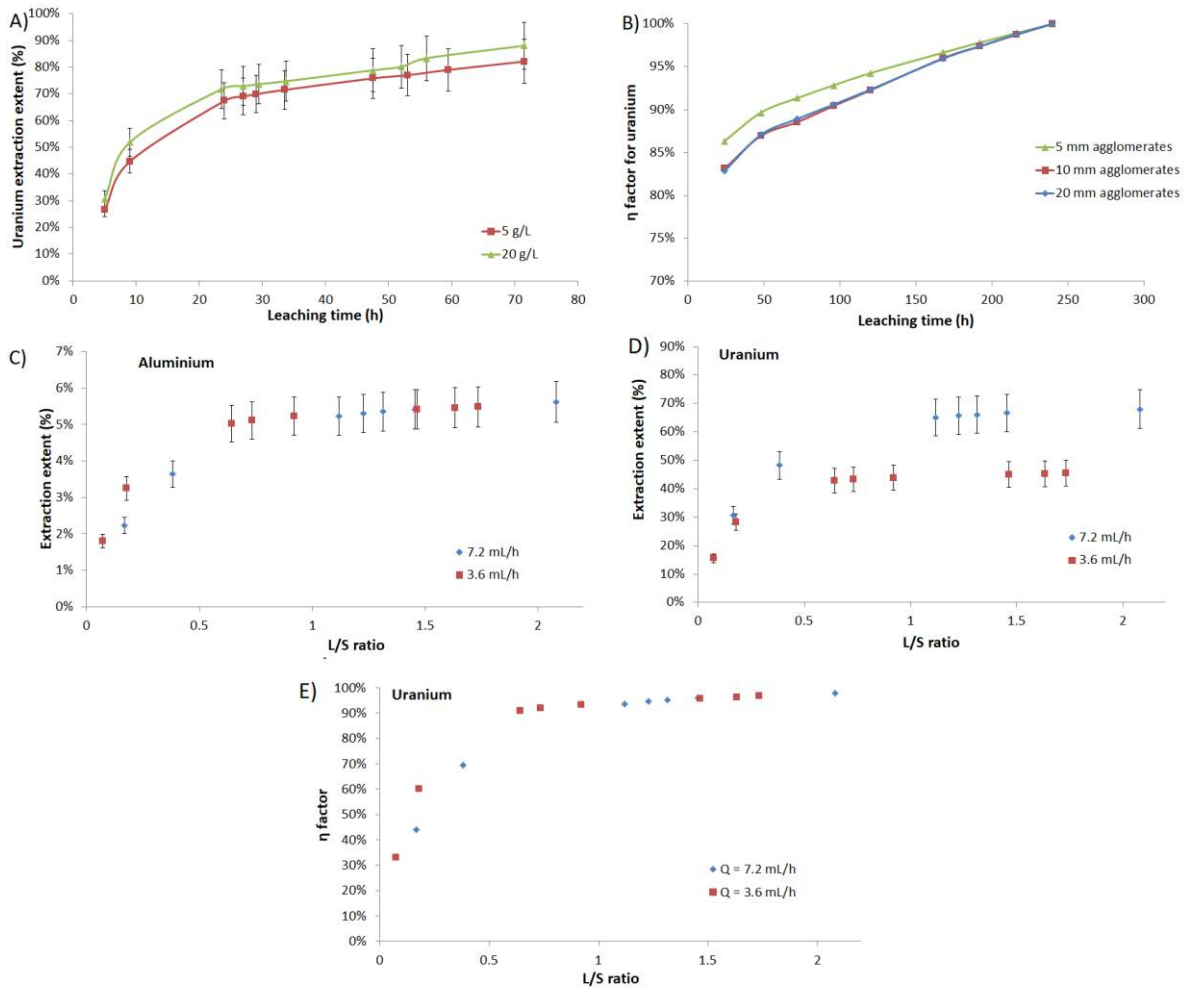


Figure 2: Influence of leaching parameters as sulfuric acid content within leaching solution (A), agglomerate diameter (B) and leaching flowrate on aluminium (C), uranium extraction extent (D) and η factor (E)

Note: Measurement points are only represented in the case of the analysis of the leaching flowrate influence, for a better representation of the similarities between the measurements (C and E)

3.2 Meter-scale column leaching

3.2.1. Evolution of the column during leaching and at different depths

Table 2: characteristics of leaching tests.

Notes: L/S = 0.1 corresponds to about 1 day after the beginning of leaching (transient state) and L/S = 0.9 corresponds to about 7 days after the beginning of leaching (steady state)

Heap depth (m)	0 – 1 m	5 – 6 m	5 – 6 m
Leaching time (days)	13	13	2
Column density at L/S = 0.1	1472.8 kg/m ³	1649.5 kg/m ³	1618.7 kg/m ³
Column density at L/S = 0.9	1456.9 kg/m ³	1686.8 kg/m ³	-
Saturation rate at L/S = 0.9	35.75 %	49.15 %	-
Total porosity at L/S = 0.9	52.06 %	44.62 %	-
Settlement at L/S = 0.9(%)	15 %	15.4 %	12 %
Clogging	No	No	Yes

Leaching conditions and packed bed properties are reported in Table 2 for the three 1 m-scale column experiments. Continuous monitoring of the column mass and water content were used to recover crucial information about the behaviour of the packed bed of agglomerates such as changes in total porosity or saturation of the column during leaching. A mass balance calculation has shown consistency between measurements of water saturations and agglomerate column weight (Figure 3a). As an illustrative example, we compare in Figure 3b the changes in total mass of water within the column as a function of the L/S ratio for the two limit cases of burial depth, 0-1 and 5-6 m. Three leaching steps can be highlighted: (i) a preliminary step of filling of the column with leaching solution corresponding to the time needed by the solution to percolate down to the bottom of the column (L/S ratio < 0.1 for the 0-1 m depth), then (ii) a transient drainage step of the column (0.1 < L/S ratio < 0.25 for the 0-1 m depth) and finally (iii) a steady state in which the mass fluxes of leaching solution going in and out of the column are equal (L/S ratio > 0.25 for the 0-1 m depth). The second step can be related to the settlement of the column material due to the variation in pore-fluid pressure when drainage occurs. This is consistent with the decrease of column total porosity observed during the early hours of leaching (Figure 3c). This total porosity decreases logically with the

pre compaction of the column, i.e., with the burial depth. Permeability analyses reveal a similar trend (16 darcy for the 0 – 1 m column and 7 darcy for the 5 – 6 m column after settlement). The establishment of the steady-state regime is also slower as we can see in Figure 3b. In addition, the saturation rate on a vertical profile at a ratio L/S of 0.9 (i.e. during the steady-state regime) was measured. Figure 3d highlights that the water saturation remains quasi-constant through the heap during this regime. At the basis of the column, this rate slightly decreases probably due to outflow geometry.

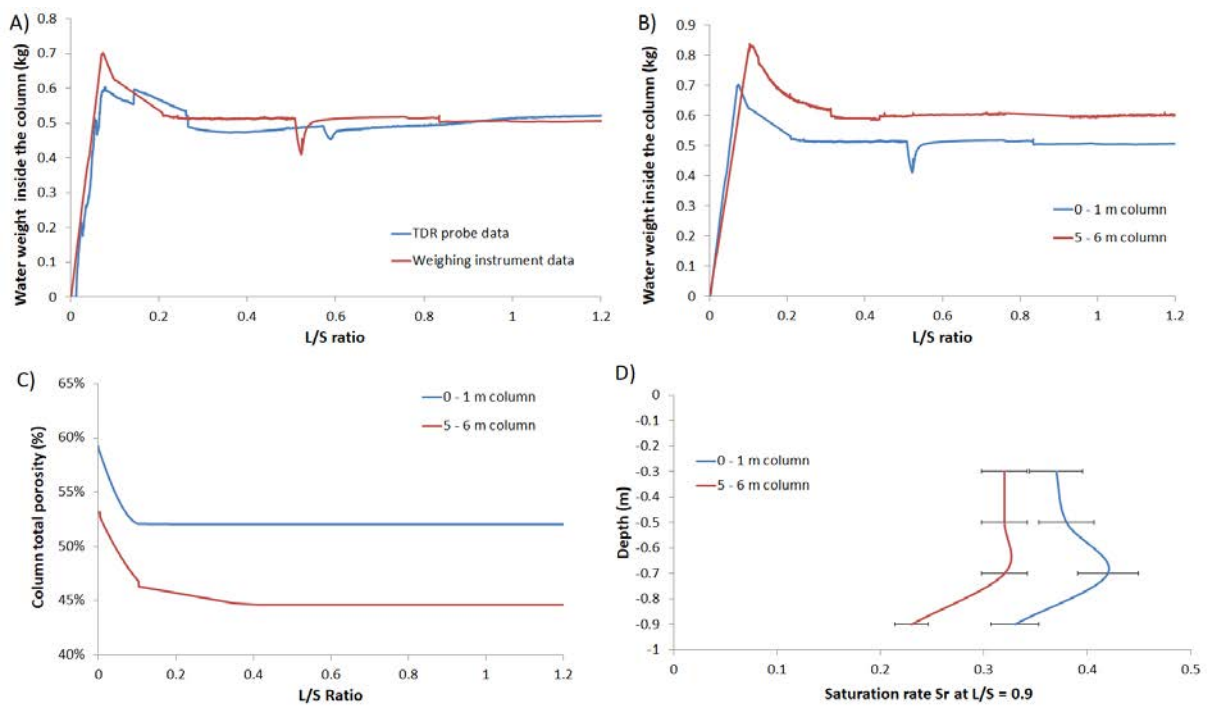


Figure 3 : Comparison of the water weight inside the column calculated by the probe data and measured by the weighing instrument (A), evolution of water weight of the columns through time (B), changes in column porosity with time (C) and vertical saturation profile at L/S = 0.9 (D) Notes: three steps are distinguished: a filling step, a drainage step and a steady step

Leached solutions were also analysed. pH of the solution before and after the percolation through the column was similar, indicating that sulfuric acid is in excess for the tests at this scale. In this way, this factor is not a limiting factor for leaching. As recovery curves during leaching were similar to those obtained at REV scale (Hoummady et al., 2017), a specific attention was paid to uranium and calcium. Figure 4a shows that calcium molar concentration

exhibits similar three-step behaviour than the column water content. In addition, during the transient stage of water filling, calcium concentration exceeds the gypsum solubility, indicating this mineral tends to precipitate during the early stages of leaching. As gypsum has been found to cause clogging in some cases (Agatzini-Leonardou and Zafiratos, 2004), additional investigation is needed to elucidate this assumption. For this purpose, we estimated the total volume of gypsum which may be formed if all the calcium contained within the column precipitated. This volume reaches about 0.6% of the volume of the column, i.e. about 1% of the total porosity of the column. This value is too small to be the cause of clogging in the case of the studied ore and to have a real impact on the porosity. Moreover, column homogeneity along the vertical precludes the presence of localised precipitation due to heterogeneous calcium distribution. This finding will be confirmed by X-ray images of clogged sections in the next section.

We also observe in Figure 4b that around 75% of the uranium was recovered during leaching. Final recovery rates are higher than in REV experiments but this depends on the agglomerate size of interest (recovery rates vary between 65% and 90% for 5mm- to 20mm-diameter agglomerates in 10-cm columns). As previously noted, a direct comparison of uranium recovery rate is partially biased because this rate is based on the total uranium content within the ore that may vary with the agglomerate size under consideration. Comparison of dimensionless uranium extraction extent η supports this assumption (Figure 4c). It results that the curves of uranium recovery are very similar for both experiments, independently of the initial uranium content. In other words, effective reaction (column-scale) and apparent reaction (REV scale) kinetics are very similar, thus validating the use of smaller columns tests to study agglomerate leaching.

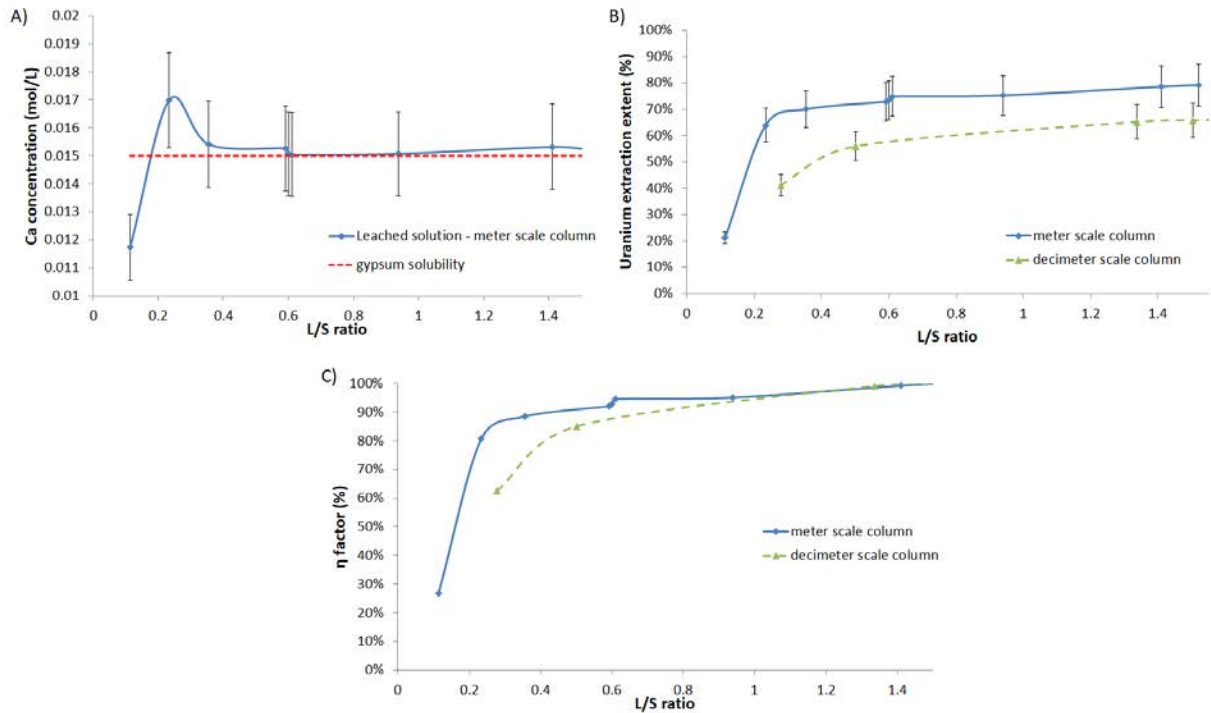


Figure 4: Evolution of A) Calcium concentration, B) Uranium extraction extent and C) η factor during leaching

Notes: the comparison is done with references conditions decimeter scale columns tests (i.e. agglomerates of 10 mm diameter, 10 g/l of sulfuric acid within the leaching solution and a flow rate of 7.2 ml/h)

3.2.2. Analysis of clogged areas

To go further in the analysis, let us take a closer look at the way clogging occurs. During the tests, the two columns representing the conditions at the middle of the heap (3 – 4 m of depth) and one of the columns corresponding to the bottom of the heap (5 – 6 m of depth) clogged during the early stages of leaching. In all cases, clogging occurred in the upper 0 – 20 cm layer, i.e. where the maximal vertical stress due to compaction applies. The clogged sections were analysed by X-ray tomography and compared to a non-clogged un-leached section (Figure 5 a, b). In this latter, agglomerates are still noticeable, contrary to the clogged section where no inherited structure is observed. Agglomerates are mechanically degraded by the weight of the heap above, subsequently causing clogging. We suppose that the weight of the heap above and the settlement during the first step of leaching deform the agglomerates

and, combined with acid fluid percolation, gradually causes their degradation. This also yields a decrease of both macro-porosity (i.e. the porosity between the agglomerates) from 44% for the non-clogged section to 7% for the clogged section and permeability from 17 darcy to 6 darcy (Table 3). In this way, the water saturation of the section increases and enhances the agglomerate degradation at the same time. Pore connectivity was also found to decrease in the presence of clogging as shown in Figure 5d, leading to channelling of leach solutions, unlike in non-clogged sections where porosity is uniformly distributed (Figure 5c) and the leaching solution flows in a homogeneous way through the column.

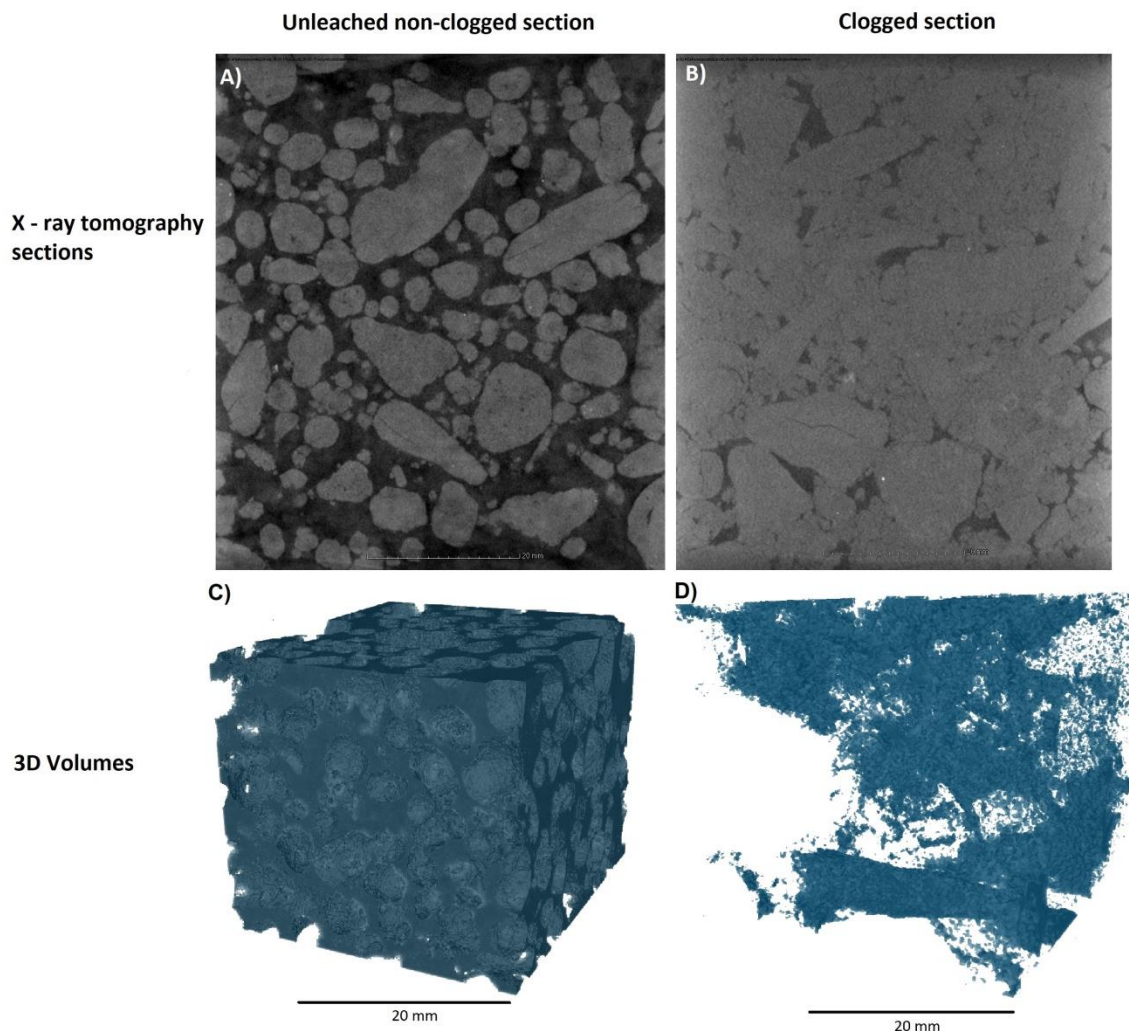


Figure 5: X-ray tomography analyses of A) unleached non-clogged section B) leached clogged section and 3D porosity volume of C) unleached non-clogged section and D) leached clogged section

Table 3: Evolution of sections macro porosity and permeability caused by clogging

	Macro porosity (%)	Permeability (Da)
Unclogged section	44 %	17 Da
Clogged section	7 %	6 Da

3.3. Numerical model of acid leaching of uranium-ore agglomerates at the 1-m column-scale

3.3.1. Governing assumptions of the model

At this point, we have to infer from REV-scale experiments the governing assumptions for heap acid leaching and build an upscaled numerical model capable of predicting the uranium recovery rate. Effective reaction kinetics will be directly upscaled from REV measurements so that lower-scale information is not discarded. Model assumptions that govern flow and transport processes can be stated as follows:

- (i) The acid flow is supposed one-dimensional (from the top to the bottom of the heap) under variably saturated conditions.
- (ii) Mass transfer limitations (both internal and external) do not significantly affect the observed reaction rate as shown by REV-scale leaching tests and are also neglected at the column scale.
- (iii) Uranium dissolution kinetics is not influenced by the recovery rate of the other elements in solution. Uranium dissolution and mass transport across the column can be therefore uncoupled and modelled independently of the other mineral species.
- (iv) Acid concentration is assumed to be in large excess within the column so that it is constant with time and all along the column. No mass balance equation is required for acid species.

(v) In a first step, hydro-mechanical coupling is discarded so that changes in porosity and permeability are neglected. As a consequence, we will focus only on 0-1m column leaching tests and the transient behaviour before bed settlement will not be explicitly simulated.

The resulting model has been built with the COMSOL Multiphysics 4.2 software, using parameters deduced from the previous experiments. A 1D meter-scale column, having dimensions similar to those used previously, was modelled.

3.3.2. Flow model

Fluid flow in the variably-saturated column was modelled using the Richards equation coupled with the model of Van Genuchten and Mualem so that we have

$$(C + S_e S) \frac{\partial h_c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[-K_w^*(\theta) \frac{\partial}{\partial z} h_c \right] = 0 \quad (1)$$

where the apparent hydraulic conductivity $K_w^*(\theta)$ is defined by

$$K_w^*(\theta) = K_w k_{rw} = \frac{\rho_w g k}{\mu_w} k_{rw}(\theta) \quad (2)$$

with S the specific storage coefficient (m^{-1}), S_e the effective saturation (-), C is the specific moisture capacity (m^{-1}), z the vertical elevation (m), θ the water volume fraction (-), t is time (s), k the intrinsic permeability (m^2), μ_w the dynamic viscosity of water (Pa/s), K_w the water hydraulic conductivity (m/s), k_{rw} the water relative permeability (-), and $h_c = p_w / \rho_w g$ the hydraulic head (m) where p_w is the water pore pressure (Pa) and ρ_w the water density (kg/m^3). Changes in relative conductivity, soil moisture and pressure head are described by the following relationships

$$\theta = \begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r)S_e & h_c < 0 \\ \theta_s & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$S_e = \begin{cases} \frac{1}{(1 + |\alpha h_c|^n)^m} & h_c < 0 \\ 1 & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$C = \begin{cases} \frac{\alpha m}{1-m} (\theta_s - \theta_r) S_e^{\frac{1}{m}} (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m & h_c < 0 \\ 0 & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (5)$$

$$k_{rw} = \begin{cases} S_e^l (1 - (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m)^2 & h_c < 0 \\ 1 & h_c \geq 0 \end{cases} \quad (6)$$

We denote θ_s and θ_r the residual and saturated water content respectively. α , m , l and n are the Mualem-Van Genuchten parameters.

Initially, the column has an uniform pressure head fixed at -0.075 m. An inward flux is imposed at the inlet as $N_0 = 1.41 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ and a free drainage boundary condition is imposed at the outlet. Numerical parameters were fitted against experimental saturation curves and they are given in Table 4. Both hydraulic conductivity and both water volume fractions were extracted from data coming from meter scale column experiments.

Table 4: Parameters used for the flow model

Parameter	Value
Hydraulic conductivity K_w (m/s)	$1.6 \cdot 10^{-4}$ m/s
Water volume fraction at saturation θ_s	0.58
Residual water volume fraction θ_r	0.09
α	19.297
n	8
l	0.689

The average saturation curves and local profiles at different cross-sections are presented in Figure 6. The comparison reveals a very good agreement between experimental data and numerical predictions for the mean effective saturation during the steady state. The TDR

measurements give similar conclusions. However, the model fails to reproduce the transient regime and especially the stage of saturation decrease. As previously explained, this mechanical process is due to the settlement of the packed bed. To obtain similar behaviour, a more complex model taking into account the hydro-mechanical couplings would be required so that column permeability and effective compressibility may vary during leaching.

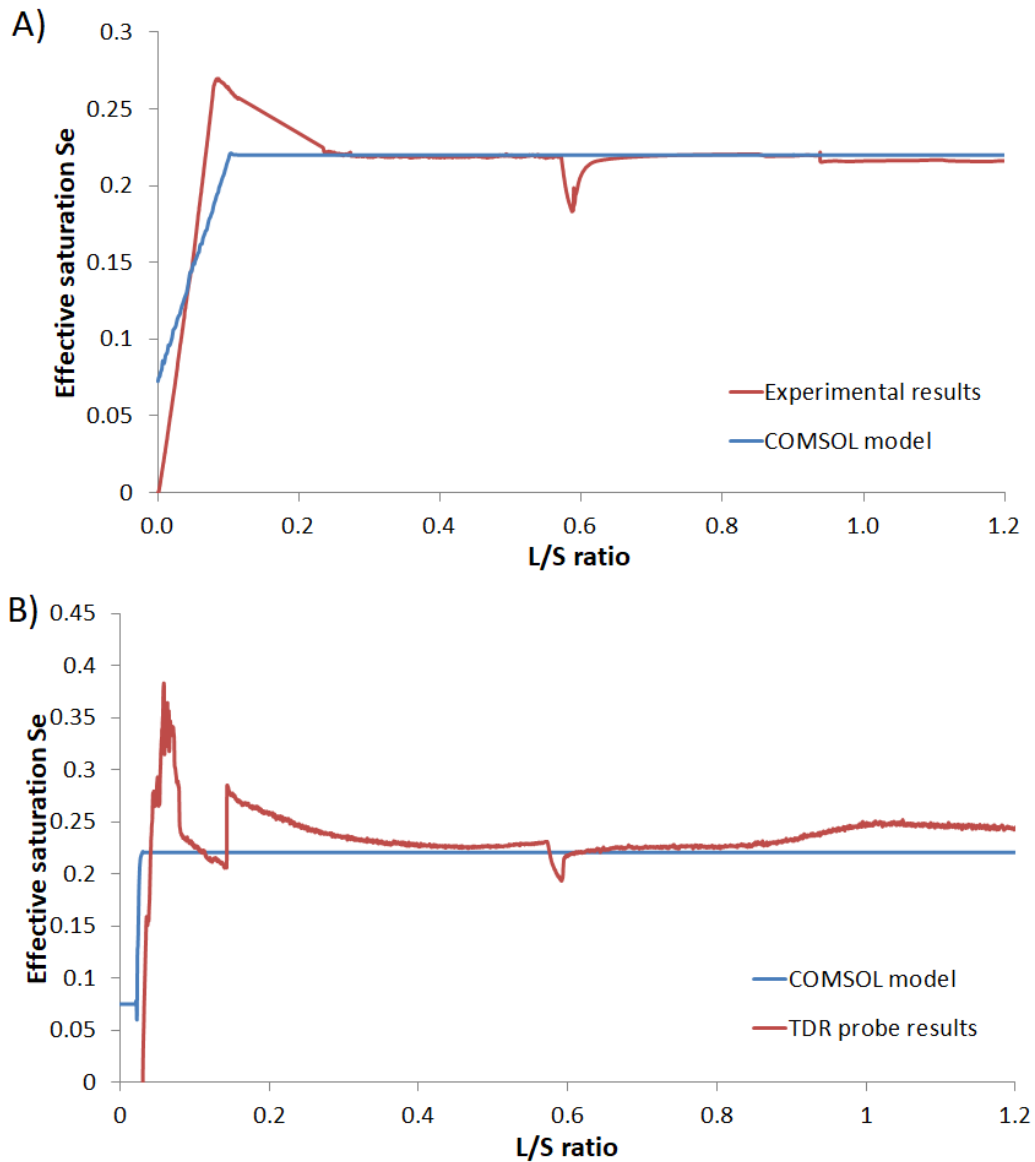


Figure 6: Comparison of effective saturation evolution during leaching between experimental results and COMSOL model for A) the entire column B) a cross section at 0.3 m depth within the column

3.3.3. Uranium transport model

Two mass balance equations were used to describe uranium extraction and transport of the dissolved mineral within the column. As previously mentioned, only uranium mass transport governing equations are here considered since any geochemical couplings with the other mineral species are neglected. We denote by c_U^s and c_U^{aggl} respectively the uranium concentration in the acid solution and in the agglomerates. The set of governing differential equations is written as follows:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c_U^s) + \frac{\partial}{\partial z}(u c_U^s) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_U \frac{\partial}{\partial x} c_U^s \right) + R_{eff} \quad (7)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial c_U^{aggl}}{\partial t} = -R_{eff} \quad (8)$$

with θ the water content, u the fluid-averaged velocity of the leaching solution inside the column (both determined by the Richards equation in the previous part of the model), D_U the axial dispersion coefficient of uranium in water, ρ_{aggl} the agglomerate density, ε the column porosity (assumed to be constant in the absence of hydro mechanical couplings) and R_{eff} the effective reaction rate at the column scale. A constant concentration is imposed at the inlet, $c_U^s(z=0, t) = 0$ and a boundary condition of convective flux type is specified at the outlet. The initial conditions are defined by:

$$c_U^s(z, t = 0) = 0 \quad (9)$$

$$c_U^{aggl}(z, t = 0) = c_U^0 = 900 \text{ ppm} \quad (10)$$

The axial dispersion coefficient of uranium flowing through the column was fitted against experimental curves as $D_U = 3.35 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. The effective reaction rate R_{eff} is only expressed as a function of the local uranium recovery rate χ , calculated as the ratio between the present mass of recovered uranium and the initial mass of uranium within the agglomerates, i.e.,

$$\chi(z,t) = \frac{c_U^0 - c_U^{agglo}(z,t)}{c_U^0} \quad (11)$$

This effective reaction rate is directly extracted from the apparent reaction rate R_{REV} measured at the REV-scale, as stated in the assumptions of the model so we have:

$$R_{eff}(\chi) = R_{REV}(\chi) \quad (12)$$

Changes in the reaction rate R_{REV} as a function of χ are calculated from REV-scale leaching experiments and plotted in Figure 7. A polynomial function $f(\chi)$ is fitted on this experimental correlation and used instead in our simulations with COMSOL Multiphysics for the sake of simplicity.

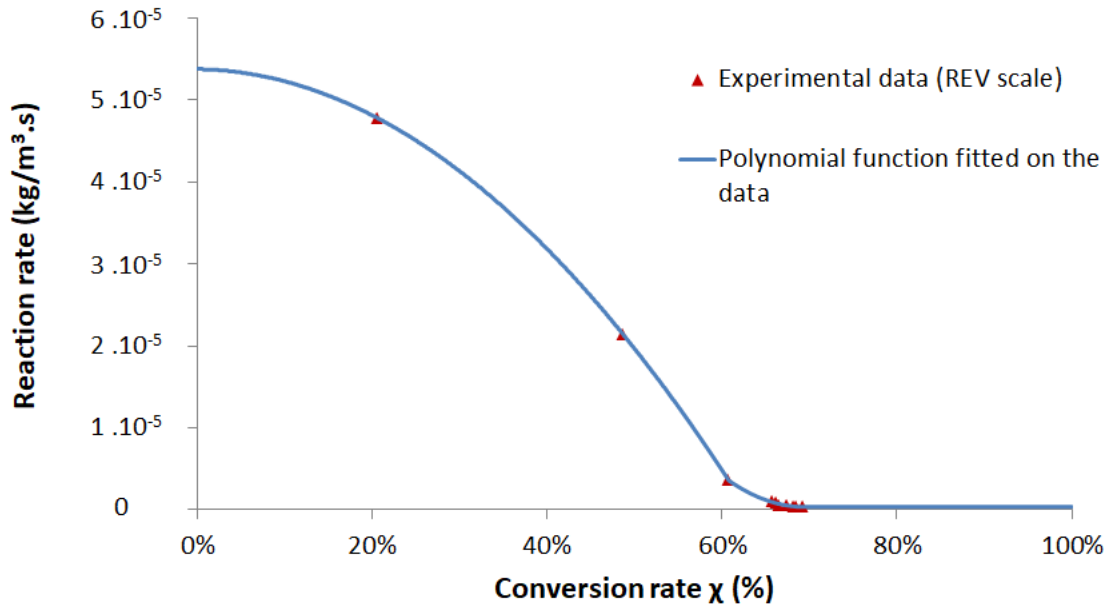


Figure 7: Relation between the reaction rate and the conversion rate extracted from REV-scale leaching experiments

Comparison between experimental and numerical uranium global recovery is reported in Figure 7. We observe a good agreement between both curves especially at long term. The discrepancy during the first one hundred hours of leaching may be attributed to the

underestimation of the saturation in the flow model, as a result of the absence of mechanical coupling. Another explanation is the lack of experimental data at the VER-scale for $L/S < 0.4$ that induces an uncertainty on the effective reaction rate value at the very start of the heap leaching process. This satisfying prediction of uranium leaching recovery is particularly striking since reaction rates were extracted from REV-scale column experiments and apart from the axial dispersion coefficient of uranium, no fitting with the meter –scale column experiments was employed. This comparison justifies the use of small-scale column experiments to investigate uranium-ore agglomerate leaching at the heap scale.

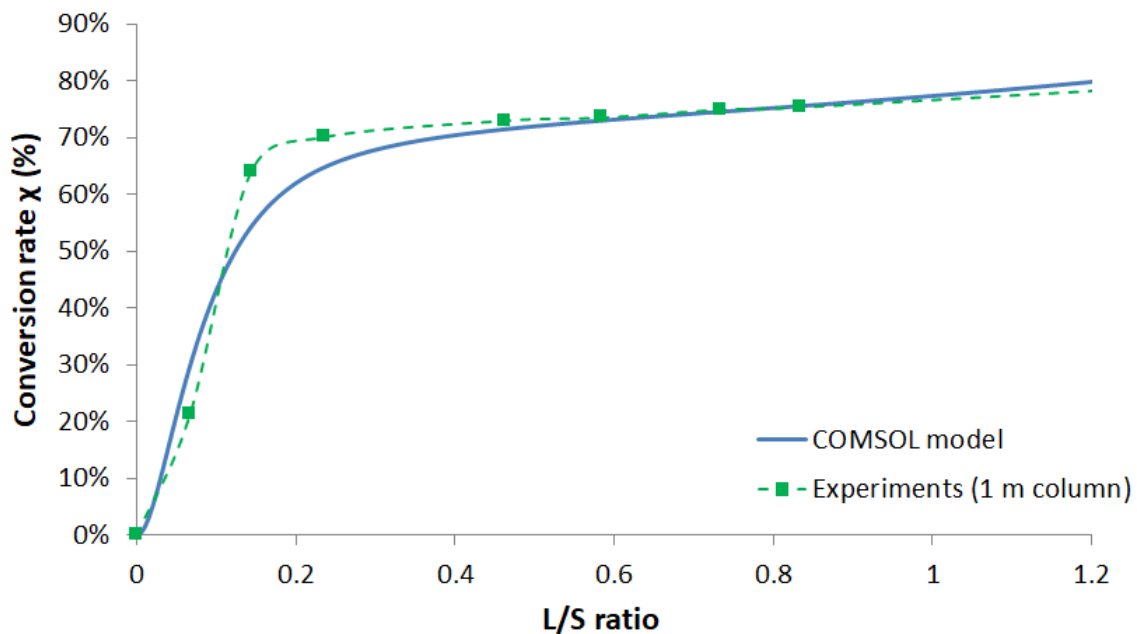


Figure 8: Changes in the global recovery rate of uranium during leaching and comparison between experimental results (0-1 m column) and COMSOL model

4. Conclusions

The present paper focuses on the column leaching behaviour of uranium-ore agglomerates at different scales, from the representative elementary volume of the heap to the meter-scale columns tests. An original experimental set-up has been used to reproduce and investigate the leaching conditions at various depths within the heap.

Effect of leaching parameters was investigated from REV-scale leaching tests. Based on these results, several physical assumptions were set forth and we derived a numerical model of a 1-meter column of agglomerates, coupling Richards and reaction-advection-diffusion equations to simulate flow within the column and uranium recovery. A good agreement has been found with the meter-scale experiments, representative at the top of the heap.

From the results obtained in this work, our primary findings and recommendations for future work on this topic can be stated as follows:

- REV-scale experiments have revealed less or no evidence of mass transfer limitations during uranium-ore agglomerate leaching. This supports the assumption that the overall reaction rate is dominated by kinetics.
- The same series of experiments in 10cm-columns has highlighted a small impact of the acid concentration in the range of values we investigated. In addition, meter-scale experiments have shown that the sulfuric acid was in excess and not the limiting reactant. Accordingly, we have neglected changes in acid concentration in the numerical model and kept this parameter as constant. However, it should be kept in mind that this assumption is questionable for a heap of 6 to 9 meter high. An additional mass balance equation for the sulfuric acid would be required to extend the model at the heap scale and to describe the acid consumption with depth (and the related impact on the uranium recovery).
- The origin of the plugging problem observed during heap leaching has been elucidated. First, chemical analyses of the leaching solution have confirmed the small quantity of dissolved calcium and discarded the chemical origin assumption – due to gypsum precipitation - for this plugging. The application of the vertical stress due to the heap weight in meter-scale leaching experiments was found to cause agglomerate

degradation, which in turn induces a strong decrease of permeability and porosity, leading to clogging. This cause purely mechanical has been confirmed by X-ray tomography imaging. Using stronger agglomerates may be a solution to address this issue and improve leaching efficiency. A preliminary research on the use of polyacrylamide binder with uranium-ore agglomerates and its impact on their mechanical properties have been conducted in Hoummady et al. (2018). Further columns tests, using such improved agglomerates, would be required to assess their technical applicability at the heap scale.

- Based on the physical assumptions inferred from REV experiments, we derived a numerical model of acid leaching at the meter-scale. Further improvement of model forecasting capabilities, especially at early times of leaching, will require to integrate mechanical coupling. It should provide a sound basis for application at the heap scale.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of AREVA Mines, Christophe Morlot and Cedric Demeurie for their help.

1.3. Conclusions

L'ensemble des essais présentés dans cette partie avait pour objectifs d'étudier la lixiviation d'agglomérats à différentes échelles. Il en ressort en particulier que :

- Les phénomènes réactionnels au cours de la lixiviation sont prépondérants par rapport aux transferts internes et externes aux agglomérats.
- L'extraction de l'uranium est corrélée positivement avec la teneur en acide sulfurique de la solution de lixiviation.
- Le changement d'échelle entre un volume élémentaire représentatif d'agglomérats et une colonne métrique d'agglomérats n'a pas d'impact sur les cinétiques d'extraction de l'uranium.
- Au cours de la lixiviation, des phénomènes de tassement ont lieu, conduisant à une réduction de la porosité et de la perméabilité de la colonne. De plus, dans certain cas, ces phénomènes peuvent également conduire à la dégradation mécanique des agglomérats, entraînant des phénomènes de colmatage.
- Un modèle de lixiviation basé sur les paramètres issus des essais expérimentaux a été mis en place, permettant de reproduire les conditions hydrodynamiques et chimiques au sein de la colonne.

De tels résultats ouvrent plusieurs perspectives. En effet, le modèle construit pourrait être généralisé à une échelle supérieure pour prédire par exemple les comportements de lixiviation sur un tas de 6 à 9 m de haut. Cependant, ceci nécessiterait de tenir compte de la consommation en acide et en fer III de la solution de lixiviation au travers du tas. En effet, si cet effet est négligeable sur une colonne de 1 m de haut, il ne l'est pas pour des échelles supérieures. Ainsi, plus la solution percole au travers du tas, plus celle-ci voit sa concentration en acide sulfurique diminuer, ce qui conduit à une baisse des rendements d'extraction de l'uranium. Il faudrait ainsi introduire une équation couplée supplémentaire de conservation de la masse d'acide dans le modèle établi dans l'article précédent.

Enfin, les phénomènes de colmatage identifiés lors des essais sont liés à l'utilisation d'agglomérats qui ne sont pas assez résistants pour supporter le poids du tas, entraînant ainsi leur dégradation mécanique. L'utilisation d'agglomérats plus résistants tels que ceux qui ont été étudiés dans le Chapitre 4 (agglomérats Nalco) pourrait constituer une alternative aux agglomérats CSA afin de réduire les phénomènes de colmatage.

2. Etude de l'influence de l'ajout d'un polyacrylamide à l'agglomération sur la lixiviation à l'échelle métrique

Les essais œdométriques présentés dans le Chapitre 4 ont montré que l'ajout d'un polyacrylamide fourni par *Nalco Chemical Company* à l'agglomération permettait la formation d'agglomérats plus résistants aux contraintes mécaniques. De plus, ces agglomérats conservent une meilleure porosité au cours de la lixiviation, ce qui entraîne une augmentation légère des cinétiques d'extraction au cours de la seconde phase de traitement. Un tel procédé d'agglomération pourrait donc permettre de résoudre les phénomènes de colmatage constatés dans la partie précédente. Lors de la présente partie, des essais préliminaires de lixiviation en colonne métrique ont été réalisés en suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2, tout en remplaçant les agglomérats CSA par les agglomérats du lot Nalco, dont les conditions d'agglomération ont également été décrites dans le même chapitre. Deux essais ont été réalisés : un essai sans contrainte supplémentaire (colonne 0 – 1 m) et un essai comprenant une contrainte équivalente à celle du poids représenté par 5 m d'agglomérats (colonne 5 – 6 m).

2.1. Caractérisation structurale des colonnes Nalco

Le suivi massique et du tassement des colonnes Nalco ont permis le calcul de leur taux de saturation ainsi que de leur porosité totale (Cf. figures 39 et 40). Il en ressort en particulier que les colonnes contenant les agglomérats avec le liant se tassent moins au cours de la lixiviation, ce qui réduit le phénomène de diminution de la porosité pendant l'irrigation. De la même façon, l'ajout du liant augmente légèrement la perméabilité à l'air de la colonne après lixiviation (passage de 17 Da à 21 Da). En parallèle, l'ajout du liant contribue à une diminution du taux de saturation de la colonne, c'est-à-dire à la capacité de rétention d'eau.

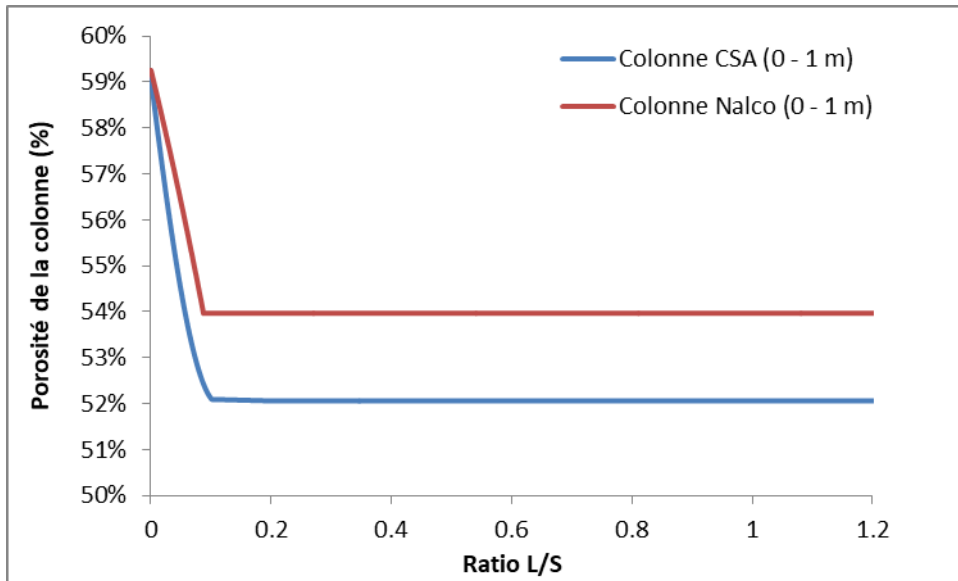


Figure 39: Evolution de la porosité totale d'une colonne métrique en fonction du type d'agglomérats

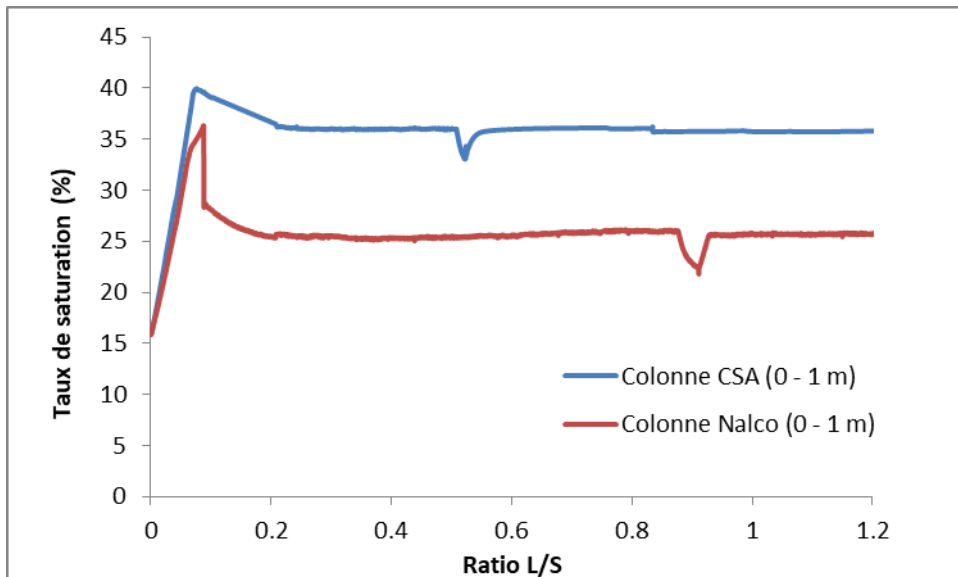


Figure 40: Evolution du taux de saturation d'une colonne métrique en fonction du type d'agglomérats

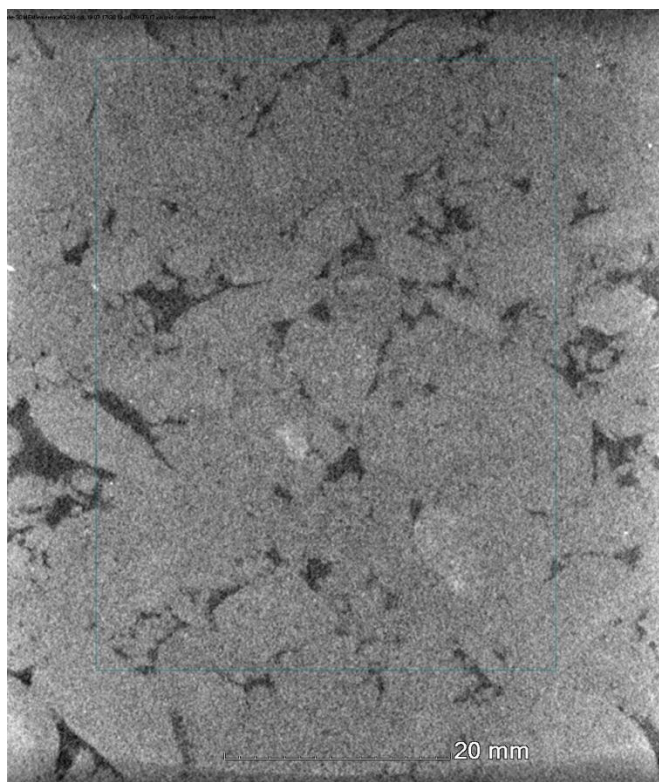


Figure 41: Analyse par tomographie X d'une section de colonne colmatée (agglomérats Nalco)

Cependant, malgré ces premiers résultats tendant à indiquer que les agglomérats Nalco utilisés permettent la mise en place de colonnes et donc de tas plus résistants à la contrainte, des phénomènes de colmatage ont été de nouveau identifiés au sein de la colonne 5 – 6 m, de façon similaire à ceux observés sur des colonnes d'agglomérats CSA sous la même contrainte. L'analyse par tomographie X de la section colmatée révèle que les agglomérats ont été dégradés, causant ainsi le colmatage de la colonne. Les agglomérats Nalco utilisés ne sont donc pas suffisamment résistants pour supporter la contrainte mécanique induite par le poids du tas (Cf. figure 41). Cependant, l'utilisation des agglomérats Nalco permet néanmoins de préserver partiellement la porosité de la colonne sous l'effet du colmatage par rapport à une colonne colmatée utilisant des agglomérats CSA (12.5 % contre 7% de porosité dans le cas d'utilisation d'agglomérats CSA) confirmant l'intérêt d'un tel liant pour le procédé de lixiviation.

2.2. Analyses de la solution de lixiviation

Les analyses par ICP OES des solutions de lixiviation en sortie de la colonne remplie d'agglomérats Nalco ont permis le calcul du pourcentage d'extraction de l'uranium au cours de cet essai (Cf. figure 42). A première vue, ce pourcentage est plus faible lors de l'utilisation d'agglomérats Nalco (passage de 79 à 69%). Cette diminution du pourcentage d'extraction en uranium lors de l'utilisation des agglomérats Nalco par rapport aux agglomérats CSA serait cohérente avec les

résultats du Chapitre 4 montrant que lors de la première phase de lixiviation, c'est-à-dire tant que le ratio L/S de lixiviation est inférieur à 2.6 (correspondant à environ 48h de lixiviation dans une colonne décimétrique irriguée à un débit de 7.2 ml/h), ce pourcentage est légèrement inférieur dans le cas des agglomérats Nalco. Toutefois, cette variation reste dans l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure, due aux analyses par ICP OES (de l'ordre de 10 %, représentées par les barres d'erreur sur la figure 42). De plus, elle peut également être imputée à la variabilité des teneurs entre les deux lots d'agglomérats utilisés et qui a été évoquée précédemment. Cette dernière hypothèse est supporté par le calcul des ratios η , montrant ainsi que cette diminution du pourcentage d'extraction n'est probablement qu'apparente (Cf. figure 43). Des analyses complémentaires seraient néanmoins nécessaires afin de confirmer notre interprétation.

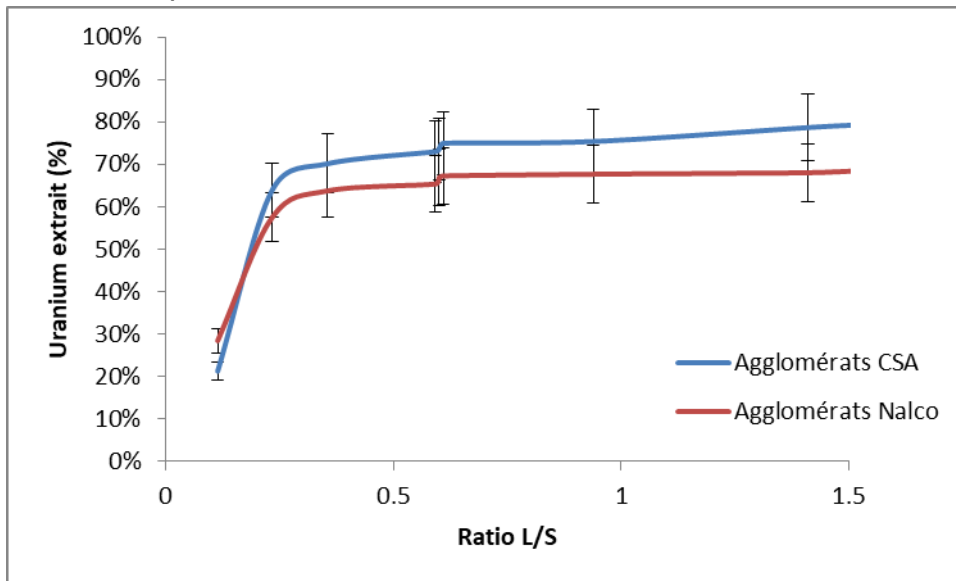


Figure 42: Evolution du pourcentage d'extraction d'uranium lors d'essais en colonnes métriques en fonction du type d'agglomérat utilisé

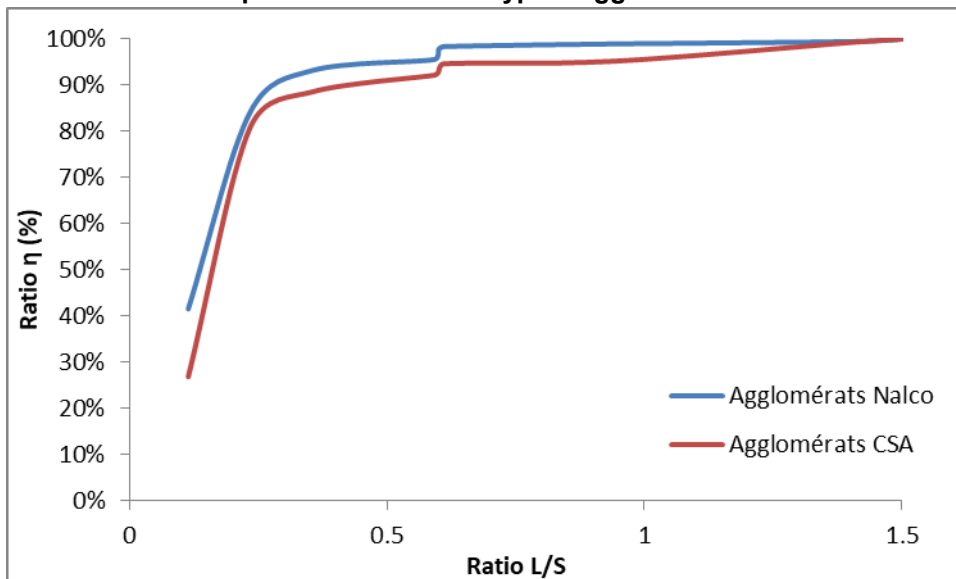


Figure 43: Evolution du ratio au cours de la lixiviation d'agglomérats Nalco et d'agglomérats CSA en colonnes métriques

2.3. Conclusions

Ces essais de lixiviation en présence d'agglomérats Nalco ont montré que, comme prévu, l'ajout du liant permettait l'obtention d'agglomérats plus résistants, conduisant à une diminution du tassement pendant la lixiviation et donc à une réduction de la diminution de la porosité et de la perméabilité au cours de l'irrigation.

Ces essais ont également montré que l'ajout du liant contribuait à une légère diminution du taux d'extraction de l'uranium à court terme ($L/S = 1.5$). Cependant, les essais en colonnes décimétriques ont montré qu'à moyen et long terme (jusqu'à $L/S = 10$), les cinétiques d'extraction de l'uranium dans le cas de l'utilisation des agglomérats Nalco sont plus élevées que celles obtenues dans le cas des agglomérats CSA (Cf. Chapitre 4). De plus, comme l'ajout du liant Nalco permet la formation d'agglomérats plus résistants mécaniquement, cela signifie qu'il serait possible de lixivier ces agglomérats plus longtemps, permettant ainsi d'atteindre des temps d'irrigation pour lesquels soit les cinétiques d'extraction de l'uranium pour les agglomérats CSA sont plus faibles, soit les agglomérats CSA ont déjà été dégradés mécaniquement à cause de l'attaque acide due à la solution de lixiviation. En outre, afin de vérifier de tels résultats, il serait nécessaire de réaliser des essais de lixiviation d'agglomérats CSA et Nalco en colonnes métriques voire pluri métriques sur de plus longs termes.

Malgré tout, les agglomérats Nalco utilisés restent encore trop fragiles pour résister au poids induit par 5 m d'agglomérats en tas, causant l'apparition de colmatage. Comme dans le cas des agglomérats CSA, ces phénomènes sont liés à la dégradation mécanique des agglomérats.

Ces résultats montrent donc que malgré l'aspect prometteur de l'utilisation du liant Nalco, avec en particulier l'augmentation de l'indice de compression des agglomérats et la réduction du tassement des colonnes d'agglomérats Nalco (contribuant ainsi à une meilleure porosité au sein des colonnes), les agglomérats obtenus ne permettent ni d'obtenir de meilleurs rendements à court terme, ni de supprimer les phénomènes de colmatage.

Cependant, ces résultats ouvrent néanmoins quelques perspectives : en effet, les agglomérats Nalco utilisés ont été réalisés de façon empirique et les paramètres d'agglomération choisis ont été pris de manière arbitraire. L'optimisation du procédé d'agglomération en présence du liant (identification des teneurs en liant et en acide sulfurique optimales, amélioration du mode de dispersion du liant lors de l'agglomération, étude des propriétés spécifiques du polyacrylamide Nalco pour en identifier les fonctions permettant la formation de liaisons plus fortes dans les agglomérats afin de choisir un meilleur polyacrylamide etc...) pourrait permettre l'obtention d'agglomérats plus résistants et supportant mieux le poids induit par le tas.

CHAPITRE 6 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'ensemble des résultats présentés dans cette thèse ont permis de couvrir l'étude de la lixiviation aux différentes échelles, depuis celle de l'agglomérat à celle d'une colonne métrique voire, même d'un tas, en passant par l'analyse des phénomènes de lixiviation à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif.

Les conclusions tirées des études à l'échelle microscopique ont notamment permis de mieux élucider la structure, la porosité et la résistance des agglomérats de minerais uranifère ainsi que leur évolution au cours de la lixiviation. Une structure caractéristique dite en « micro-agglomérats » ayant une faible porosité effective ainsi que la présence d'une matrice alumino silicatée primaire provenant de la pré-dissolution des illites-smectites, chlorites et minéraux uranifères du minerai ont pu être identifiées. Au cours de l'irrigation, deux phases sont distinguées : une première lors de laquelle la matrice primaire est évacuée (causant de forts taux d'extraction en uranium) puis d'une seconde durant laquelle les minéraux résiduels sont dégradés progressivement par la solution de lixiviation. Une telle structure des agglomérats est cohérente avec les modes de formation et de croissance des agglomérats par coalescence de particules de taille similaires entre elles et de stratification de petites particules autour d'une plus grande, précédemment décrites par Iveson et al (2001) ou encore Bouffard (2005). Les phénomènes identifiés à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif ont également pu être retrouvés lors de l'étude de la lixiviation d'agglomérats dans une colonne métrique, confirmant à la fois le choix du modèle réduit pour comprendre l'impact de la lixiviation sur les agglomérats mais ainsi le fait que le changement d'échelle avait peu d'influence sur les phénomènes mis en œuvre. Cette conclusion a également été confirmée lors de la mise en place d'un modèle de lixiviation à l'échelle d'une colonne métrique utilisant les cinétiques réactionnelles issues des essais à l'échelle du volume élémentaire représentatif.

En outre, le colmatage apparu lors de certains essais à l'échelle métrique – et cohérent avec celui observable sur des tas industriels – ont permis d'étudier plus précisément ce phénomène. L'origine chimique du colmatage (due à la précipitation de gypse) constatée dans le cas de certains minerais (Agatzini-Leonardou et Zafiratos, 2004) a pu être infirmé grâce aux analyses des solutions de lixiviation issues des colonnes métriques. Ainsi, le colmatage constaté dans le cas du minerai d'uranium étudié provient de la dégradation mécanique des agglomérats sous l'effet de la contrainte verticale exercée par le tas. Ceci cause ainsi une forte diminution de la porosité et de la perméabilité du tas, entraînant l'augmentation du taux de saturation dans le tas et donc une dégradation accrue des agglomérats ainsi que la formation d'une couche imperméable vis-à-vis de la solution de lixiviation. Des analyses complémentaires ont montré que la problématique posée par le colmatage pouvait être éliminée par l'utilisation d'agglomérats plus résistants. L'étude de l'impact des paramètres d'agglomération a notamment permis de mettre en évidence que l'ajout de liants polymériques lors de la formation des agglomérats permettait

justement d'améliorer la résistance des agglomérats, garantissant une meilleure perméabilité et porosité au tas au cours de la lixiviation. Cependant, le protocole d'agglomération en présence de liant n'a pas permis de réaliser des lots d'agglomérats suffisamment résistants pour éliminer le phénomène de colmatage aux profondeurs considérées.

Outre l'intérêt scientifique évident à une meilleure compréhension des mécanismes d'agglomération et de lixiviation acide d'agglomérats de minerais uranifère, cette étude revêt également un intérêt économique. En effet, le colmatage de tas reste une problématique causant des chutes de rendement en uranium. Cette étude fournit différents outils pouvant à terme prédire ces phénomènes, les résoudre et donc augmenter la rentabilité. Cet aspect économique contrôle également le choix des procédés d'agglomération et en particulier, dans le cas de l'ajout d'un liant, sa nature ainsi que sa teneur afin d'éviter qu'il n'engendre un surcoût supérieur aux gains apportés par l'utilisation d'agglomérats plus résistants, c'est-à-dire d'agglomérats pouvant être lixiviés plus longtemps. De telles raisons sont probablement à l'origine de la faible utilisation industrielle des liants pour l'agglomération, malgré l'amélioration de la lixiviation constatée.

De tels résultats ouvrent de nombreuses perspectives. En effet, bien que l'ensemble des essais réalisés dans le cadre de cette thèse aient permis d'étudier les agglomérats de minerai d'uranium à différentes échelles, allant de la particule au tas industriel, permettant ainsi de mieux comprendre l'implication de la structure des agglomérats sur l'ensemble de la lixiviation et sur les phénomènes de colmatage au sein d'un tas, quelques thématiques restent inexplorées :

La matrice alumino silicatée primaire a été identifiée comme provenant de la dissolution de minéraux au cours de l'agglomération par l'acide sulfurique ajouté au cours du processus. Cependant, la nature plus spécifique de cette matrice ainsi que sa dispersion au sein des agglomérats n'a pas pu être élucidée. Des analyses au MET pourraient par exemple permettre de mieux comprendre cette phase et comment la relier au mieux aux modèles de dissolution des argiles en milieu acide ayant été étudiés dans la littérature.

Une étude récente (Ahoulou, 2017) sur la dissolution des minéraux d'uranium pendant la lixiviation statique de minerai, similaire à celui utilisé au cours de cette thèse, a permis d'observer la présence de minéraux réfractaires à la lixiviation tels que la brannérite. Cette dernière correspond à environ 30 % de l'uranium présent dans le minerai et est peu attaquée par l'acide sulfurique, de telle sorte qu'elle est encore observable dans les résidus de lixiviation en l'absence d'oxydant. Lors des essais menés pendant cette thèse, les différentes phases minérales porteuses d'uranium n'ont malheureusement pas pu être identifiées dans les agglomérats compte tenu des faibles teneurs en présence. La présence de cette phase réfractaire dans nos résidus de lixiviation d'agglomérats (de l'ordre de 30%) et sa responsabilité dans les taux de récupération d'uranium observé nécessiterait une étude complémentaire. L'étude d'Ahoulou (2017) indique aussi que l'ajout d'agents

oxydants dans la solution de lixiviation facilite la dissolution de ces minéraux réfractaires, augmentant ainsi le pourcentage d'extraction de l'uranium. Il pourrait être intéressant de tenter une approche similaire sur les agglomérats afin de vérifier si le même effet peut être constaté. De plus, l'impact d'agents oxydants sur les agglomérats pourrait également être étudié.

Les tests de résistance mécanique des agglomérats (essais œdométriques) ont été réalisés sur des agglomérats frais et avant lixiviation. Bien que certains paramètres d'agglomération tels que la présence d'un liant ou la modification du ratio L/S à l'agglomération ont un impact observable sur la résistance de ces agglomérats avant lixiviation, il serait intéressant de réaliser ces mêmes essais sur des agglomérats partiellement lixiviés. En effet l'irrigation par une solution acide (pH = 1) cause une dégradation mécanique des agglomérats. Ainsi l'analyse de l'indice de compression des agglomérats lixiviés serait plus représentative de la réelle résistance des agglomérats sur site.

Les tests ont démontré que l'ajout du liant Nalco améliorerait la résistance mécanique des agglomérats. Cependant, sa dispersion dans les agglomérats ainsi que son mode d'effet n'a pas pu être analysée. De tels résultats pourraient en particulier permettre de comprendre en détail quels sont les mécanismes de liaisons entre ces phases et les phases solides de l'agglomérat.

Lors de la présente étude, la lixiviation en tas a été représentée à travers une colonne cylindrique d'un mètre de haut et de 10 centimètres de diamètre dont le contenu peut être compacté afin de simuler l'effet de différentes profondeurs dans un tas. Le choix d'un tel dispositif comporte quelques biais tels que la présence d'effets de bords entraînant une répartition des contraintes dans les parois de la colonne. De cette façon, la contrainte n'est réellement effective qu'au sommet de la colonne, ce qui a néanmoins permis de reproduire localement des conditions de colmatage d'un tas. Toutefois, il conviendrait de comparer les résultats obtenus au sein de cette colonne avec des résultats provenant de tas de 6 à 9 mètres de haut d'agglomérats de même nature. De tels essais permettraient en outre de quantifier d'autres paramètres tels que la consommation en acide le long du tas. De plus des mesures *in situ* (perméabilité au sein du tas, analyses des percolats au sein du tas etc...) à l'échelle de colonnes plurimétriques voire même sur site permettraient également de valider les modèles réalisés pendant cette thèse.

Le modèle numérique réalisé avec COMSOL permet pour l'instant la modélisation de la lixiviation d'agglomérats dans une colonne métrique à partir de cinétiques issues d'essais réalisés à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif. Cependant, l'ajout d'autres équations quantifiant en particulier la consommation en acide le long du tas ainsi que l'évolution de la porosité (considérée comme fixe dans le modèle présenté dans le Chapitre 5) permettraient d'améliorer le modèle afin de permettre la modélisation d'un tas de 6 à 9 mètres de haut à partir des données extraites d'essais en colonnes de tailles inférieures (essais en volume élémentaire représentatif pour les cinétiques d'extraction de l'uranium et essais en colonnes métriques pour l'évolution de la porosité au cours de la lixiviation). Un tel modèle

représenterait un bon outil pour la prédiction des rendements, voire même du colmatage au cours de la lixiviation.

Comme précisé précédemment, l'utilisation des agglomérats contenant un liant n'a pas suffi à éliminer totalement les problématiques de colmatage. En revanche, une diminution du tassement a pu être notée, comme preuve de l'effet du liant à l'échelle du tas. Des essais visant à déterminer la teneur optimale en liant ainsi que le meilleur ratio entre le liant et l'acide sulfurique de l'agglomération ou encore à optimiser la dispersion du liant au sein des agglomérats pourraient être réalisés afin d'obtenir de meilleurs agglomérats. En outre, l'identification des fonctions chimiques du polyacrylamide Nalco entraînant l'amélioration de la résistance des agglomérats pourrait permettre d'identifier d'autres polymères utilisables comme liants. L'ensemble de cette étude pourrait viser à concilier autant l'aspect scientifique ayant pour objectif d'éliminer les phénomènes de colmatage par la réalisation d'agglomérats plus résistants que l'aspect économique.

Si les travaux menés au cours de cette thèse ont permis de mieux cerner la structure et les caractéristiques des agglomérats, leur évolution au cours de la lixiviation ainsi que les causes de colmatage dans le cas de minerais uranifère riche en argiles, ce sont bien l'ensemble des perspectives proposées ci-dessus qui permettraient de proposer des pistes d'amélioration du procédé industriel d'agglomération, permettant ainsi de résoudre les problématiques de lixiviation de minerais similaires. De plus, le plan d'analyse des agglomérats et de leur évolution pendant la lixiviation utilisé au cours de ces travaux pourrait également être transposé à d'autres types de minerais à basse teneurs nécessitant une agglomération préalable avant leur traitement par lixiviation en tas.

BIBLIOGRAPHIE

- Abhilash, Pandey, B.D., 2013. Microbially Assisted Leaching of Uranium—A Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 34, 81–113. doi:10.1080/08827508.2011.635731
- Agatzini-Leonardou, S., Zafiratos, I.G., 2004. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. *Hydrometallurgy* 74, 267–275. doi:10.1016/j.hydromet.2004.05.006
- Bartlett, R.W., 1997. Metal extraction from ores by heap leaching. *Metall. Mater. Trans. B* 28, 529–545. doi:10.1007/s11663-997-0026-2
- Bennett, C.R., McBride, D., Cross, M., Gebhardt, J.E., 2012. A comprehensive model for copper sulphide heap leaching. *Hydrometallurgy* 127, 150–161. doi:10.1016/j.hydromet.2012.08.004
- Bhargava, S.K., Ram, R., Pownceby, M., Grocott, S., Ring, B., Tardio, J., Jones, L., 2015. A review of acid leaching of uraninite. *Hydrometallurgy* 151, 10–24. doi:10.1016/j.hydromet.2014.10.015
- Bouffard, S.C., 2008. Agglomeration for heap leaching: Equipment design, agglomerate quality control, and impact on the heap leach process. *Miner. Eng.* 21, 1115–1125. doi:10.1016/j.mineng.2008.02.010
- Bouffard, S.C., 2005. Review of Agglomeration Practice and Fundamentals in Heap Leaching. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 26, 233–294. doi:10.1080/08827500590944009
- Bouffard, S.C., Dixon, D.G., 2001. Investigative study into the hydrodynamics of heap leaching processes. *Metall. Mater. Trans. B* 32, 763–776. doi:10.1007/s11663-001-0063-1
- Bouffard, S.C., West-Sells, P.G., 2009. Hydrodynamic behavior of heap leach piles: Influence of testing scale and material properties. *Hydrometallurgy* 98, 136–142. doi:10.1016/j.hydromet.2009.04.012
- Cavellec, S., 2006. Evolution diagénétique du bassin de Tim Mersoï et conséquences pour la génèse des minéralisations uranifères dans les formations carbonifères du Guezouman et du Tarat (district Arlit-Akokan, Niger). Université de Paris-Sud XI, Orsay.
- Chamberlin, P., 1986. Agglomeration: cheap insurance for good recovery when heap leaching gold and silver ores. *Miner. Eng.-Littleton* 38, 1115–1125.
- Coquel, R., Lang, J., Yahaya, M., 1995. Palynologie du Carbonifère du Nord Niger et de la plate-forme saharienne—implications stratigraphiques et paléogéographiques. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 89, 319–334. doi:10.1016/0034-6667(95)00035-2
- Cosenza, P., Tabbagh, A., 2004. Electromagnetic determination of clay water content: role of the microporosity. *Appl. Clay Sci.* 26, 21–36.
- Dhawan, N., Safarzadeh, M.S., Miller, J.D., Moats, M.S., Rajamani, R.K., 2013. Crushed ore agglomeration and its control for heap leach operations. *Miner. Eng.* 41, 53–70. doi:10.1016/j.mineng.2012.08.013
- Dixon, D.G., 2003. Heap leach modeling — the current state of the art, in: *Hydrometallurgy*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, pp. 289–314.
- Dixon, D.G., 2000. Analysis of heat conservation during copper sulphide heap leaching. *Hydrometallurgy* 58, 27–41. doi:10.1016/S0304-386X(00)00119-5

- Dixon, D.G., Hendrix, J.L., 1993. A mathematical model for heap leaching of one or more solid reactants from porous ore pellets. *Metall. Trans. B* 24, 1087–1102. doi:10.1007/BF02661000
- Dixon, Petersen, 2003. Comprehensive modeling study of chalcocite column and heap bioleaching. Presented at the Copper 2003 - Cobre 2003, International Conference, 5, Montreal, pp. 493–516.
- Durupt, N., Blanvillain, J.J., Dubois, P., 2014. Optimization of the permeability of uranium ores for heap leaching. Presented at the Proceedings of the Second International Conference on Heap Leach Solutions, Lima, p. 12.
- Eary, L.E., Barnes, H.L., Cathles, L.M., 1986. Acidic rate- and flow-controlled dissolution of uraninite ores. *Metall. Trans. B* 17, 405–413. doi:10.1007/BF02670204
- Ennis, B.J., Tardos, G., Pfeffer, R., 1991. A microlevel-based characterization of granulation phenomena. *Powder Technol.*, A Special Volume Devoted to the Second Symposium on Advances in Particulate Technology 65, 257–272. doi:10.1016/0032-5910(91)80189-P
- Forbes, P., 1988. Rôles des structures sédimentaires et tectoniques, du volcanisme alcalin régional et des fluides dia génétiques-hydrothermaux pour la formation des minéralisations A U-Zr-Zn-V-MO d'Akouta (Niger). Dijon.
- G.A. Sheikhzadeh, M.A. Mehrabian, 2007. Simulation of heap leaching process in a bed of porous and spherical ore particles. *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow* 17, 638–653. doi:10.1108/09615530710761252
- Georgescu, P., Graur, G., 2004. Influence of pelletisation on uranium ores heap leach,. Presented at the Recent developments in uranium resources and production with emphasis on in situ leach mining, pp. 230–235.
- Ghorbani, Y., Becker, M., Mainza, A., Franzidis, J.-P., Petersen, J., 2011. Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes – A review. *Miner. Eng., Special Issue: Bio and Hydrometallurgy* 24, 1172–1184. doi:10.1016/j.mineng.2011.04.002
- Ghorbani, Y., Franzidis, J.-P., Petersen, J., 2016. Heap Leaching Technology— Current State, Innovations, and Future Directions: A Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 37, 73–119. doi:10.1080/08827508.2015.1115990
- Golfier, F., Quintard, M., Cherblanc, F., Zinn, B.A., Wood, B.D., 2007. Comparison of theory and experiment for solute transport in highly heterogeneous porous medium. *Adv. Water Resour.* 30, 2235–2261. doi:10.1016/j.advwatres.2007.05.004
- Guzman, A., 2011. Advances on ore characterization. Presented at the Percolation leaching: the status globally and in southern africa, SAIMM, Misty Hills, Muldersdrift, South Africa.
- Hill, G.R., 2013. Agglomeration and leaching of a crushed secondary sulfide copper ore :: IR - Theses & Dissertations 3. University of Utah.
- Hoummady, E., Golfier, F., Cathelineau, M., Truche, L., Durupt, N., Blanvillain, J.-J., Neto, J., Lefevre, E., 2017. A multi-analytical approach to the study of uranium-ore agglomerate structure and porosity during heap leaching. *Hydrometallurgy* 171, 33–43. doi:10.1016/j.hydromet.2017.04.011
- Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J., 2001. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technol., Granulation and Coating of Fine Powders* 117, 3–39. doi:10.1016/S0032-5910(01)00313-8
- Janwong, A., 2012. The agglomeration of nickel laterite ore. University of Utah.

- John, L.W., 2011. The art of heap leaching, in: SAIMM Symposium Series. Presented at the International conference: percolation leaching: The status globally and in Southern Africa, Misty Hills, Muldersdrift, South Africa, pp. 17–42.
- Kodali, P., 2010. Pretreatment of copper ore prior to heap leaching. University of Utah.
- Kodali, P., Depci, T., Dhawan, N., Wang, X., Lin, C.L., Miller, J.D., 2011. Evaluation of stucco binder for agglomeration in the heap leaching of copper ore. *Miner. Eng.* 24, 886–893. doi:10.1016/j.mineng.2011.03.024
- Kristensen, H.G., Holm, P., Schaefer, T., 1985. Mechanical properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms part II. Effects of particle size distribution. *Powder Technol.* 44, 239–247. doi:10.1016/0032-5910(85)85005-1
- Lewandowski, K.A., Kawatra, S.K., 2009. Polyacrylamide as an agglomeration additive for copper heap leaching. *Int. J. Miner. Process.* 91, 88–93. doi:10.1016/j.minpro.2009.01.004
- Lin, Q., Neethling, S.J., Courtois, L., Dobson, K.J., Lee, P.D., 2016a. Multi-scale quantification of leaching performance using X-ray tomography. *Hydrometallurgy* 164, 265–277. doi:10.1016/j.hydromet.2016.06.020
- Lin, Q., Neethling, S.J., Courtois, L., Dobson, K.J., Lee, P.D., 2016b. Multi-scale quantification of leaching performance using X-ray tomography. *Hydrometallurgy* 164, 265–277. doi:10.1016/j.hydromet.2016.06.020
- Liu, L.X., Litster, J.D., 2002. Population balance modelling of granulation with a physically based coalescence kernel. *Chem. Eng. Sci., Population balance modelling of particulate systems* 57, 2183–2191. doi:10.1016/S0009-2509(02)00110-0
- Liu, L.X., Robinson, D.J., Addai-Mensah, J., 2012. Population balance based modelling of nickel laterite agglomeration behaviour. *Powder Technol., Invited papers from delegates of Chemeca 2010: The 40th Annual Australasian Chemical Engineering Conference* 223, 92–97. doi:10.1016/j.powtec.2011.06.020
- Liu, L.X., Zhou, L., Robinson, D.J., Addai-Mensah, J., 2012. Effect of binder properties on the strength, porosity and leaching behaviour of single nickel laterite pellet. *Adv. Powder Technol., Special Issue Featuring Articles from Chemeca 2011* 23, 472–477. doi:10.1016/j.appt.2012.04.006
- Lottering, M.J., Lorenzen, L., Phala, N.S., Smit, J.T., Schalkwyk, G.A.C., 2008. Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores. *Miner. Eng., Selected papers from Bio and Hydrometallurgy '07*, Falmouth, UK, May 2007 21, 16–22. doi:10.1016/j.mineng.2007.06.006
- Mamadou, M., 2016. Le système métallogénique des gisements d'uranium associés à la faille d'Arlit (Bassin de Tim Mersoï, Niger): diagenèse, circulations des fluides et mécanismes d'enrichissements en métaux (U, Cu, V). Université de Lorraine.
- Mamadou, M.M., Cathelineau, M., Bourdelle, F., Boiron, M.-C., Elmaleh, A., Brouand, M., 2016. Hot Fluid Flows Around A Major Fault Identified By Paleothermometric Studies (Tim Mersoï Basin, Niger). *J. Sediment. Res.* 86, 914–928. doi:10.2110/jsr.2016.62
- McClelland, G.E., 1988. Testing of ore, in: *Introduction to Evaluation, Design and Operation of Precious Metal Heap Leaching Projects.*
- McFarlane, A., Kuhar, L., Turner, N., Botsis, N.M., Ravi, S., 2011. Defining the properties of good agglomerates. Presented at the International Conference

- Percolation Leaching: The Status Globally and in South Africa, SAIMM, pp. 111–123.
- Mellado, M.E., Cisternas, L.A., Gálvez, E.D., 2009. An analytical model approach to heap leaching. *Hydrometallurgy* 95, 33–38. doi:10.1016/j.hydromet.2008.04.009
- Mishra, B., Gubel, N.R., Bhola, R., 2013. Uranium Processing, in: Morrell, J.S., Jackson, M.J. (Eds.), *Uranium Processing and Properties*. Springer New York, pp. 123–172.
- Muñoz, J.A., González, F., Blázquez, M.L., Ballester, A., 1995. A study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part I: A review of the bacterial leaching in the treatment of uranium ores. *Hydrometallurgy* 38, 39–57. doi:10.1016/0304-386X(94)00039-6
- Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Robinson, D.J., 2012a. Drum agglomeration behavior of nickel laterite ore: Effect of process variables. *Hydrometallurgy* 125–126, 90–99. doi:10.1016/j.hydromet.2012.05.016
- Nosrati, A., Robinson, D.J., Addai-Mensah, J., 2013. Establishing nickel laterite agglomerate structure and properties for enhanced heap leaching. *Hydrometallurgy* 134–135, 66–73. doi:10.1016/j.hydromet.2013.01.019
- Nosrati, A., Skinner, W., Robinson, D.J., Addai-Mensah, J., 2012b. Microstructure analysis of Ni laterite agglomerates for enhanced heap leaching. *Powder Technol.* 232, 106–112. doi:10.1016/j.powtec.2012.08.016
- Ogbonna, Petersen, Laurie, 2006. An agglomerate scale model for the heap bioleaching of chalcocite. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 106, 433–442.
- Padilla, G.A., Cisternas, L.A., Cueto, J.Y., 2008. On the optimization of heap leaching. *Miner. Eng.* 21, 673–678. doi:10.1016/j.mineng.2008.01.002
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, in: *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*. p. 497.
- Pellerin, F.M., 1980. La porosimétrie mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches. *Bull Liaison Lab Ponts Chauss.*
- Petersen, J., 2016. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview. *Hydrometallurgy, SI: IC-LGO 2015* 165, Part 1, 206–212. doi:10.1016/j.hydromet.2015.09.001
- Petersen, J., 2010. Modelling of bioleach processes: Connection between science and engineering. *Hydrometallurgy, 18th International Biohydrometallurgy Symposium, IBS2009, Bariloche-Argentina, 13-17 September 2009* 104, 404–409. doi:10.1016/j.hydromet.2010.02.023
- Pietsch, W., 2002. *Agglomeration processes: phenomena, technologies, equipment*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Pret, D., 2003. Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les matériaux argileux: application aux bentonites compactées des barrières ouvragées. Université de Poitiers, Poitiers.
- Qiu, G., Jiang, T., Li, H., Wang, D., 2003. Functions and molecular structure of organic binders for iron ore pelletization. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 224, 11–22. doi:10.1016/S0927-7757(03)00264-4
- Quaicoe, I., Nosrati, A., Addai-Mensah, J., 2015. Influence of binder composition on hematite-rich mixed minerals agglomeration behaviour and product properties. *Chem. Eng. Res. Des.* 97, 45–56. doi:10.1016/j.cherd.2015.02.021

- Quaicoe, I., Nosrati, A., Skinner, W., Addai-Mensah, J., 2014. Single and mixed oxide and clay particle agglomeration: Influence of feed mineralogy and percent drum volume loading. *Powder Technol.* 253, 568–579. doi:10.1016/j.powtec.2013.12.019
- Quaicoe, I., Nosrati, A., Skinner, W., Addai-Mensah, J., 2013. Agglomeration behaviour and product structure of clay and oxide minerals. *Chem. Eng. Sci.* 98, 40–50. doi:10.1016/j.ces.2013.03.034
- Quast, K., Xu, D., Skinner, W., Nosrati, A., Hilder, T., Robinson, D.J., Addai-Mensah, J., 2013. Column leaching of nickel laterite agglomerates: Effect of feed size. *Hydrometallurgy* 134–135, 144–149. doi:10.1016/j.hydromet.2013.02.001
- Robertson, S., 2017. Development of an integrated heap leach solution flow and mineral leaching model. *Hydrometallurgy* 169, 79–88. doi:10.1016/j.hydromet.2016.12.010
- Rumpf, H., 1962. The Strength of Granules and Agglomerates, in: *Agglomeration Interscience*.
- Sammaljärvi, J., Jokelainen, L., Ikonen, J., Siitari-Kauppi, M., 2012. Free radical polymerisation of MMA with thermal initiator in brick and Grimsel granodiorite. *Eng. Geol.* 135–136, 52–59. doi:10.1016/j.enggeo.2012.03.005
- Sastry, K.V.S., Dontula, P., Hosten, C., 2003. Investigation of the layering mechanism of agglomerate growth during drum pelletization. *Powder Technol.* 130, 231–237. doi:10.1016/S0032-5910(02)00271-1
- Schaafsma, S.H., Vonk, P., Segers, P., Kossen, N.W.F., 1998. Description of agglomerate growth. *Powder Technol.* 97, 183–190. doi:10.1016/S0032-5910(97)03399-8
- Sempéré, T., Beaudoin, B., 1984. Discontinuités et séquences dans la formation de Tarat (Viséen supérieur) et l'unité d'Arlit (Namuro-Westphalien) à Arlit (Niger) : évolution sédimentaire, climatique et tectonique de la région au Carbonifère. *Bull. Société Géologique Fr.* 26, 995–1014.
- Song, Y., Davy, C.A., Troadec, D., Blanchenet, A.-M., Skoczylas, F., Talandier, J., Robinet, J.C., 2015. Multi-scale pore structure of COx claystone: Towards the prediction of fluid transport. *Mar. Pet. Geol.* 65, 63–82. doi:10.1016/j.marpetgeo.2015.04.004
- Tardos, G.I., Khan, M.I., Mort, P.R., 1997. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technol.* 94, 245–258. doi:10.1016/S0032-5910(97)03321-4
- Toye, D., Marchot, P., Crine, M., Pelsser, A.-M., L'Homme, G., 1998. Local measurements of void fraction and liquid holdup in packed columns using X-ray computed tomography. This contribution is dedicated to the remembrance of Professor Jaques Villiermaux. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 37, 511–520. doi:10.1016/S0255-2701(98)00058-0
- Tuovinen, H., Pohjolainen, E., Lempinen, J., Vesterbacka, D., Read, D., Solatie, D., Lehto, J., 2016. Behaviour of radionuclides during microbially-induced mining of nickel at Talvivaara, Eastern Finland. *J. Environ. Radioact.* 151, 105–113. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.09.022
- Valencia, J.A., Méndez, D.A., Cueto, J.Y., Cisternas, L.A., 2008. Saltpeter extraction and modelling of caliche mineral heap leaching. *Hydrometallurgy* 90, 103–114. doi:10.1016/j.hydromet.2007.10.001
- Velarde, G., 2005. Agglomeration Control for Heap Leaching Processes. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 26, 219–231. doi:10.1080/08827500590943974

- Vethosodsakda, T., Free, M.L., Janwong, A., Moats, M.S., 2013. Evaluation of liquid retention capacity measurements as a tool for estimating optimal ore agglomeration moisture content. *Int. J. Miner. Process.* 119, 58–64. doi:10.1016/j.minpro.2012.12.005
- Xu, D., Liu, L.X., Addai-Mensah, J., Robinson, D.J., 2013. Mechanical strength and rewetting stability of nickel laterite pellets. *Adv. Powder Technol., Special Issue Featuring Articles from Chemeca 2012* 24, 743–749. doi:10.1016/j.appt.2013.03.014
- Yijun, Z., Jianhua, L., Tieqiu, L., Pingru, Z., 2004. Application of agglomerated acid heap leaching of clay-bearing uranium ore in China. Presented at the Recent developments in uranium resources and production with emphasis on in situ leach mining, pp. 243–249.
- Youlton, B.J., Kinnaird, J.A., 2013. Gangue–reagent interactions during acid leaching of uranium. *Miner. Eng., Process Mineralogy* 52, 62–73. doi:10.1016/j.mineng.2013.03.030
- Yu, A.B., Feng, C.L., Zou, R.P., Yang, R.Y., 2003. On the relationship between porosity and interparticle forces. *Powder Technol.* 130, 70–76. doi:10.1016/S0032-5910(02)00228-0

Bibliographie

ANNEXES

Annexe 1 : Evolution des répartitions de porosité connectée et efficace des agglomérats CSA au cours de la lixiviation

Temps lixiviation (jours)	Référence de l'essai	Nombre d'agglomérats	Porosité connectée (%)	Porosité efficace (%)
0	EM10 - 01	2	17.84%	2.63%
	EM10 - 02	2	17.68%	2.87%
	D50 3 - 4	2	18.91%	4.40%
	D50 5 - 6	2	17.95%	3.18%
2	L10 - 2j - 1	2	23.80%	8.57%
	L10 - 2j - 2	2	22.21%	11.87%
	L10 - 2j - 3	2	24.19%	9.27%
5	L10 - 5j - 1	2	24.05%	10.10%
	L10 - 5j - 2	2	22.69%	8.32%
7	L10 - 7j	3	25.24%	9.10%
10	L10 - 01	2	24.33%	7.93%
	L10 - 02	2	23.58%	7.43%
	L10 - 03	2	23.49%	8.19%

Annexe 2 : Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation (analyses par ICP OES) – essais en colonnes décimétriques

Essai T9 – Agglomérats CSA

Élément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	5693.1	267.9	2051.5	1523.6	397.5	47.94	49100.48	105.6

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
5	168.5	25.7	454.2	5.2	77.9	5.7	1.7	43.5
9	69.2	23.9	188.3	2.1	34.4	2.3	2.1	15.6
24	53.3	65.1	154.8	2.6	25.1	2.6	8.7	9.8
27	3.8	7.4	11.1	0.3	1.6	0.3	1.4	0.6
29	2.4	5.6	7.4	0.3	1.0	0.2	1.3	0.3
33	2.9	7.5	9.1	0.4	1.2	0.3	1.8	0.4
48	10.2	29.4	33.1	1.7	4.4	1.1	8.2	1.4
53	3.0	8.6	9.3	0.6	1.3	0.3	2.8	0.4
57	2.4	6.3	7.1	0.4	1.0	0.3	2.3	0.3
72	7.2	17.1	21.1	1.4	3.2	0.8	7.6	1.1

Essai T10 – Agglomérats CSA

Élément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	6038.9	284.2	2176.2	1616.2	421.6	50.9	52082.6	112.0

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
5	134.8	16.9	345.1	4.0	57.8	4.3	1.3	34.3
9	84.9	19.2	221.7	2.4	40.1	2.6	1.8	19.8
24	95.6	61.5	246.8	3.3	44.8	3.3	8.2	18.8
27	4.9	7.1	13.0	0.3	2.0	0.3	1.3	0.8
29	3.0	5.5	8.4	0.2	1.2	0.2	1.2	0.4
33	4.0	7.9	11.1	0.4	1.6	0.3	1.7	0.6
48	12.1	30.4	34.8	1.6	4.7	1.1	8.2	1.5
53	3.1	8.3	8.7	0.5	1.1	0.3	2.8	0.4
57	2.1	5.5	5.8	0.4	0.7	0.2	2.1	0.3
72	7.3	17.1	21.2	1.3	2.6	0.8	7.9	1.0

Essai T2 – Agglomérats CSA

Élément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	6881.5	323.6	2479.8	1841.7	480.4	57.9	59349.9	127.6

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
24	358.0	130.6	881.0	4.0	182.5	11.4	12.8	79.1
48	20.2	50.4	78.6	3.7	9.2	3.1	15.5	3.6
72	8.2	12.9	33.6	2.4	3.6	1.2	9.8	1.5
96	9.4	7.5	34.3	2.4	4.2	1.4	11.5	1.8
120	9.2	5.0	32.4	2.3	4.3	1.2	11.7	1.7
168	18.7	8.3	61.5	4.8	8.7	2.8	25.2	3.6
192	6.6	2.6	20.1	1.7	3.1	1.0	9.5	1.3
216	6.5	2.7	19.3	1.8	3.1	1.0	9.8	1.3
240	6.0	3.0	17.2	1.7	2.8	1.0	9.6	1.2

Essai T8 – Agglomérats eau (0kg/t d'acide sulfurique à l'agglomération)

Elément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	4750.5	236.0	3024.3	1431.5	279.4	59.0	47296.8	96.8

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
24	77.6	91.3	203.4	6.5	74.6	6.9	45.6	42.0
48	59.9	37.8	180.3	2.1	16.6	1.3	39.0	4.4
72	45.9	18.9	129.4	1.6	12.5	1.3	29.0	2.6
96	40.2	15.3	105.9	1.6	11.0	1.5	26.6	2.8
144	57.5	19.9	144.1	3.7	18.6	2.9	43.0	5.0
168	21.7	6.9	48.9	1.8	7.6	1.3	17.8	2.2
192	17.5	5.9	36.0	1.6	6.4	1.2	15.6	1.9
216	19.1	6.9	37.4	1.7	7.2	1.3	17.1	2.1
240	13.7	5.7	23.2	1.6	5.1	1.1	12.7	1.6

Essai T17 – Agglomérats 40 kg/t d'acide sulfurique à l'agglomération

Elément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	5097.2	234.7	2146.7	1452.4	252.5	56.1	37978.9	83.2

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
5	155.9	7.9	331.7	6.3	28.1	7.9	0.7	32.5
9	97.8	15.8	232.6	4.2	29.9	4.5	1.6	20.6
24	54.5	57.2	138.8	3.7	27.8	2.3	6.4	11.3
27.0	2.8	11.0	6.0	0.4	1.3	0.2	1.3	0.4
32.0	2.6	12.4	5.2	0.4	1.1	0.2	1.7	0.3
48.0	5.4	23.9	9.1	1.0	2.0	0.6	5.2	0.7
51.0	1.1	4.1	1.8	0.2	0.4	0.1	1.2	0.1
57.0	1.5	5.0	2.3	0.3	0.5	0.2	1.8	0.2
72.0	4.4	14.6	7.1	0.9	1.8	1.0	5.6	0.6
77.0	1.1	3.1	1.2	0.3	0.4	0.2	1.7	0.1
96.0	4.0	11.7	4.2	0.9	1.4	0.8	6.1	0.5
120.0	4.5	10.9	2.6	1.1	1.3	1.0	7.1	0.6
144.0	8.0	22.1	3.1	2.4	2.0	2.8	14.8	1.1
168.0	3.7	16.8	0.0	1.1	0.5	1.0	6.5	0.4
191.5	3.5	8.5	0.0	1.1	0.2	1.0	6.9	0.4

Essai T23 – Agglomérats L/S = 0.11

Elément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	5 229.8	269.4	1 666.0	1 535.0	250.2	72.6	41 547.1	62.2

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
5	58.5	15.0	6.3	0.1	13.6	0.5	1.7	8.9
9	52.9	13.6	5.7	0.1	12.4	0.5	1.5	8.1
24	62.8	46.6	11.6	0.4	23.5	4.9	7.0	8.9
27	5.0	6.8	1.3	0.2	1.7	0.4	1.4	0.5
29	2.9	4.5	0.8	0.2	0.9	0.3	1.0	0.3
32.5	3.7	14.9	1.1	0.3	1.1	0.5	1.5	0.4
48	12.3	98.5	4.5	1.6	3.6	2.9	6.5	1.2
53	3.8	5.4	1.7	0.6	1.2	1.0	2.2	0.3
56.5	1.9	4.3	0.9	0.3	0.7	0.8	1.2	0.2
97.5	25.4	24.8	11.8	4.1	9.1	9.1	16.7	2.4
144.75	24.3	14.1	10.8	4.7	9.2	9.0	17.1	2.4
168	19.5	5.6	6.2	2.0	7.5	3.9	8.3	2.8
192.5	8.6	4.3	3.3	1.9	3.4	3.1	6.8	0.9
216	18.5	5.1	5.5	1.8	7.6	3.6	8.5	2.3
240	8.7	4.3	2.9	1.5	3.4	3.0	6.6	0.9

Essai T20 – Agglomérats Nalco (25 kg/t acide sulfurique + 500g/t liant Nalco à l'agglomération)

Elément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	5822.5	214.9	1918.6	1723.2	295.7	52.4	48369.9	125.3

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
5	127.7	11.0	211.6	1.3	38.0	2.6	1.7	37.8
9	41.8	10.4	80.5	0.6	15.3	0.8	1.8	12.0
23.5	46.5	34.7	97.9	1.5	17.7	0.8	7.2	11.9
27	3.9	7.0	8.5	0.3	1.3	0.1	1.6	0.7
29	2.1	4.5	4.6	0.2	0.7	0.0	1.1	0.4
32.5	2.6	5.9	5.8	0.3	0.8	0.0	1.6	0.4
47.5	9.4	23.7	21.5	1.2	3.2	0.2	7.3	1.4
51.5	2.6	5.8	6.0	0.3	0.9	0.1	2.0	0.4
55	2.3	4.8	5.3	0.3	0.8	0.0	1.9	0.4
71.5	11.9	17.1	26.3	1.3	3.9	0.2	8.6	2.3
81	6.9	6.9	14.9	0.7	2.3	0.1	4.2	1.5
95.5	12.2	8.5	25.5	1.0	4.2	0.2	6.8	2.7
120	19.8	10.5	41.9	1.5	6.8	0.4	11.7	4.5
167	27.9	10.6	60.0	2.6	10.4	0.6	20.3	6.2
191.5	15.3	4.6	31.5	1.3	5.6	0.3	10.6	3.3
215.5	14.3	4.1	29.2	1.3	5.2	0.3	10.4	3.2
239.5	12.7	3.4	26.2	1.2	4.7	0.3	9.4	3.0

Annexe 3 : Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation (analyses par ICP OES) – essais en colonnes métriques

Essai GC2 – Agglomérats CSA

Elément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	405232.9	19070.7	146031.0	108450.6	28291.7	3412.9	3494966.7	8556.0

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
23.5	5769.3	144.5	5486.7	5.1	911.5	28.6	30.8	1816.9
48	12050.7	821.9	15157.9	29.2	2911.9	71.5	201.7	3656.7
73	2083.7	529.2	3947.3	4.3	847.5	29.9	192.5	528.4
122	1703.3	1058.6	4077.7	8.3	646.6	40.2	467.3	244.6
145	594.6	505.5	1477.9	16.2	206.6	15.8	230.7	47.3
173	1305.4	1126.1	3304.4	49.8	457.6	32.2	506.4	119.0
192.5	516.7	473.2	1251.7	30.9	179.3	14.1	218.4	37.4
289	2659.3	2349.8	6188.4	223.8	970.1	77.3	1024.0	282.2
312.5	535.3	568.8	1342.3	65.5	203.0	18.9	240.5	53.2

Essai GC12 – Agglomérats Nalco

Élément	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Si	U
Masse initiale dans l'échantillon (mg)	405232.9	19070.7	146031.0	108450.6	28291.7	3412.9	3494966.7	8556.0

Masses élémentaires dans les solutions de lixiviation								
Temps (h)	Al (mg)	Ca (mg)	Fe (mg)	K (mg)	Mg (mg)	Na (mg)	Si (mg)	U (mg)
24	8807.3	268.1	6606.2	19.9	1140.2	367.6	30.3	2430.0
48	9029.6	699.0	9047.3	17.2	1694.9	359.0	112.9	2491.7
72	2147.6	568.9	2786.9	6.8	593.2	85.5	133.5	533.5
96	800.5	502.2	1141.3	8.2	220.7	34.2	126.7	138.7
144	1180.7	967.0	1714.5	30.6	277.2	59.8	274.2	126.2
168	471.8	439.2	656.7	18.1	100.5	27.3	125.8	36.4
192	424.3	358.5	600.1	19.0	92.4	25.4	113.4	33.6
216	467.5	525.9	649.7	26.5	104.2	32.4	131.8	31.4
240	523.8	486.5	714.5	23.7	115.4	31.1	135.1	38.7

Annexes

Résumé

La lixiviation en tas est une méthode industrielle utilisée pour traiter des minerais à basse teneur consistant en la percolation d'une solution de lixiviation à travers un tas de 6 à 9 mètres de haut afin d'en extraire l'élément d'intérêt. Cependant, la présence de nombreuses fines particules et d'argiles au sein du minerai peuvent causer l'apparition de phénomènes de colmatage dans les tas, diminuant l'efficacité de la lixiviation. Afin de résoudre ce problème, les industries du nickel, du cuivre ou encore de l'uranium agglomèrent le minerai, augmentant ainsi sa granulométrie par le rassemblement des fines particules. Néanmoins, l'agglomération de minerais uranifères ainsi que l'impact de la structure des agglomérats sur la lixiviation reste peu étudiée. Cette thèse a permis de caractériser l'évolution structurale et pétro physique des agglomérats de minerais d'uranium au cours de la lixiviation, d'étudier l'influence des conditions d'agglomération sur la structure des agglomérats résultants et enfin d'étudier la lixiviation des agglomérats à l'échelle du tas, par le biais d'essais en colonnes métriques. De plus, les causes de colmatage ont pu être identifiées comme provenant d'une dégradation mécanique des agglomérats entraînant une réduction de la perméabilité et de la porosité du tas.

Abstract

Heap leaching allows processing low grade ores. Basically, this industrial mining process consists in percolating a leaching solution slowly down through an ore heap of 6 to 9 meters high to extract the metals of interest. However, fine particles and clays are often the cause of clogging within heaps, leading to a decrease of leaching efficiency. To solve this problem, copper, nickel and uranium industry uses agglomeration of the ore particles. This process allows adjusting the particle size distribution by gathering fine particles. However uranium-ore agglomeration and the impact of the agglomerates structure on heap leaching remains poorly understood. The current thesis allowed characterizing structural and petrophysical properties of agglomerates and its evolution during leaching, studying the influence of agglomeration conditions on agglomerates structures and finally upscaling there results at the heap scale, using meter scale columns. Clogging phenomena were especially due to the mechanical degradation of agglomerates, causing a decrease of both heap porosity and permeability.