



# Extraction et Valorisation de l'Uranium dans l'Acide Phosphorique Industriel

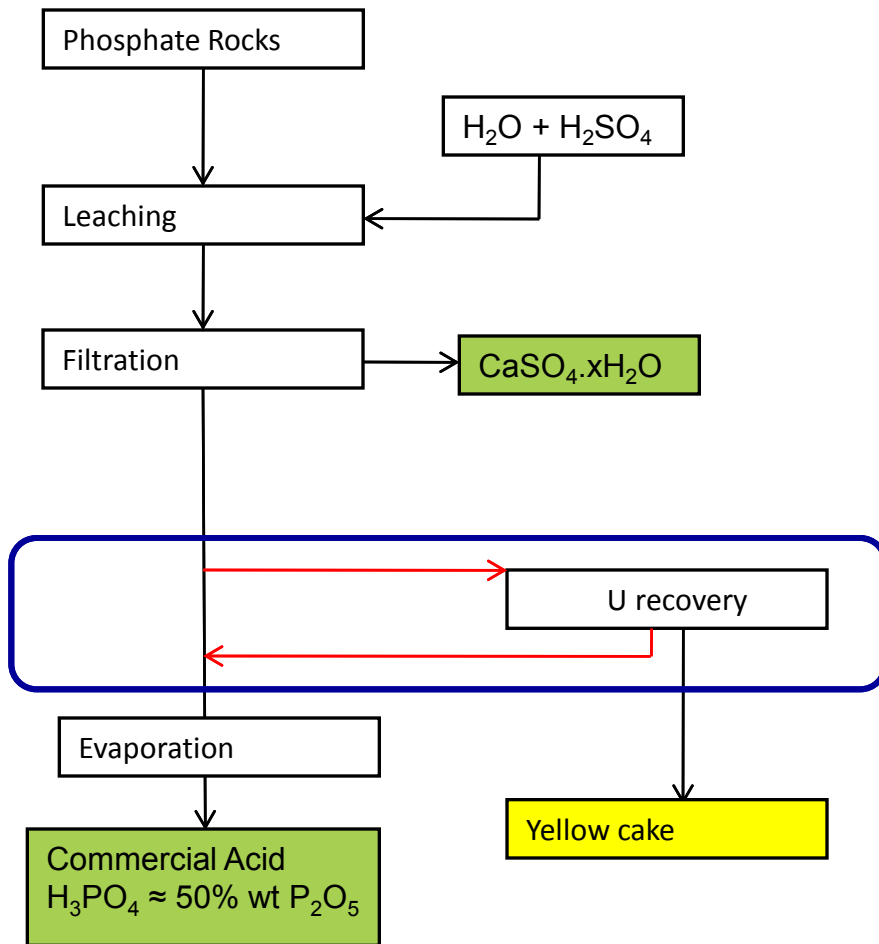
A. CHAGNES, D. Beltrami, H. Mokhtari, B. Courtaud, G. Cote

[alexandre.chagnes@chimie-paristech.fr](mailto:alexandre.chagnes@chimie-paristech.fr)



# Introduction

L'acide phosphorique est aujourd'hui principalement produit par voie hydrométallurgique

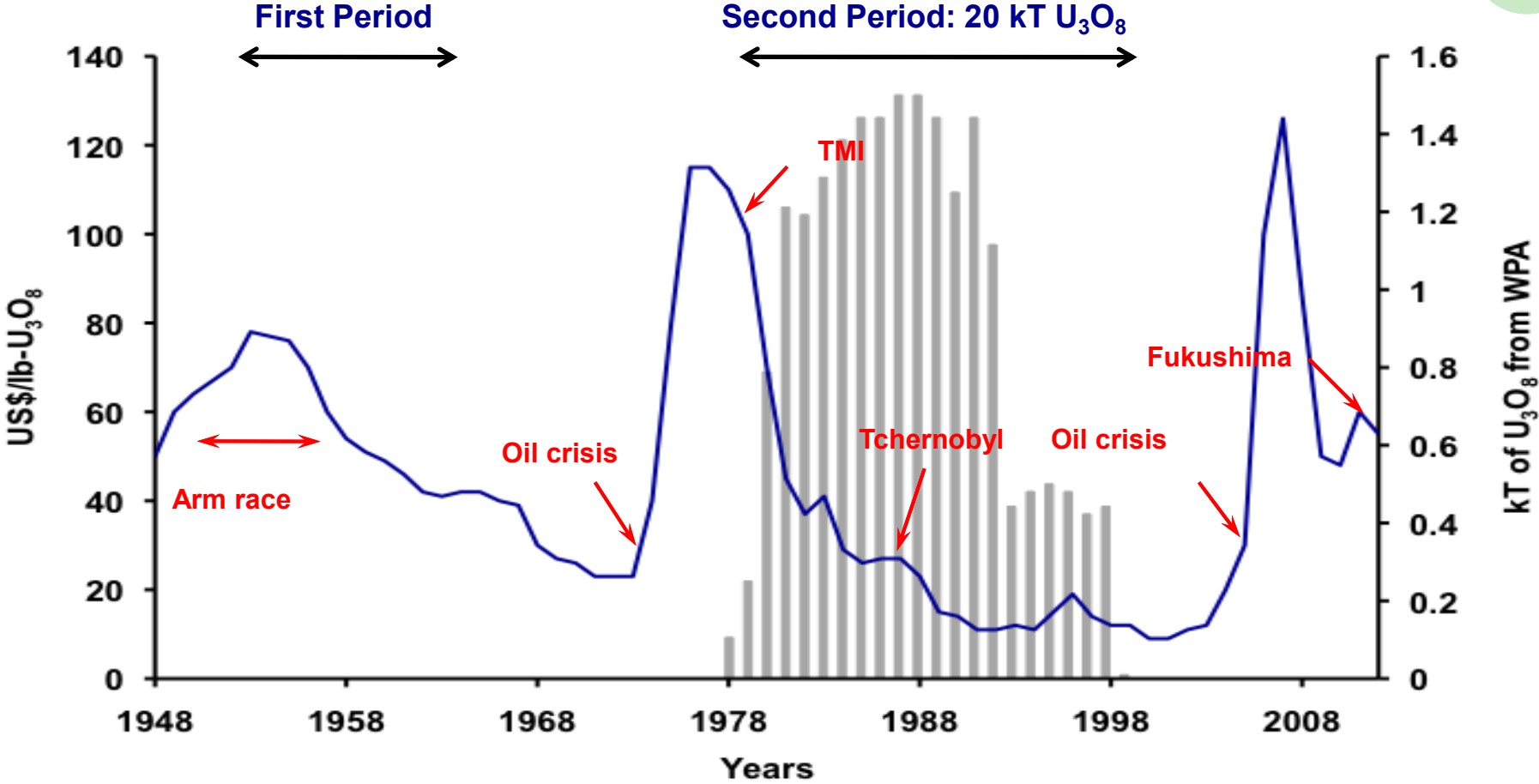


Origin	Russia	S. AFRICA	MOROCCO	USA
Composition		Phalaborwa	Khouribga	Florida
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	38.9	36.8	33.4	34.3
CaO (wt%)	50.5	52.1	50.6	49.8
SiO <sub>2</sub> (wt%)	1.1	2.6	1.9	3.7
F (wt%)	3.3	2.2	4.0	3.9
CO <sub>2</sub> (wt%)	0.2	2.5	4.5	3.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.4	0.2	0.4	1.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.3	0.3	0.2	1.1
MgO (wt%)	0.1	1.1	0.3	0.3
Na <sub>2</sub> O (wt%)	0.4	0.1	0.7	0.5
SO <sub>3</sub> (wt%)	0.1	0.2	1.6	0.1
Cl (wt%)			0.1	
R. E. Metals (ppm)	6.200	4.800	900	600
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (ppm)	11	134	185	101
As (ppm)	10	13	13	11
Cd (ppm)	1.2	1.3	15	9
Cr (ppm)	19	1	200	60

**Teneur en uranium: 30-300 ppm**

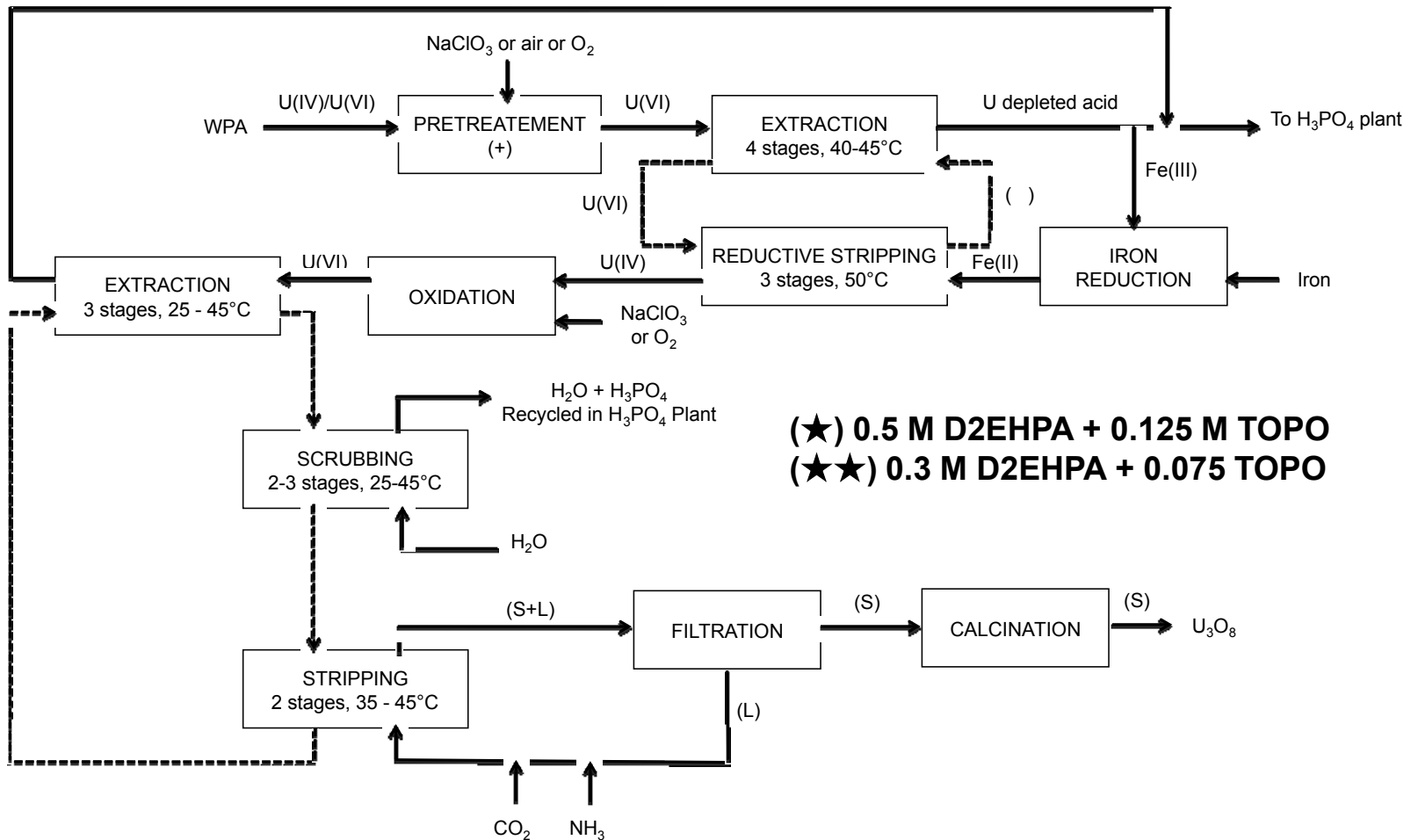
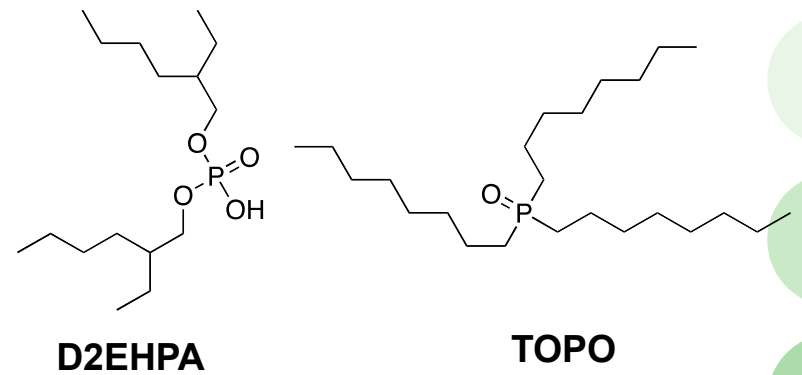
**Réserve d'uranium : 2-20 MtU**

# La valorisation de l'uranium: Passé



# La valorisation de l'uranium: Passé

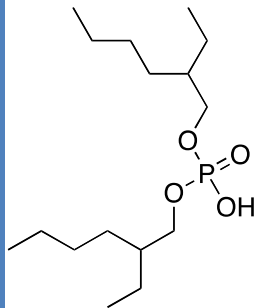
## Oak Ridge process



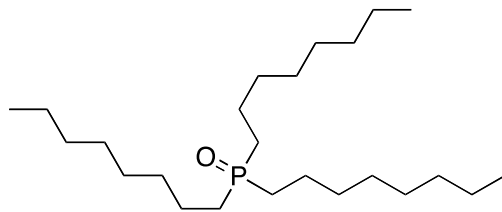
# La valorisation de l'uranium: Passé

Augmenter  $D_{U(VI)}$  et améliorer  $S_{U/Fe}$

**D2EHPA/TOPO**  
(Oak Ridge)

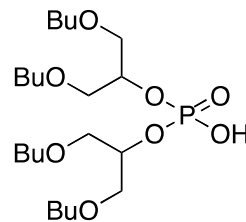


**D2EHPA**

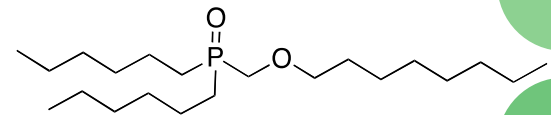


**TOPO**

**BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO**  
(Cogema, CEA)



**BiDiBOPP**



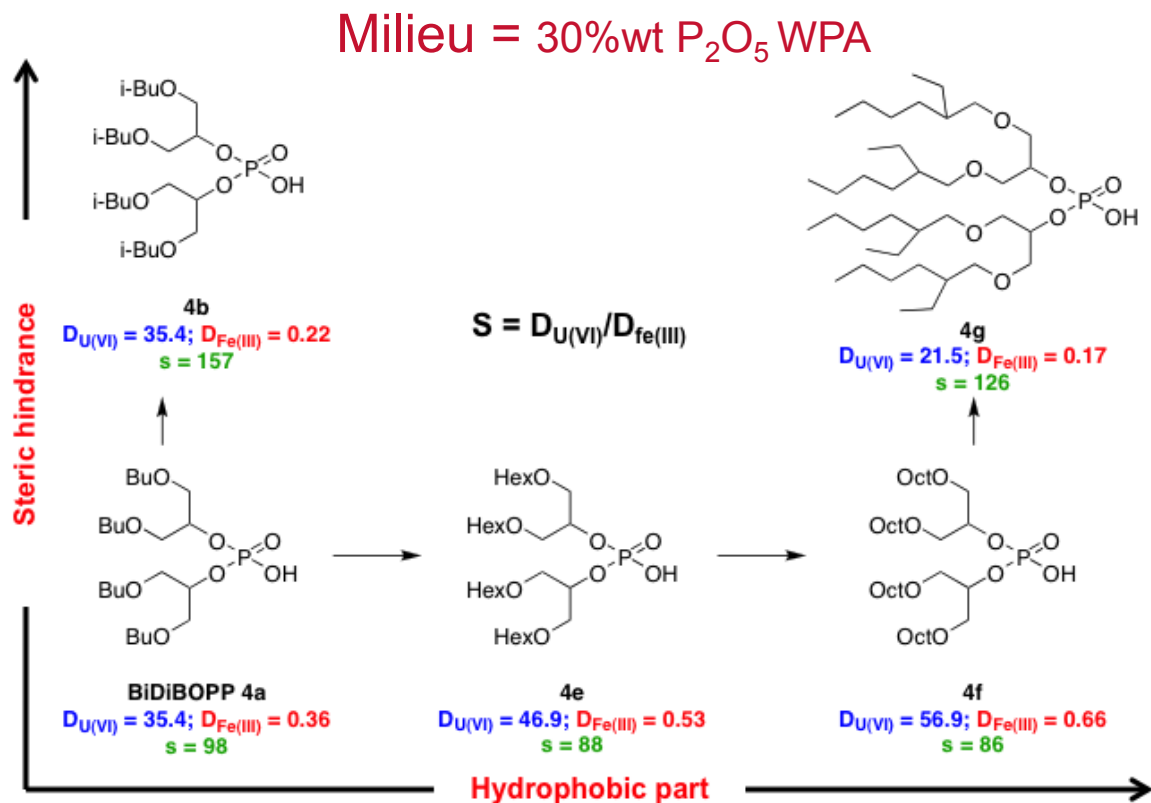
**di-*n*-HMOPO**

Extractant (0,5 M)	Co-extractant (0,125 M)	$D_{U(VI)}$	$D_{Fe(III)}$	$S_{U/Fe}$
<b>D2EHPA</b>	<b>TOPO</b>	<b>4,47</b>	<b>0,04</b>	<b>112</b>
<b>BiDiBOPP</b>	<b>di-<i>n</i>-HMOPO</b>	<b>21,34</b>	<b>0,47</b>	<b>45</b>

Coefficient of uranium extraction for the different solvent for marocco's WPA (32.3 % wt  $P_2O_5$ ). Solvent = 0.5 M of extractant + 0.125 M phosphine oxide in kerosene. Contact volume between solvent and WPA 1/1.

# La valorisation de l'uranium: Futur

Les molécules extractantes sont au cœur du procédé... il faut améliorer leurs performances

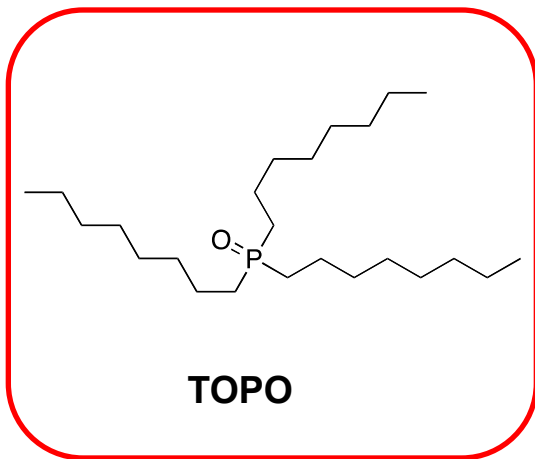
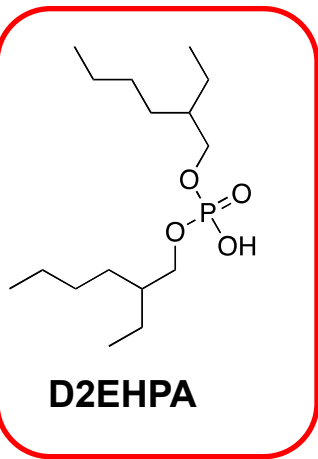


... et comprendre la physicochimie de l'extraction pour modéliser le procédé afin de l'optimiser et de le rendre plus efficace...

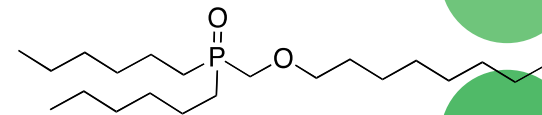
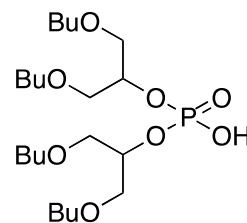
# Physicochimie d'extraction de l'uranium contenu dans l'AP

## Systemes étudiés

D2EHPA/TOPO  
(Procédé Oak Ridge)

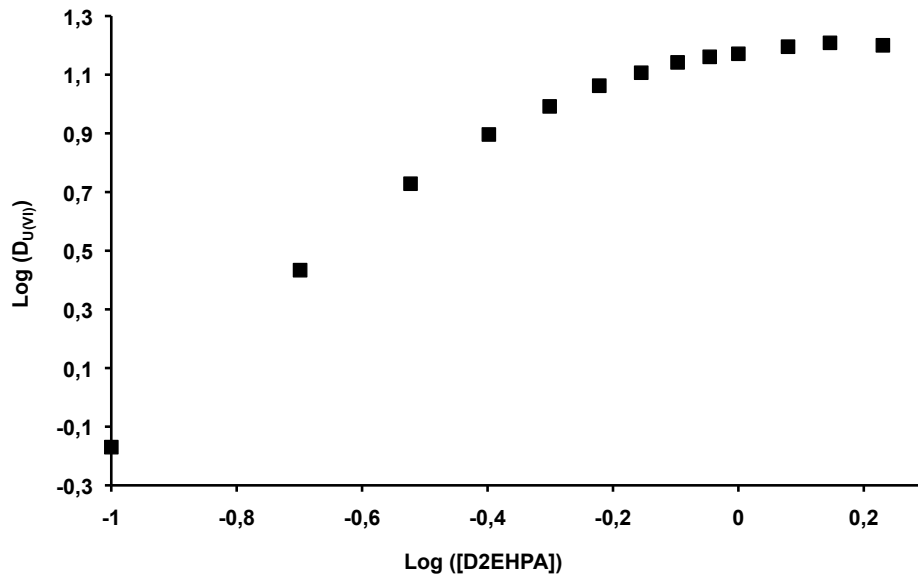


BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO  
(Cogema, CEA)

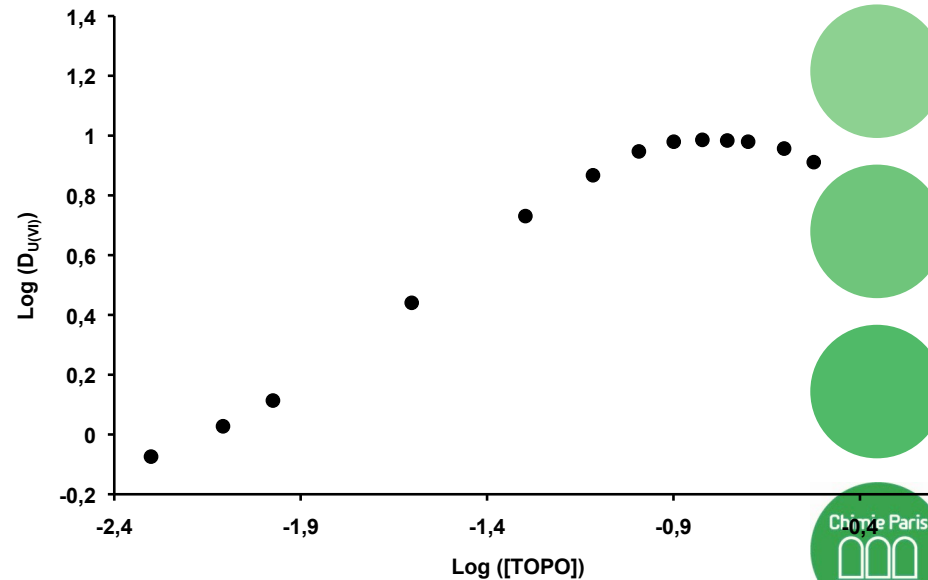


# Modélisation de l'extraction de l'uranium (VI) par le système D2EHPA/TOPO

Variation de  $C_{D2EHPA}$  à  $C_{TOPO}$  fixe  
(5,3 M  $H_3PO_4$ )



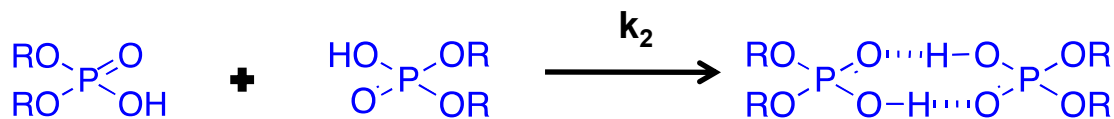
Variation de  $C_{TOPO}$  à  $C_{D2EHPA}$  fixe  
(5,3 M  $H_3PO_4$ )



- Acquisition de points expérimentaux avec un acide synthétique à 5,3 M  $H_3PO_4$
- Réaliser la simulation de ces deux courbes sur la base d'un modèle chimique



## ► Interactions entre le D2EHPA et le TOPO

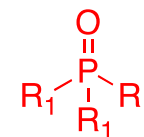


D2EHPA

D2EHPA

dimère

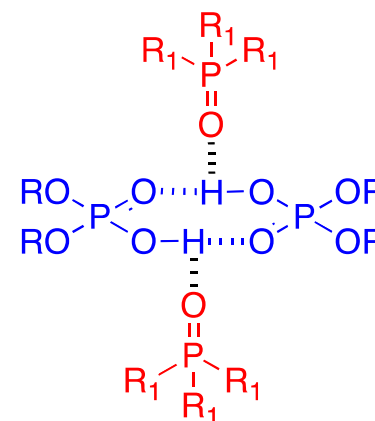
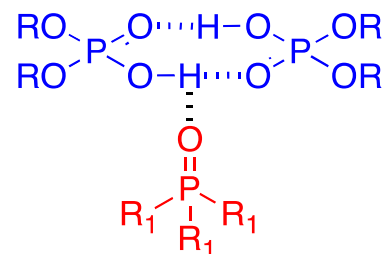
+



TOPO

$k_{21}$

$k_{22}$

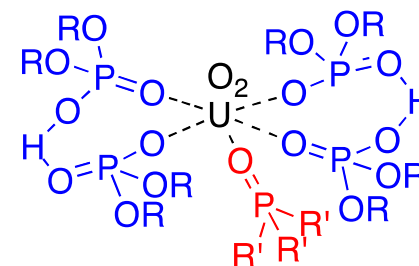
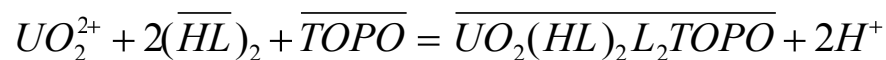
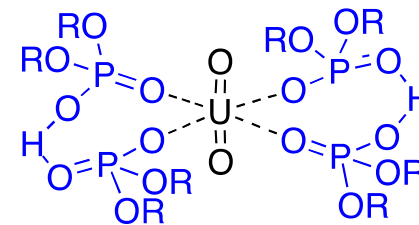
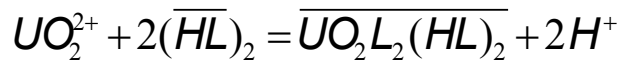


Espèce supramoléculaire

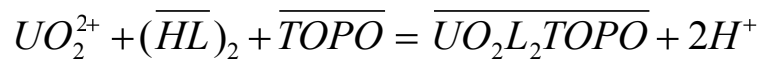


- ❖ Biswas et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39, 155-160.
- ❖ Baes, C.F., J. Phys. Chem., 1962, 66, 1629-1634.
- ❖ Baker, H.T., Baes, C.F., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1962, 24, 1277-1286.

## ► Extraction de l'uranium

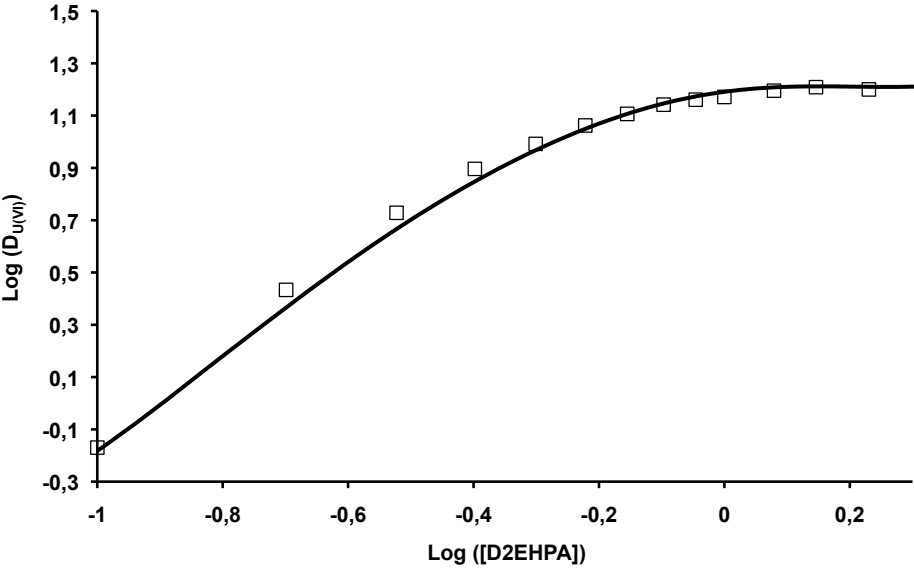


1<sup>ere</sup> sphère ou 2<sup>nde</sup> sphère  
de solvatation?

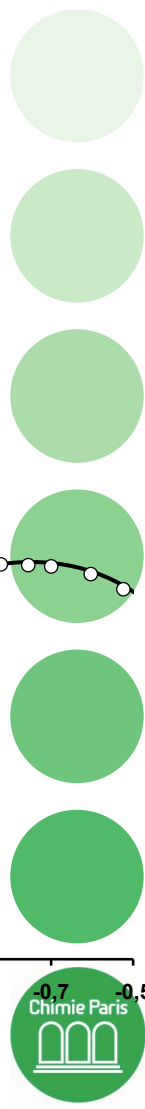
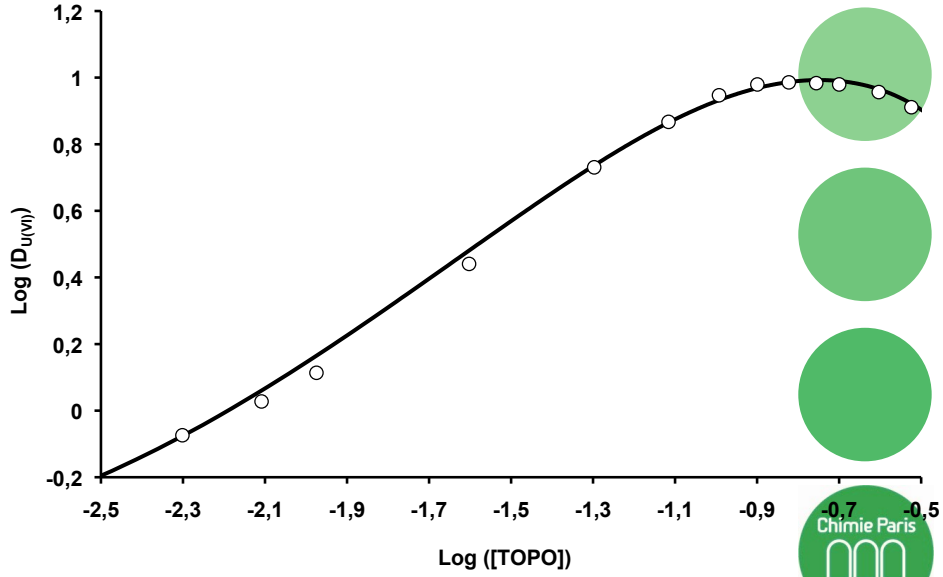


# ► Résolution des équations du modèle physicochimique

### Variation de $C_{D2EHPA}$ à $C_{TOPO}$ fixe (5,3 M $H_3PO_4$ )

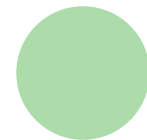
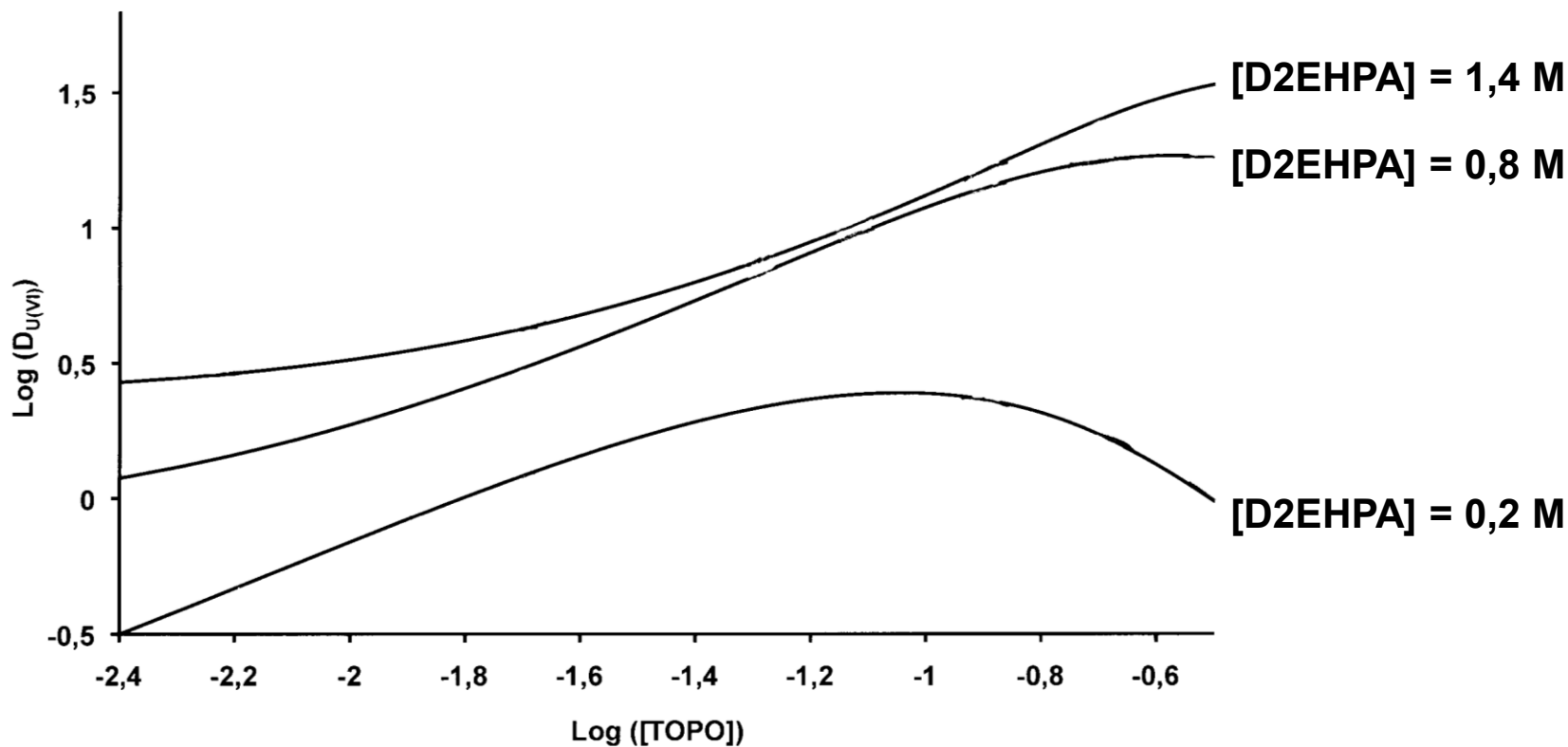


### Variation de $C_{TOPO}$ à $C_{D2EHPA}$ fixe (5,3 M $H_3PO_4$ )



# Validation du modèle

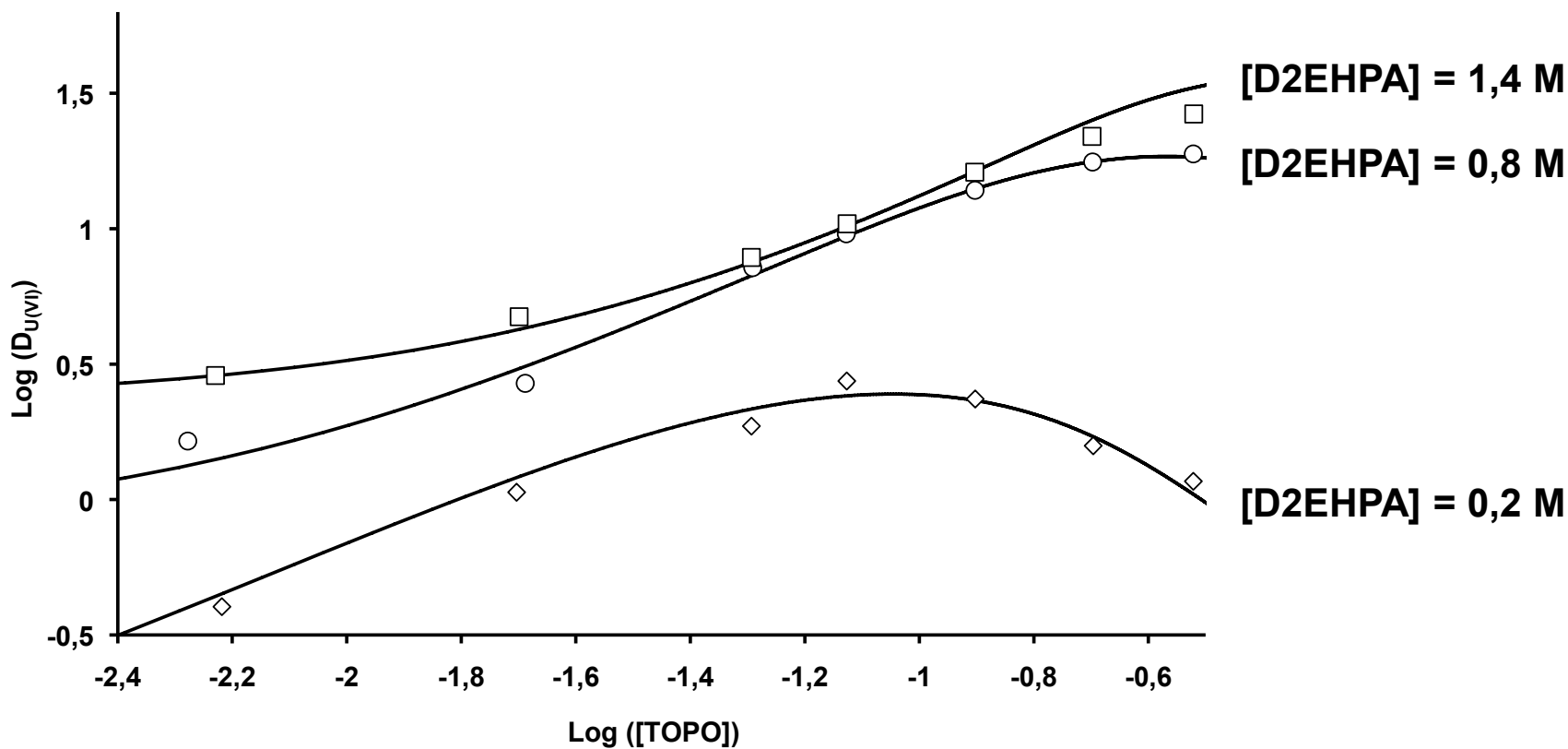
## ► H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 5,3 M



ParisTech

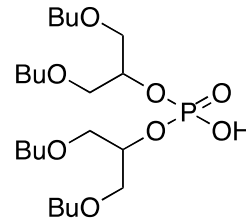
# Validation du modèle

►  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5,3 M

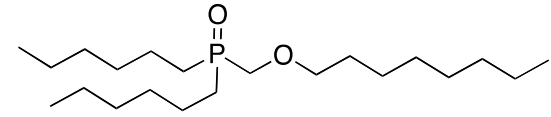


ParisTech

# Application du modèle avec succès au système BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO et BiDiBOPP/TOPO



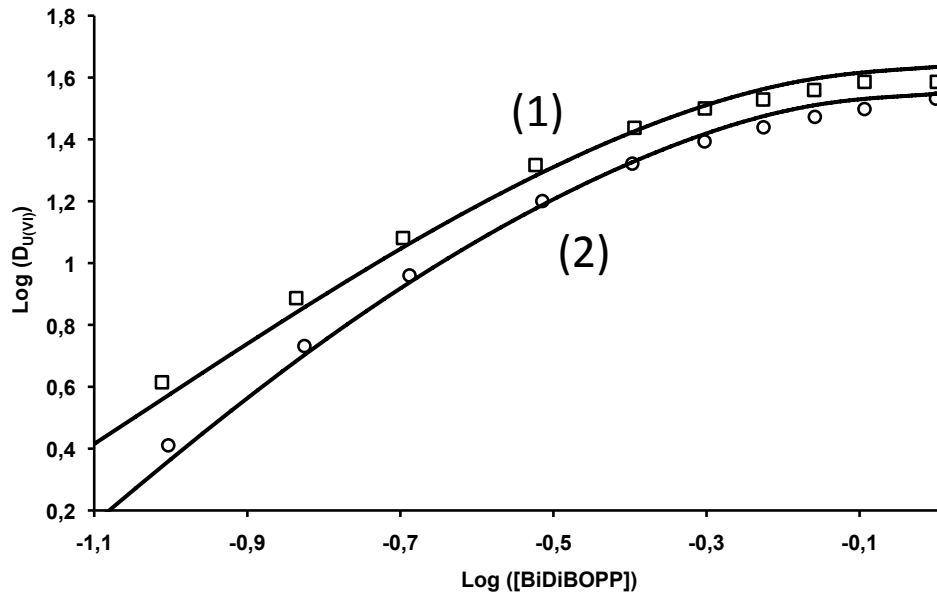
**BiDiBOPP**



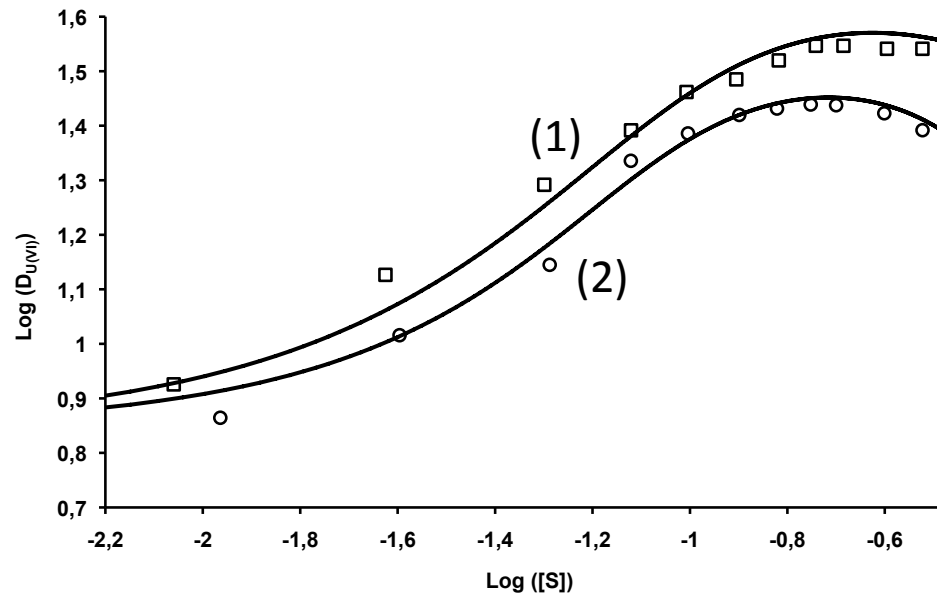
**di-*n*-HMOPO**

Variation de  $C_{\text{BiDiBOPP}}$  à  $C_{\text{di-}n\text{-HMOPO/TOPO}}$  fixe  
(5,3 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Variation de  $C_{\text{di-}n\text{-HMOPO/TOPO}}$  à  $C_{\text{BiDiBOPP}}$  fixe  
(5,3 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

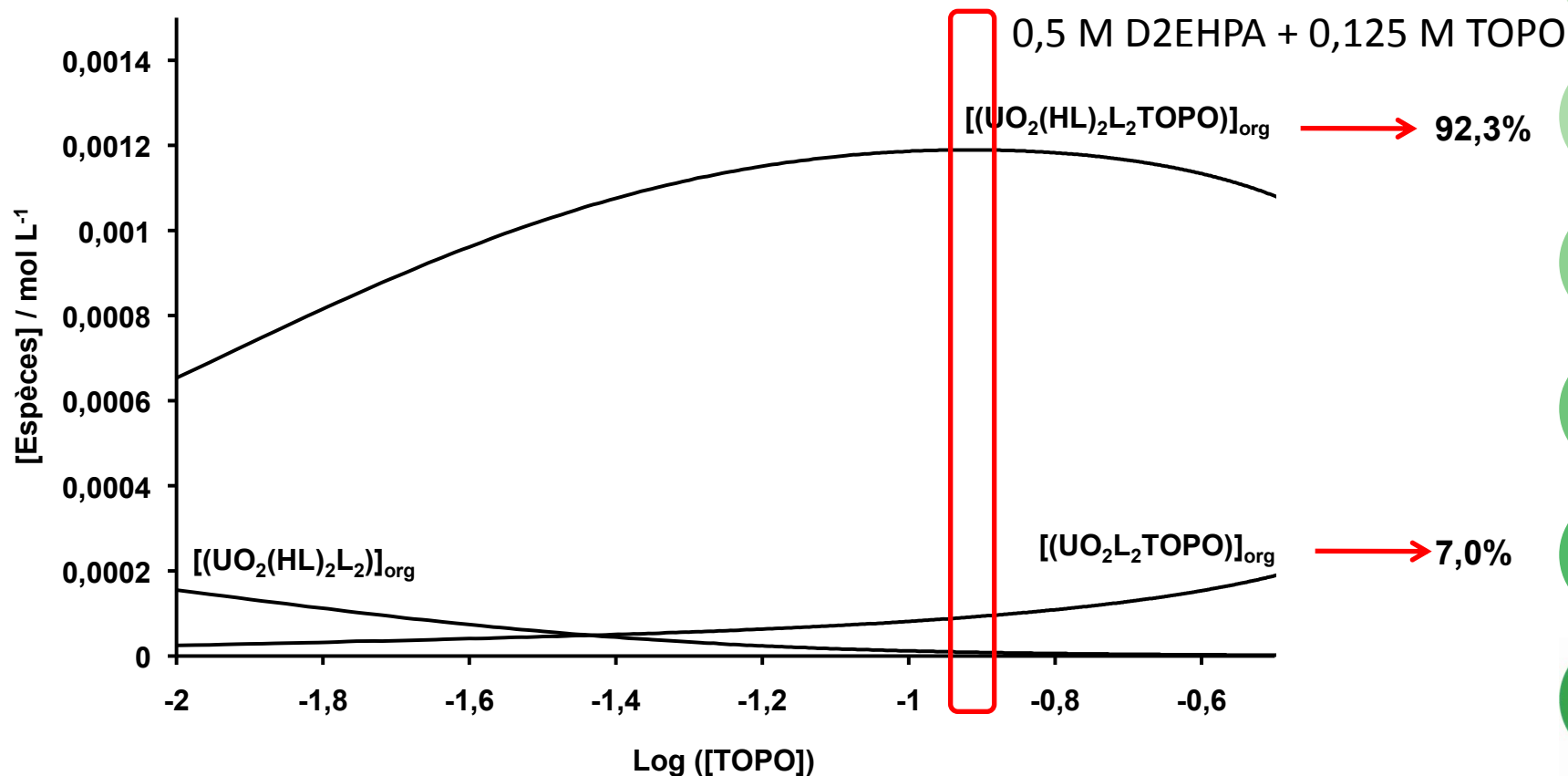


**(1) : Système BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO**

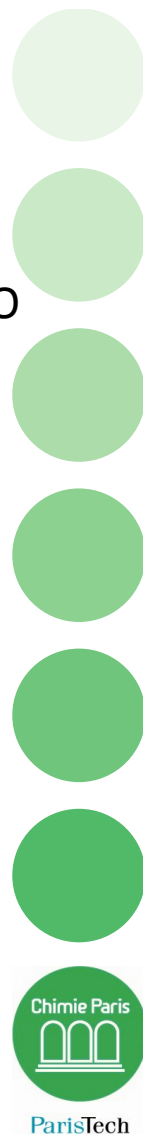


**(2) : Système BiDiBOPP/TOPO**

# Spéciation en phase organique: cas du système D2EHPA/TOPO

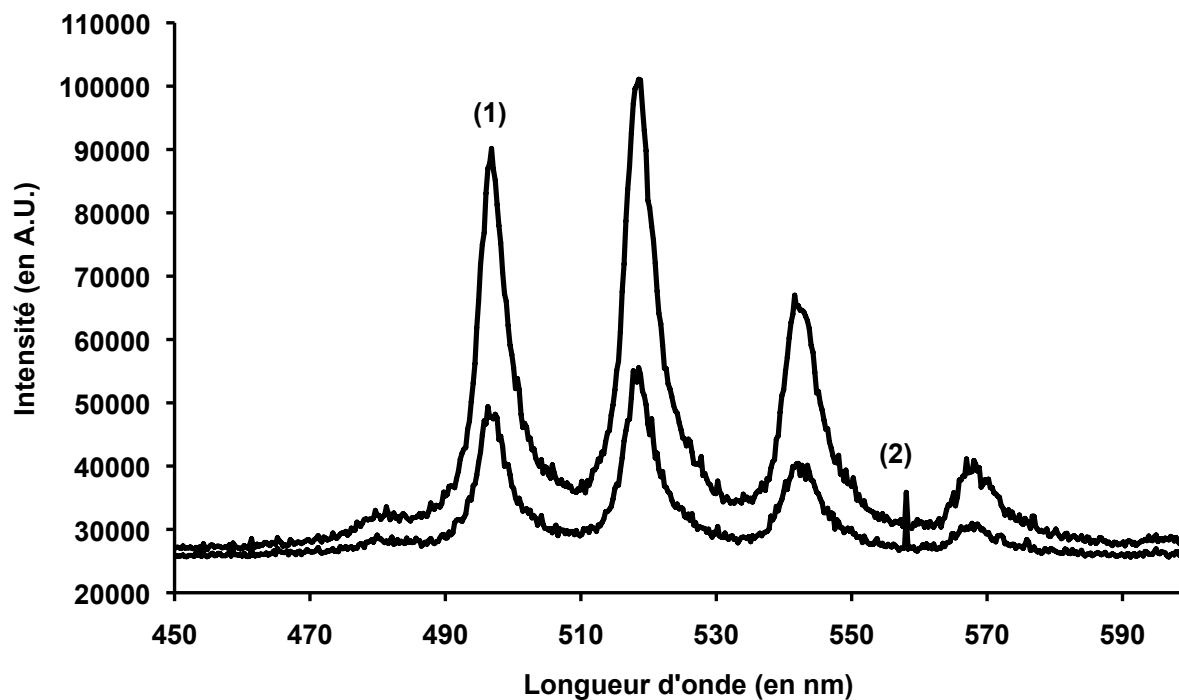


**Le modèle physicochimique nous montre qu'un seul complexe majoritaire se forme dans le solvant d'extraction**



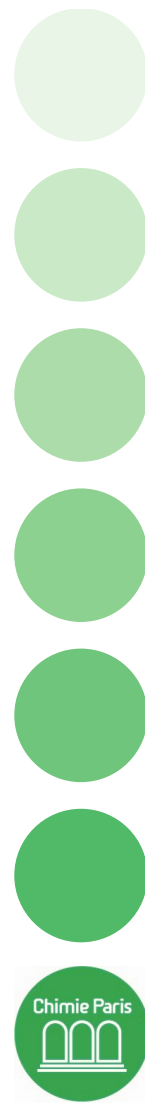
# Validation de la spéciation par SLRT

Phase organique après extraction de l'U(VI) dans 0,73 – 7,08 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$



**Même spectre de fluorescence quelque soit la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$**

**→ 1 seule espèce majoritaire dont le temps de vie est de  $0,45 \pm 0,05 \mu\text{s}$**



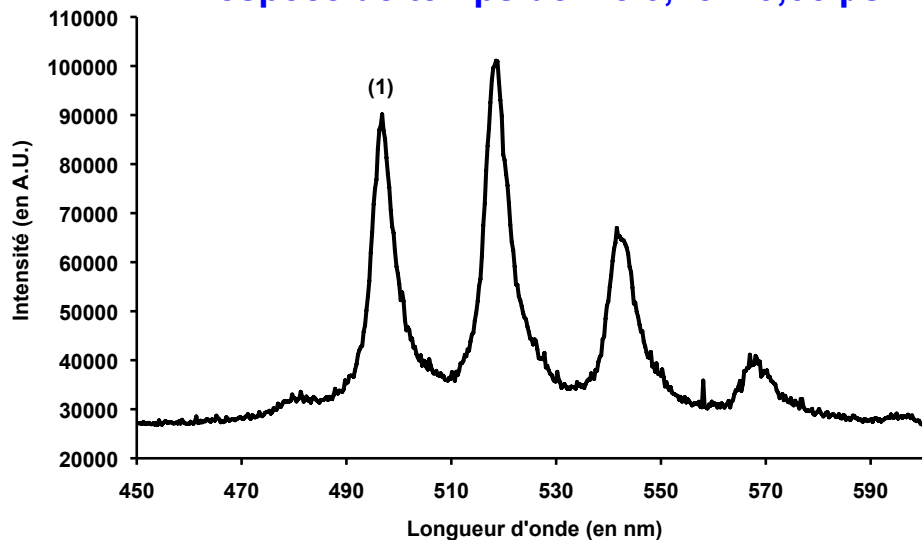
ParisTech



# ► Le TOPO est-il en 1<sup>ère</sup> ou 2<sup>nde</sup> sphère de solvatation ?

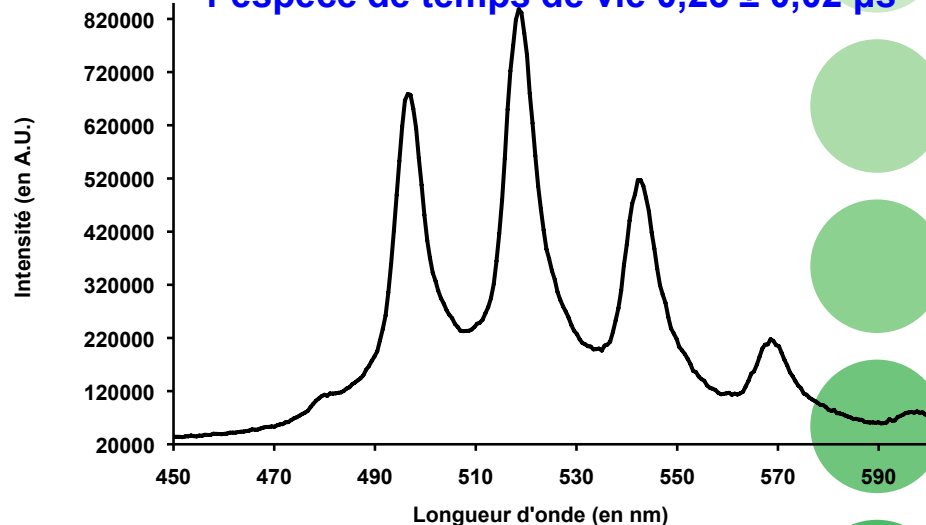
0,5 M D2EHPA + 0,125 M TOPO

1 espèce de temps de vie  $0,45 \pm 0,05 \mu\text{s}$

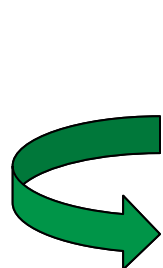


0,5 M D2EHPA

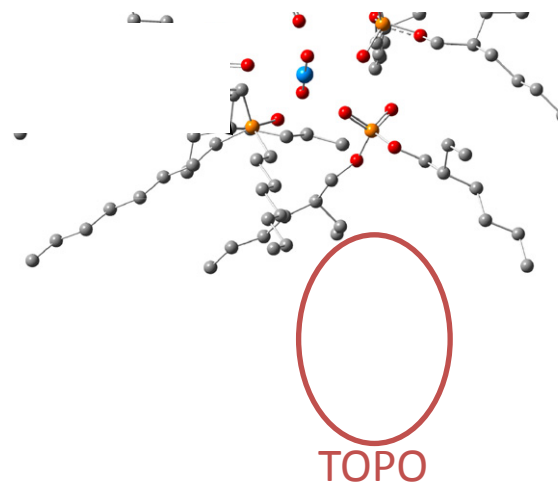
Même spectre de fluorescence  
1 espèce de temps de vie  $0,25 \pm 0,02 \mu\text{s}$



Phase organique après extraction de l'uranium (VI) contenu dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,73 M



Confirmé par DFT



# Conclusion

## Vers de nouvelles molécules extractantes pour un procédé efficace

- Développement d'un modèle prédictif de la variation du coefficient de distribution de l'U(VI) en fonction de la composition du solvant d'extraction pour des mélanges synergiques à bases d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphine
- Compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'extraction et mise en évidence de la spéciation par un couplage modèle/expérience
- La mise en œuvre de procédés performants nécessite aujourd'hui d'imaginer de nouvelles molécules extractantes commercialisables....  
→ développer une stratégie de criblage



ParisTech

# Merci pour votre attention

*Merci à Aurélien Moncomble (Univ. Lille) pour ses conseils pour les calculs DFT*

*Merci à Florence Mercier (CNRS-CEA) pour les mesures SLRT*

## Un peu de lecture:

- *Hydrometallurgy* 129-130, 118-125 (2012).
- *Separation Science and Technology* 48, 480-486 (2013).
- *Hydrometallurgy*, 140, 28-33 (2013).
- *Journal of Molecular Liquids* 190, 42–49 (2014).

...et prochainement un article dans *Chemical Review*

