



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

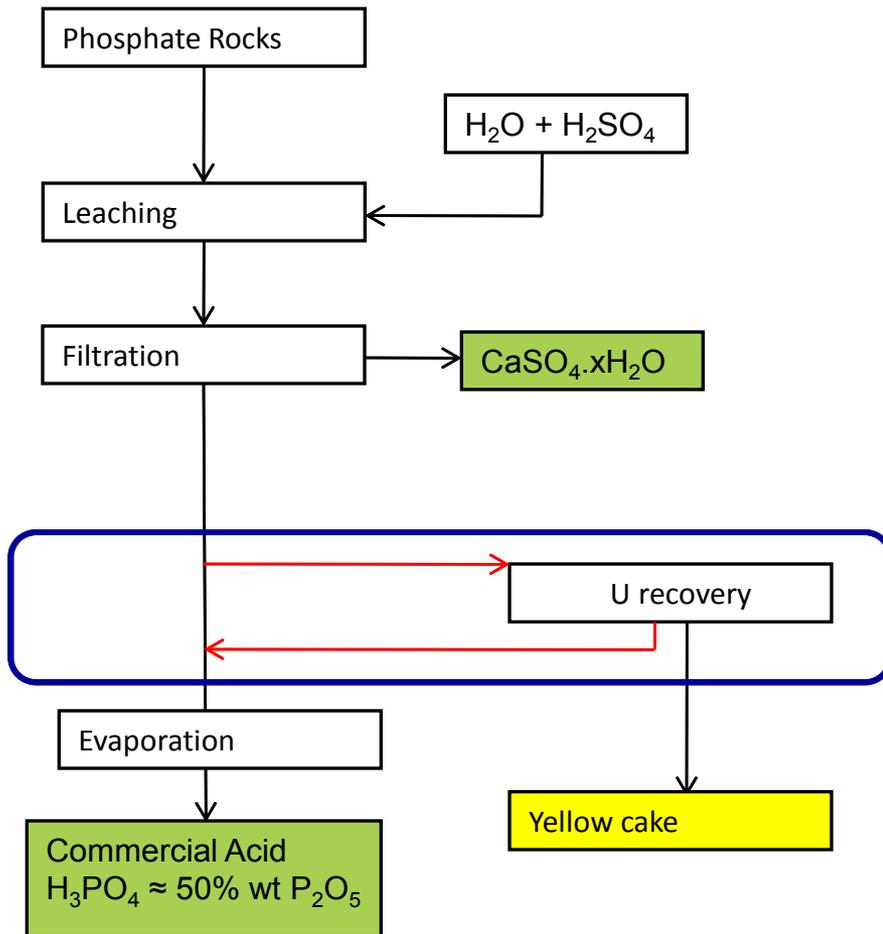
A. CHAGNES, D. Beltrami, H. Mokhtari, B. Courtaud, G. Cote

alexandre.chagnes@chimie-paristech.fr



Introduction

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

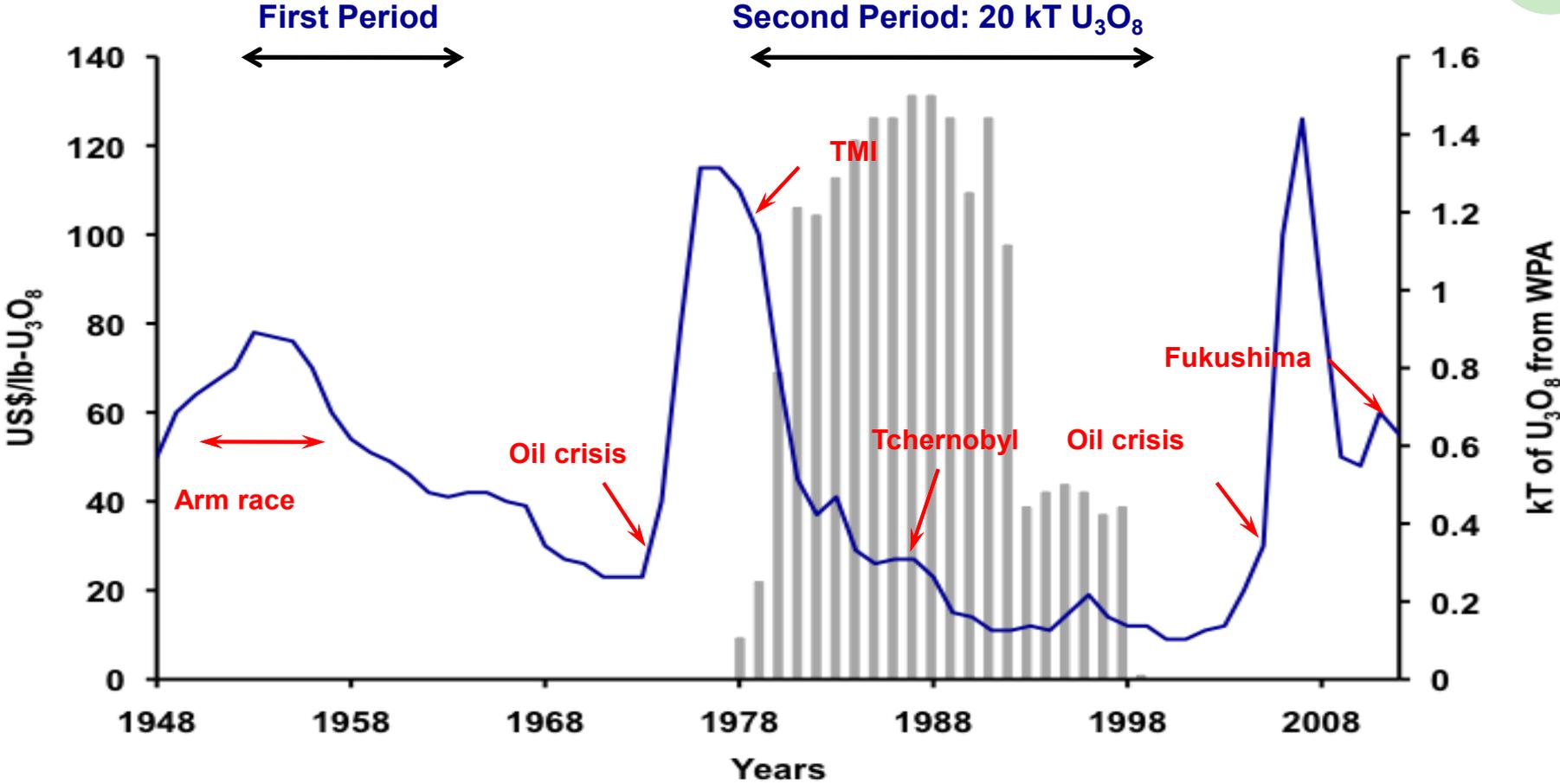


Origin	Russia	S. AFRICA	MOROCCO	USA
Composition		Phalaborwa	Khouribga	Florida
P ₂ O ₅ (wt%)	38.9	36.8	33.4	34.3
CaO (wt%)	50.5	52.1	50.6	49.8
SiO ₂ (wt%)	1.1	2.6	1.9	3.7
F (wt%)	3.3	2.2	4.0	3.9
CO ₂ (wt%)	0.2	2.5	4.5	3.1
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.4	0.2	0.4	1.1
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.3	0.3	0.2	1.1
MgO (wt%)	0.1	1.1	0.3	0.3
Na ₂ O (wt%)	0.4	0.1	0.7	0.5
SO ₃ (wt%)	0.1	0.2	1.6	0.1
Cl (wt%)			0.1	
R. E. Metals (ppm)	6.200	4.800	900	600
U ₃ O ₈ (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

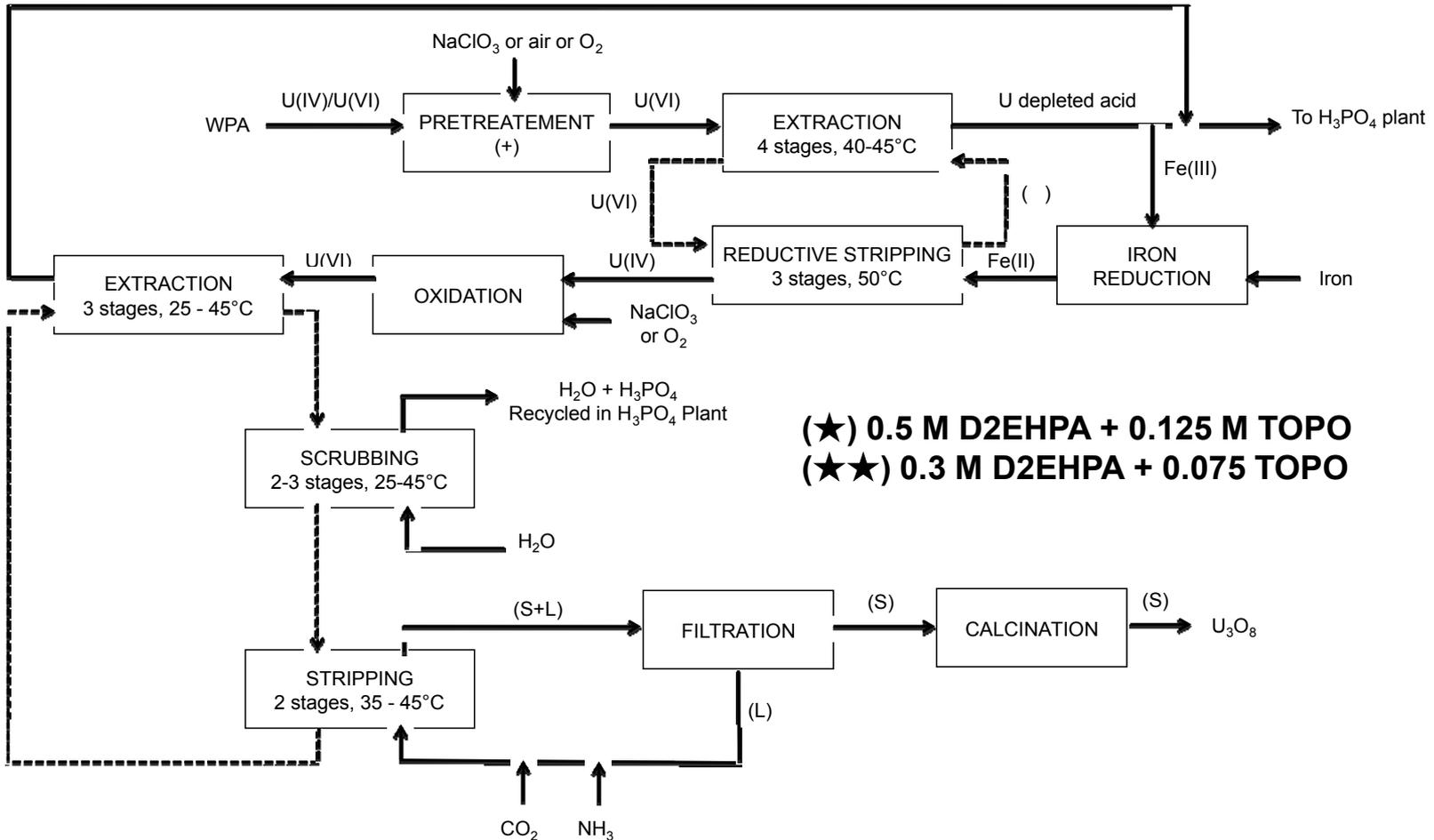
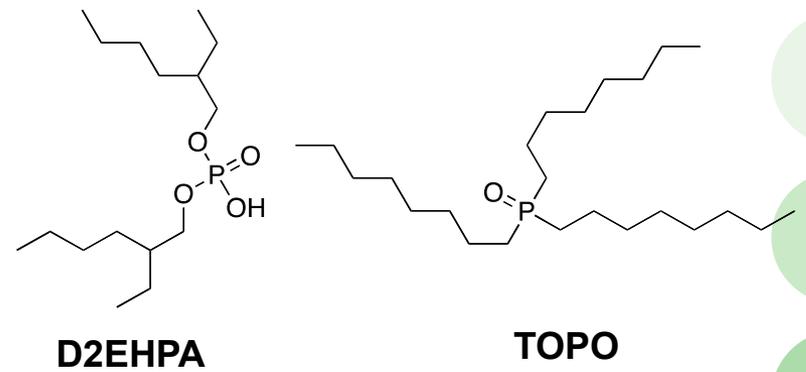
Réserve d'uranium : 2-20 MtU

La valorisation de l'uranium: Passé



La valorisation de l'uranium: Passé

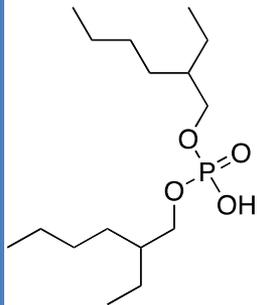
Oak Ridge process



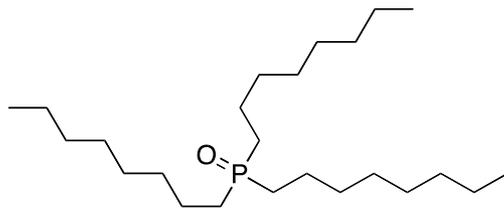
La valorisation de l'uranium: Passé

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

D2EHPA/TOPO
(Oak Ridge)

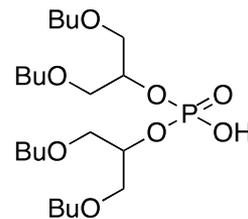


D2EHPA

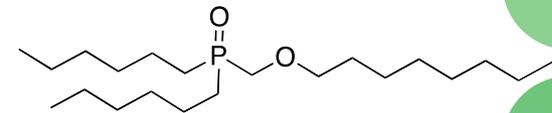


TOPO

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



BiDiBOPP



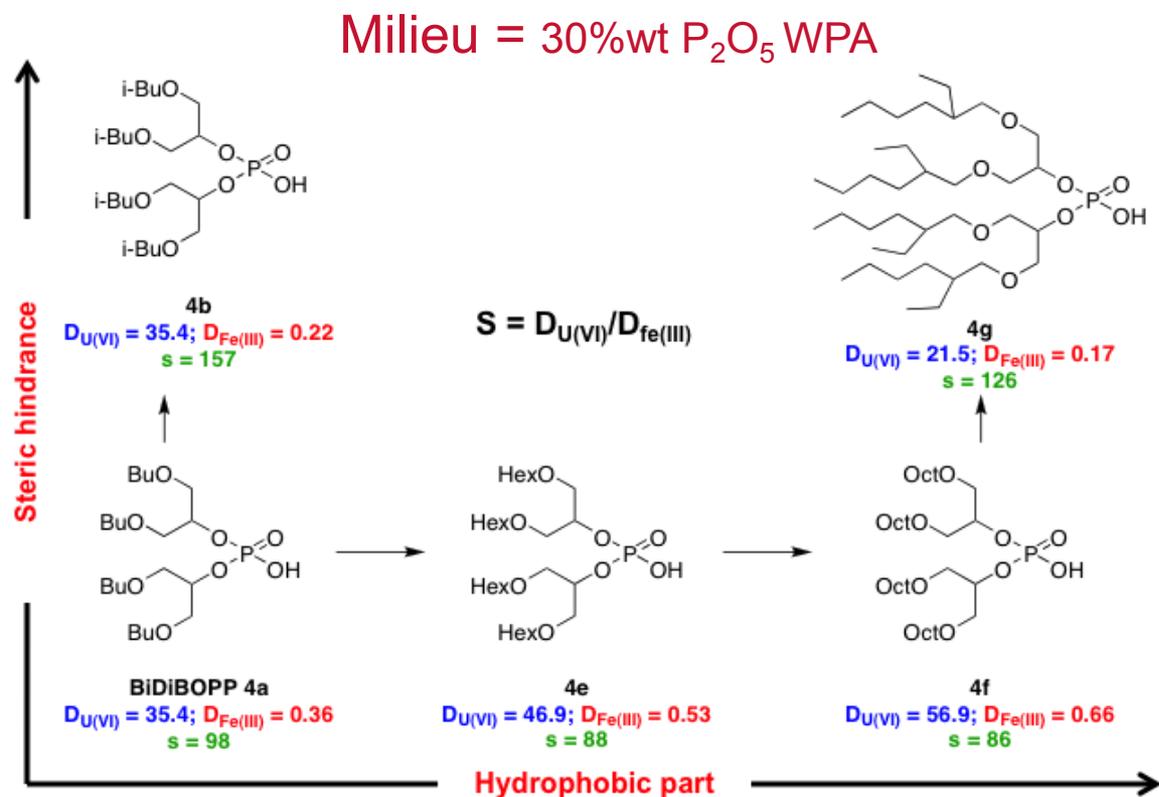
di-*n*-HMOPO

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

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

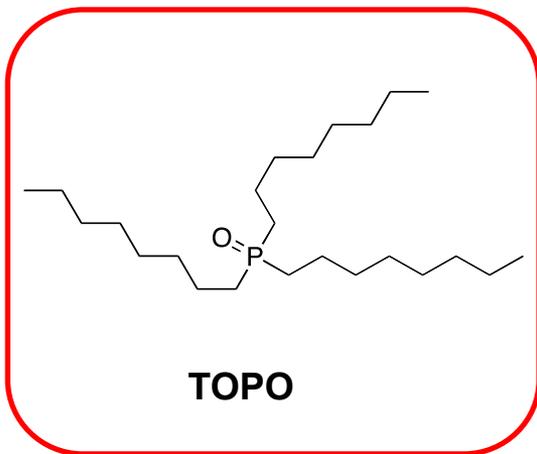
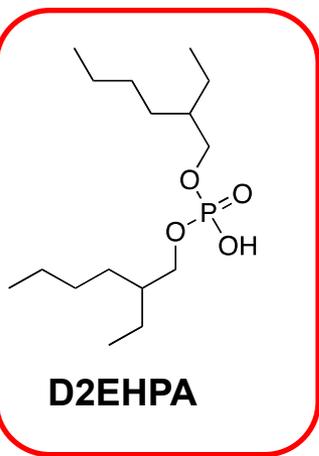


... et comprendre la physicochimie de l'extraction pour modéliser le procédé afin de l'optimiser et de le rendre plus efficace...

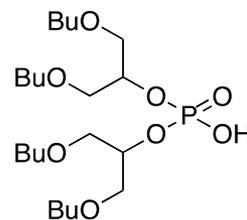
Physicochimie d'extraction de l'uranium contenu dans l'AP

Systemes étudiés

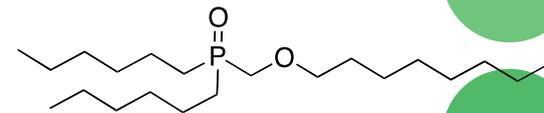
D2EHPA/TOPO
(Procédé Oak Ridge)



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



BiDiBOPP



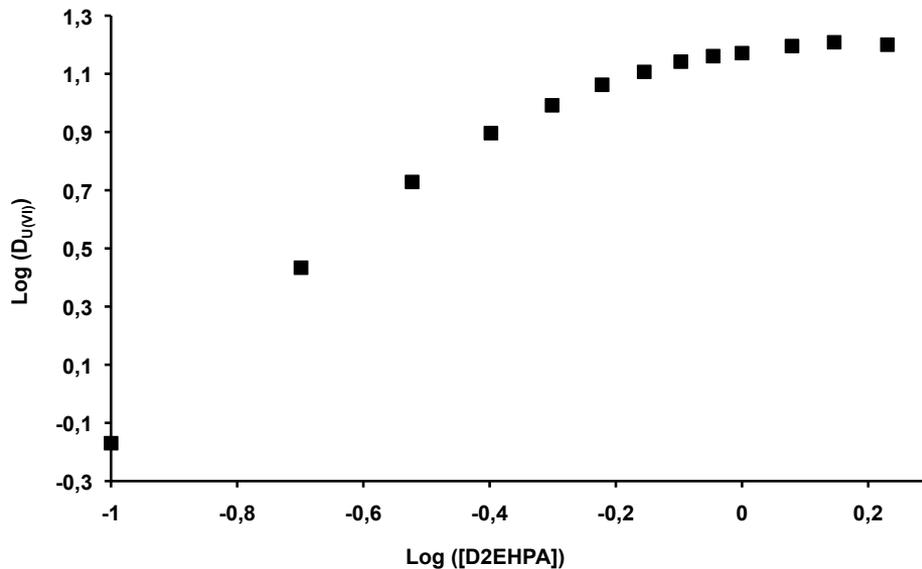
di-*n*-HMOPO



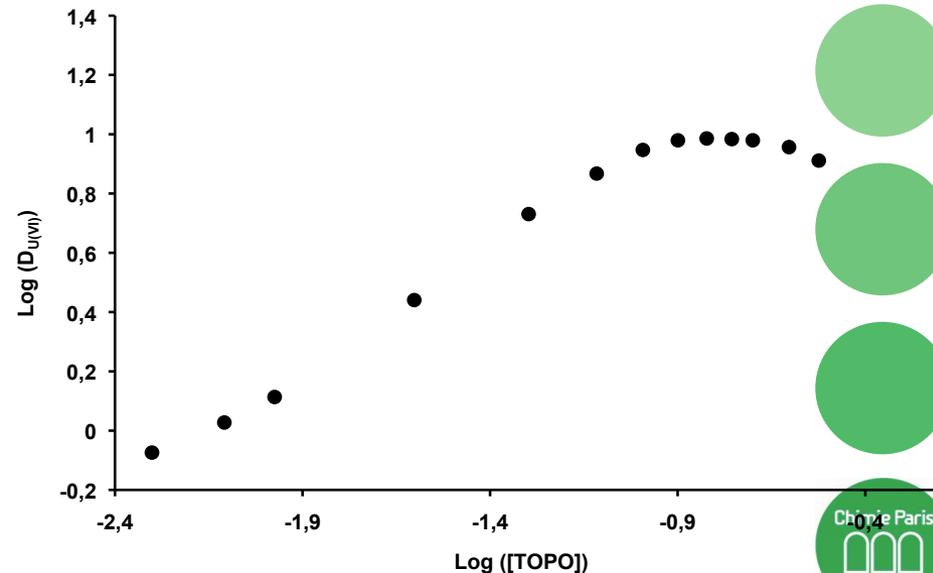
ParisTech

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)

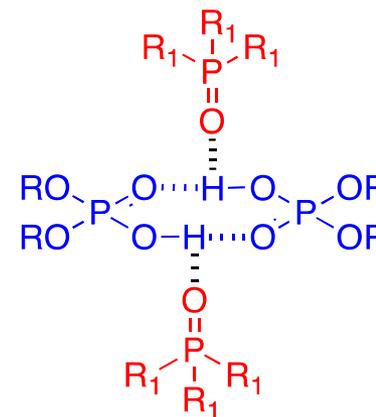
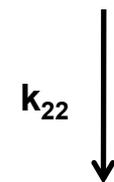
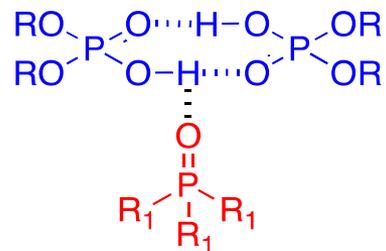
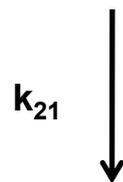
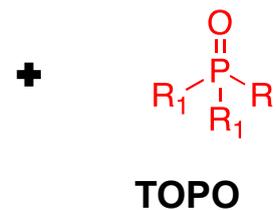
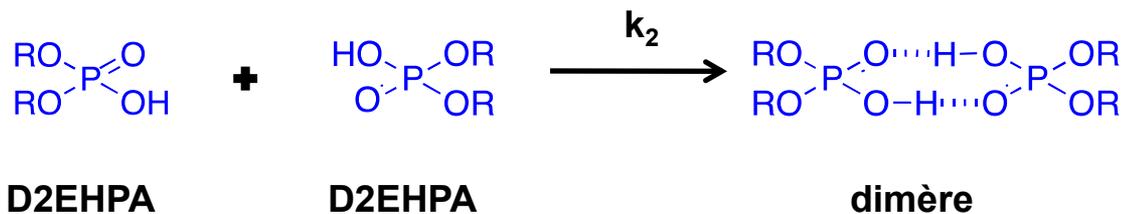


Variation de C_{TOPO} à C_{D2EHPA} fixe
(5,3 M H_3PO_4)



- 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

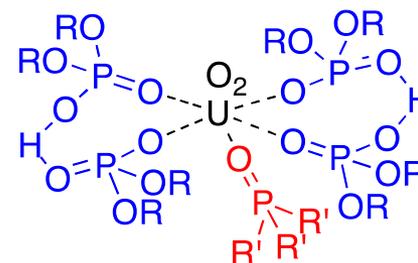
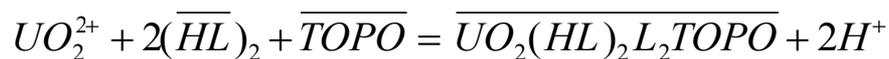
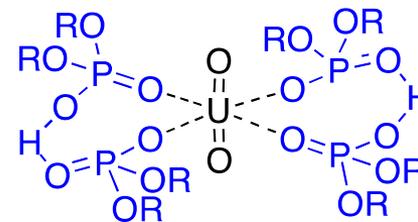


Espèce supramoléculaire

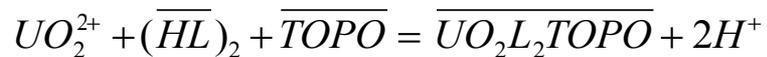


- ❖ Biswas et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39, 155-160.
- ❖ Baes, C.F., J. Phys. Chem., 1962, 66, 1629-1634.
- ❖ Baker, H.T., Baes, C.F., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1962, 24, 1277-1286.

► Extraction de l'uranium

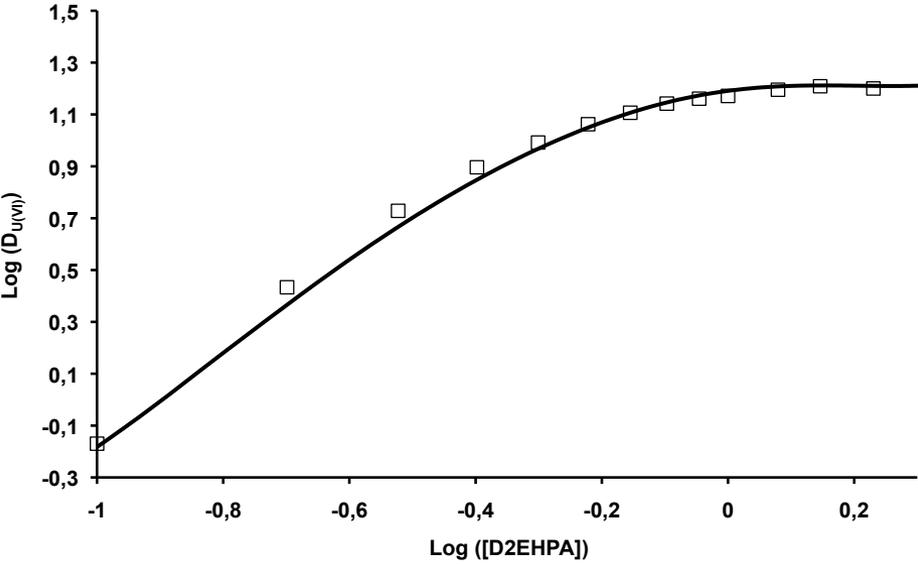


1ere sphère ou 2^{nde} sphère
de solvatation?

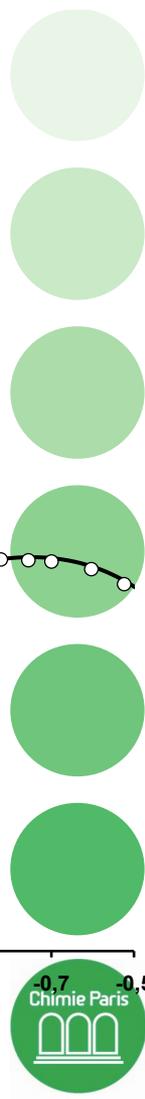
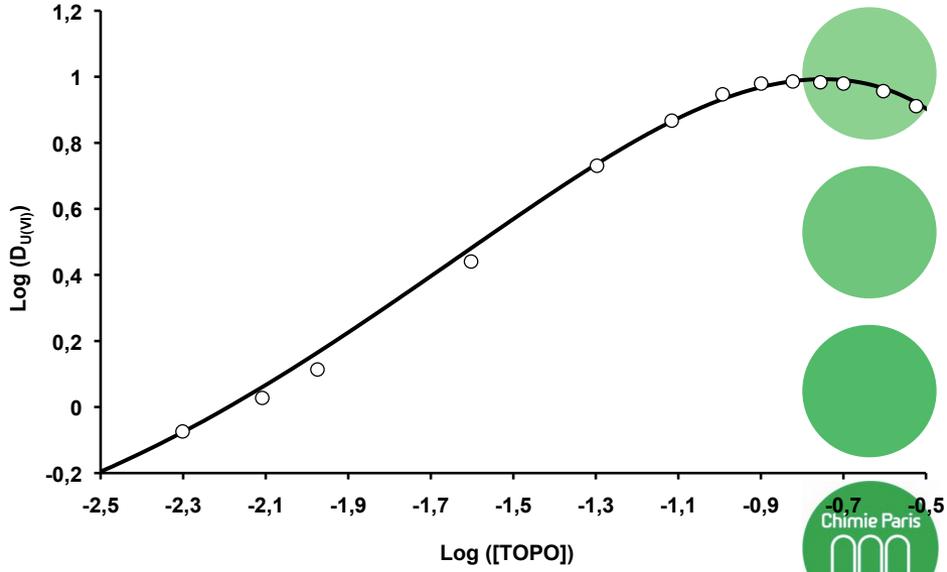


► Résolution des équations du modèle physicochimique

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



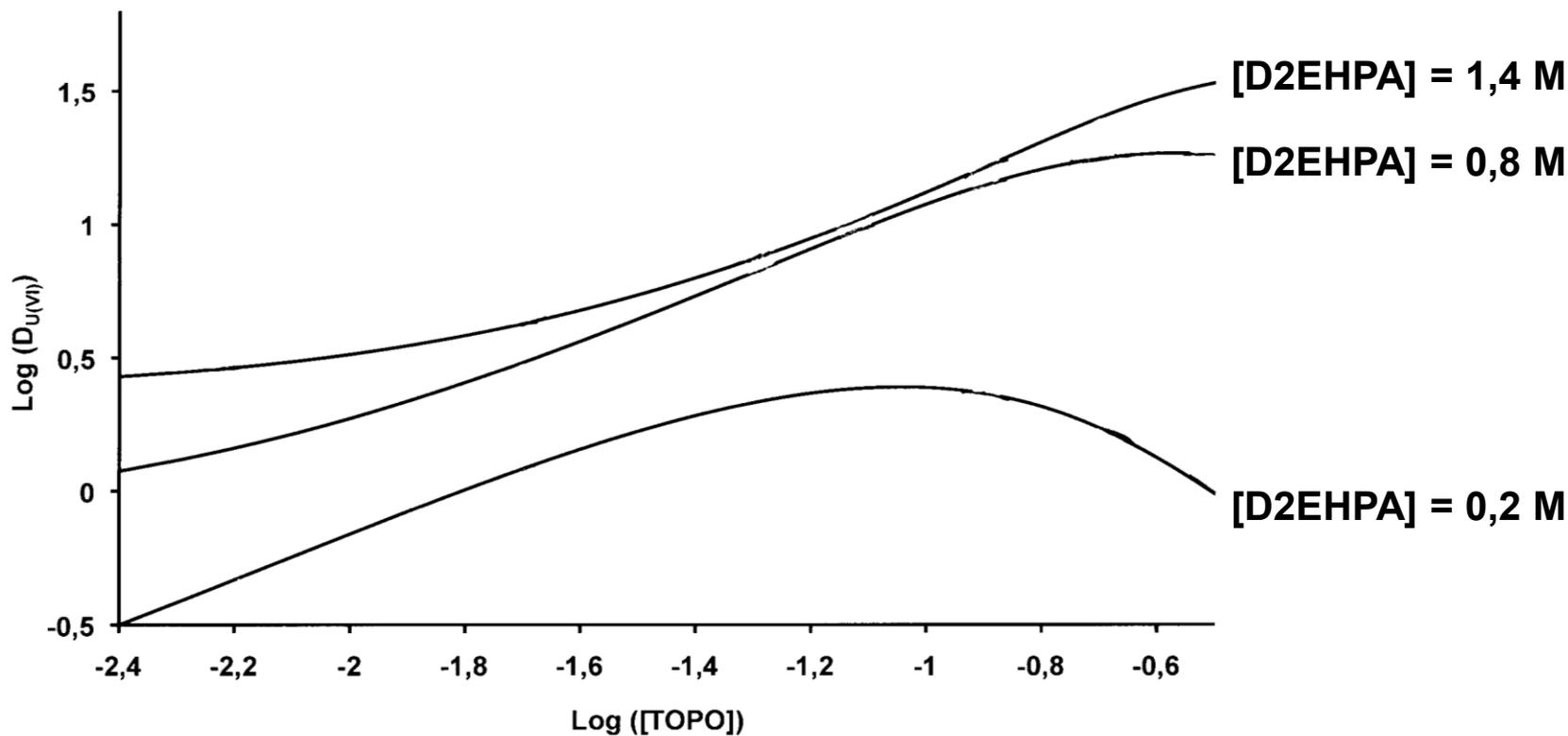
Variation de C_{TOPO} à C_{D2EHPA} fixe (5,3 M H_3PO_4)



ParisTech

Validation du modèle

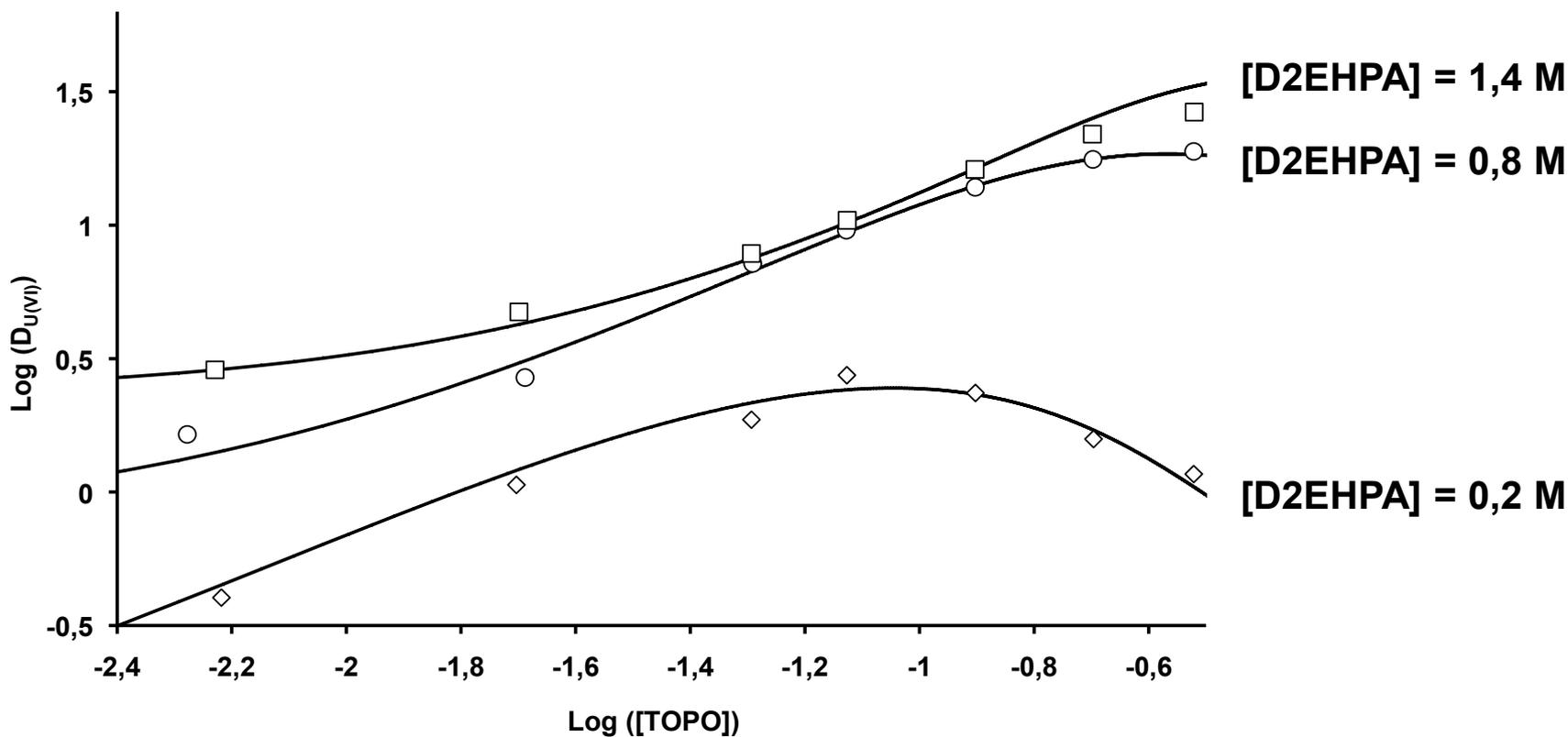
► H_3PO_4 5,3 M



ParisTech

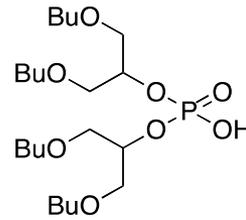
Validation du modèle

► H_3PO_4 5,3 M

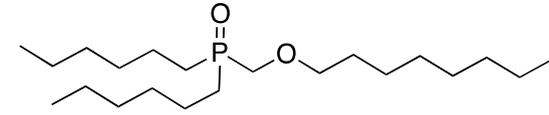


ParisTech

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



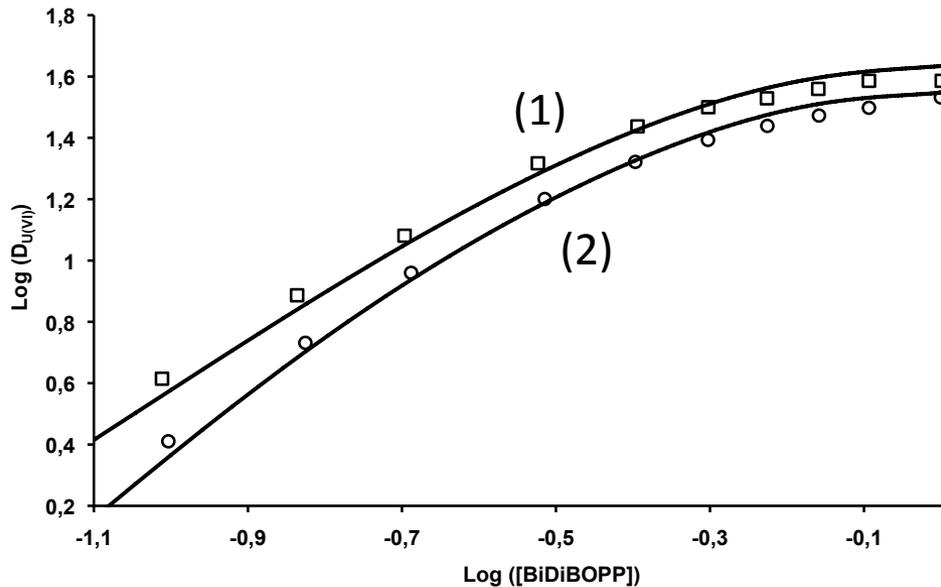
BiDiBOPP



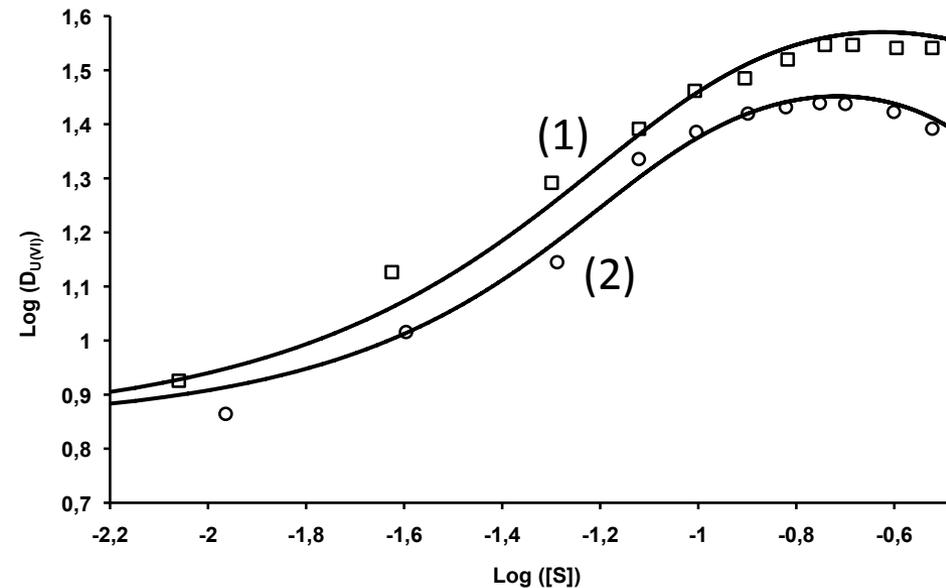
di-*n*-HMOPO

Variation de C_{BiDiBOPP} à $C_{\text{di-}n\text{-HMOPO/TOPO}}$ fixe
(5,3 M H_3PO_4)

Variation de $C_{\text{di-}n\text{-HMOPO/TOPO}}$ à C_{BiDiBOPP} fixe
(5,3 M H_3PO_4)

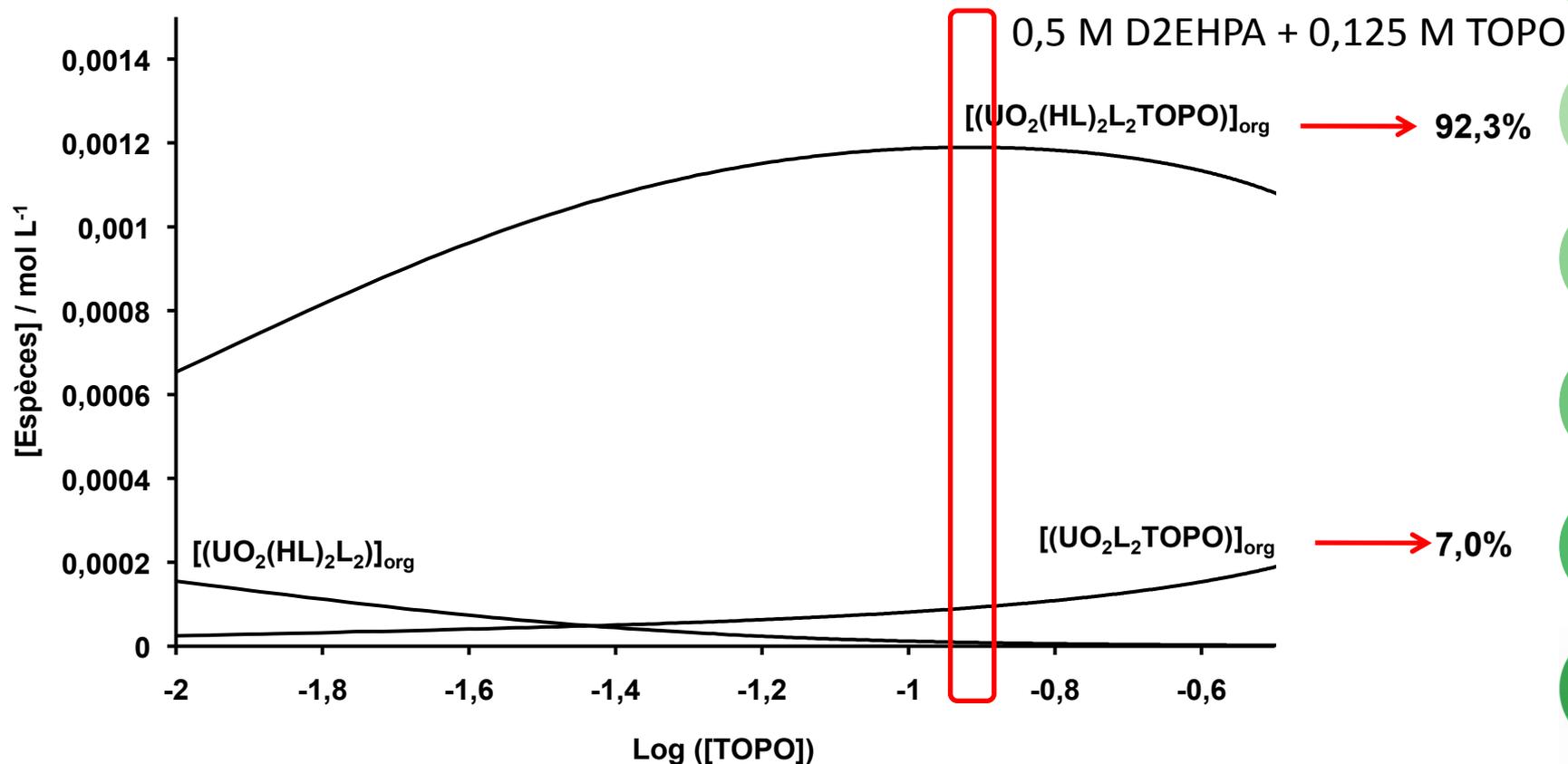


(1) : Système BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO



(2) : Système BiDiBOPP/TOPO

Spéciation en phase organique: cas du système D2EHPA/TOPO

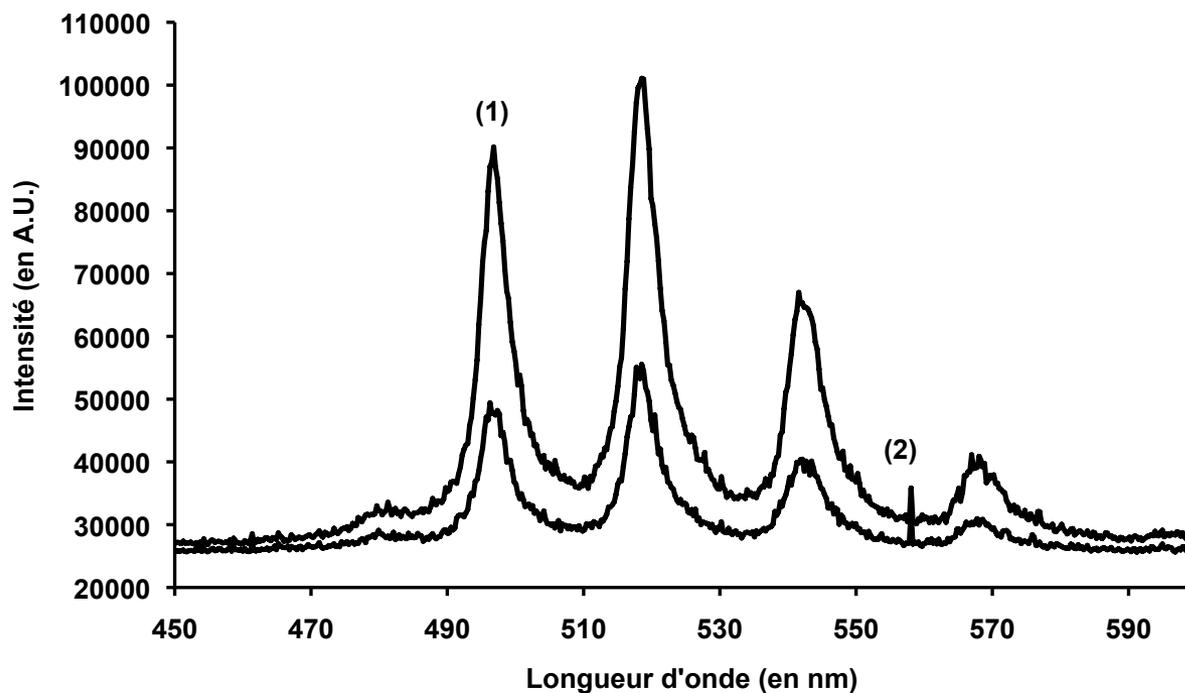


Le modèle physicochimique nous montre qu'un seul complexe majoritaire se forme dans le solvant d'extraction



Validation de la spéciation par SLRT

Phase organique après extraction de l'U(VI) dans 0,73 – 7,08 M H_3PO_4



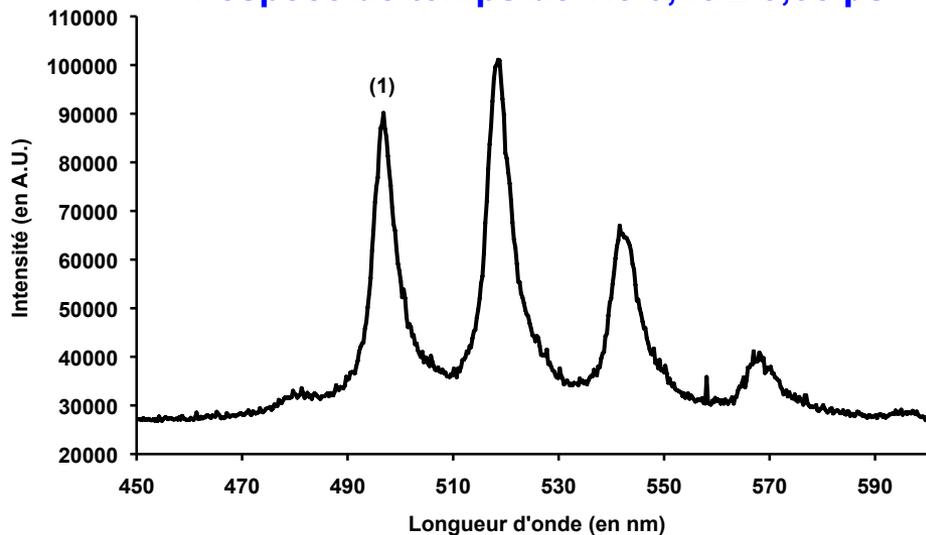
Même spectre de fluorescence quelque soit la concentration en H_3PO_4

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

► Le TOPO est-il en 1^{ère} ou 2^{nde} sphère de solvation ?

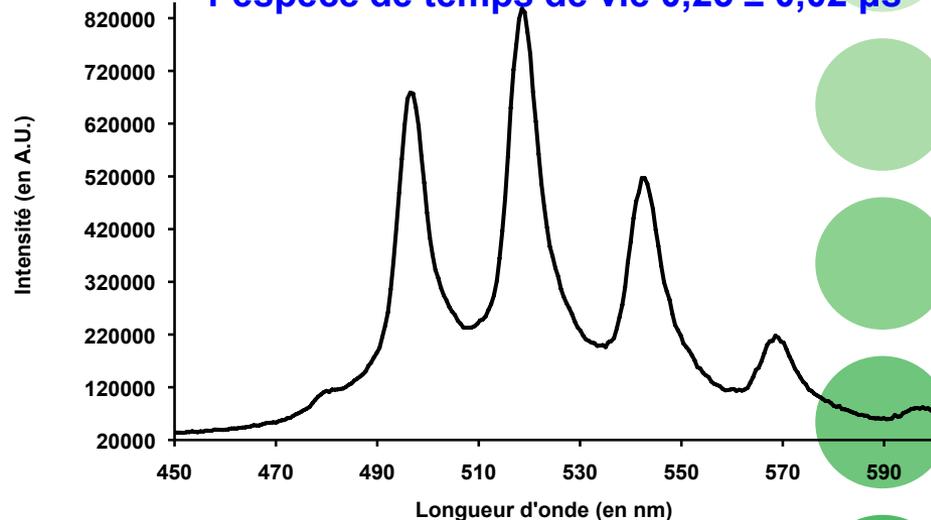
0,5 M D2EHPA + 0,125 M TOPO

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



0,5 M D2EHPA

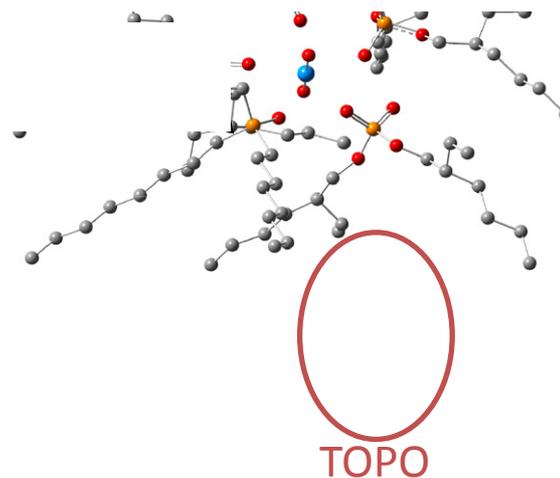
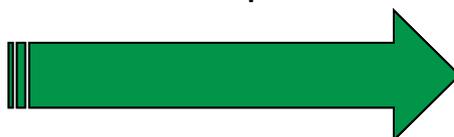
Même spectre de fluorescence
1 espèce de temps de vie $0,25 \pm 0,02 \mu\text{s}$



Phase organique après extraction de l'uranium (VI) contenu dans H_3PO_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*

