

Application de l'extraction liquide-liquide à la récupération de l'uranium sous-produit de la fabrication de H_3PO_4 par voie humide

par Bernard Tyburce ¹
et Michel Rumeau ²

(¹ Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc et ² Laboratoire de génie chimique, U.S.T.L., 34060 Montpellier)

I. Introduction

Dès 1940, à la suite de la forte demande en uranium pour le développement de la bombe atomique (projet Manhattan), on s'intéresse aux possibilités de récupération de l'uranium à partir des minerais phosphatés. La découverte de minerais plus riches en uranium, dans les années 50, diminua l'intérêt d'une telle démarche mais, dès les années 70, les besoins pour l'industrie nucléaire remirent à l'ordre du jour la récupération de l'uranium, sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.

Actuellement, l'augmentation du prix de l'uranium ainsi que la tendance à exploiter des minerais de plus en plus pauvres contribuent à valoriser cette voie de récupération; en 1980, 12 % de l'uranium mondial produit provenait de l'acide phosphorique tandis que l'on estime à 25 % la part de l'uranium qui sera produit en 1990 par cette voie.

Les phosphates utilisés sont à 85 % d'origine sédimentaire et l'uranium s'y trouve essentiellement sous forme de U(IV) à une concentration moyenne de 150 ppm.

Pour la récupération de cet uranium en milieu phosphorique, l'échange d'ions a été testé (1 à 6), mais pas suffisamment pour en espérer une application industrielle. Les méthodes physiques de récupération sont aussi inadaptables, l'uranium se trouvant dans le réseau cristallin de l'apatite (substitution avec Ca^{2+}). De nombreux agents réducteurs sont cependant capables de précipiter l'uranium des solutions d'acide phosphorique ajustées à certain pH (7, 8). Cette méthode ne présente cependant que peu d'intérêt, à part le cas où l'acide est destiné à faire des phosphates d'ammonium ou de sodium.

La seule technique largement appliquée à la récupération de l'uranium provenant de l'acide phosphorique fabriqué par voie humide est actuellement basée exclusivement sur l'utilisation de solvants organiques.

II. Historique

Dès les années 1950, l'extraction par solvant de l'uranium, sous produit de l'acide phosphorique technique, a été développée, en

Fluorure essentiellement, et a été pratiquée chez les trois principaux producteurs américains (9 à 13). Mais les applications commerciales de ces procédés ont tourné court, par suite de problèmes d'ordre technique, stratégique et économique. Les extractants utilisés étaient en effet très instables, la réduction du fer qui les aurait saturés était coûteuse et l'uranium produit était de mauvaise qualité (10). L'évolution économique des applications civiles du nucléaire conduit par ailleurs, au début des années, à une baisse des cours de l'uranium.

Dès 1967, le Oak Ridge National Laboratory démarre un vaste programme (14, 15), qui conduira à la mise au point d'une grande variété d'agents extractants et de procédés. Mais leur extension à l'acide phosphorique pose des problèmes liés, surtout, au fort pouvoir complexant des phosphates vis-à-vis de l'uranium. Ces études permirent, cependant, la mise au point de plusieurs procédés actuellement en application (16).

III. Procédés utilisés

Les solvants utilisés sont des esters de l'acide phosphorique, employés seuls ou avec d'autres composés phosphorés. Ces esters sont produits par réaction d'alcool ou de phénol avec P_2O_5 , à différentes concentrations (17).

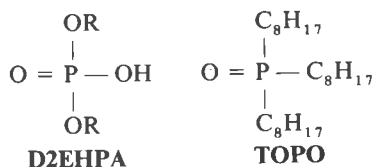
On obtient ainsi des esters neutres (le « tributylphosphate », par exemple), et des esters acides [l'acide di-(éthyl-2 hexyl) phosphorique ou D2EHPA, et l'acide octylpyrophosphorique ou OPPA].

Ces solvants ont donné leurs noms aux procédés dans lesquels ils sont utilisés; il existe actuellement trois procédés, brevetés aux U.S.A., qui sont utilisés pour récupérer l'uranium à partir de H_3PO_4 à 30 % de P_2O_5 .

III.1. Procédés au TOPO-D2EHPA en deux cycles (18, 19)

Ce procédé a été développé durant les années 1960 (15, 20, 21, 22). Il est basé sur la combinaison synergétique d'un extractant acide, l'acide di-(éthyl-2 hexyl) phosphorique (D2EHPA) et d'un extractant neutre, l'oxyde de tri-*n*-octyl phosphine (TOPO), dans un diluant aliphatique.

Ces deux extractants ont pour formules :



où R représente $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5$

Ce mélange synergétique de TOPO et de D2EHPA (dans la proportion recommandée de 0,125 M en TOPO et 0,5 M en D2EHPA) est stable et présente l'avantage d'extraire l'uranium à la valence VI.

La réextraction est obtenue par réduction, par le fer ferreux, en milieu phosphorique. Cette réextraction réductrice augmente ainsi le facteur de concentration du 1^{er} cycle. Le 1^{er} cycle permet une première purification, faible vis-à-vis du fer, et une concentration d'un facteur 2. Le 2^e cycle, après réoxygénation de l'uranium, s'effectue par l'intermédiaire du mélange TOPO 0,075 M et D2EHPA 0,3 M. Le solvant est alors bien saturé en uranium et la sélectivité est plus grande.

Les étapes principales de ce procédé sont illustrées sur la figure 1 (23). Par suite du fort pouvoir extractant de ce mélange, l'uranium n'est pas récupérable par la voie conventionnelle (solution acide); on précipite alors l'uranium par l'intermédiaire d'une solution de carbonate d'ammonium (2 à 3 M). La solubilité de l'uranium dans cette solution est inversement proportionnelle à la concentration du sel d'ammonium (19). Le précipité de tricarbonat d'uranium ammonium obtenu est finalement calciné en U_3O_8 à 550 °C. Le produit final contient 96 à 98 % de cet oxyde et de faibles quantités de phosphate, carbonate, fer et autres métaux.

Il faut remarquer que la durée de vie de ces solvants est assez faible, qu'ils sont très chers et doivent être utilisés à des concentrations assez fortes pour être efficaces. Les installations industrielles sont néanmoins nombreuses, en Espagne notamment (24 à 27).

Tout récemment (28), on a remarqué que les coefficients de partage de l'uranium peuvent être doublés, en remplaçant le TOPO par

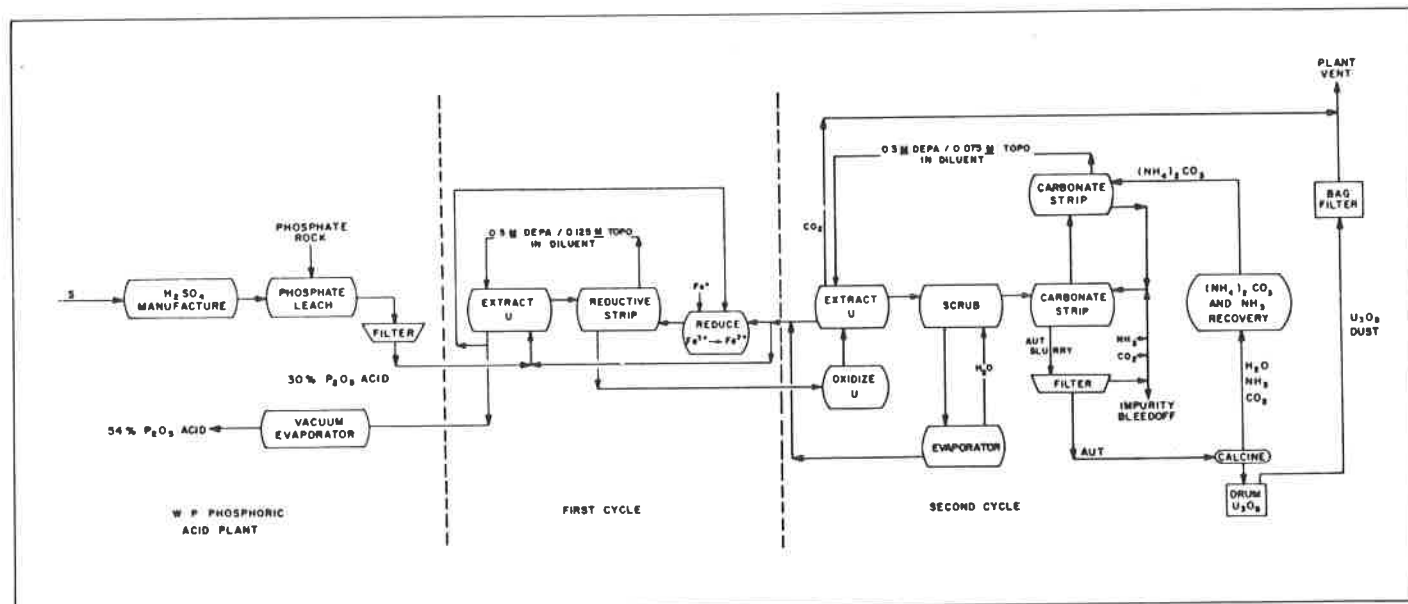


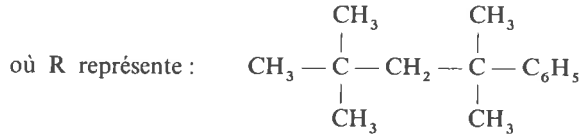
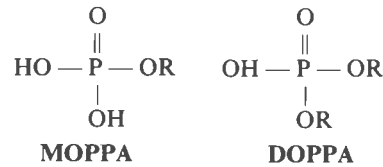
Figure 1. Procédé au TOPO-D2EHPA en deux cycles.

l'oxyde de *n*-hexylméthoxyoctylphosphine, utilisable à plus forte concentration et moins cher à synthétiser. Par ailleurs, l'extractant TOPO a été testé sous forme de gel, couplé avec le D2EHPA et le tributylphosphate (29).

III.2. Procédé au MOPPA DOPPA en deux cycles (30, 31)

Ce procédé, développé durant les années 1970, utilise le mélange des acides mono- et di-(octyl-phényl) phosphoriques, de

formule générale :



L'uranium est extrait à la valence IV par un mélange équimoléculaire à 0,3 M du MOPPA et DOPPA. Dans ce couple, c'est surtout le diacide qui est l'extractant, le monoacide ne sert qu'à solubiliser le diacide en phase organique. Le diacide est par ailleurs trop soluble en phase aqueuse pour être employé seul. Quant au monoacide, employé seul il provoque des émulsions qui conduisent à des temps de décantation prohibitifs, pollue l'acide phosphorique et, par suite, les engrais en introduisant des radicaux phényles. L'étude de l'extraction en fonction du rapport di/mono a été effectuée par Hurst (32) et est illustrée sur la figure 2.

Le facteur de concentration de l'uranium est de l'ordre de 6 à 7. Il est ensuite réextrait par un oxydant en milieu phosphorique 10 M. Le 2^e cycle réalisé par le mélange TOPO-D2EHPA, est identique à celui décrit précédemment. L'uranium est extrait du solvant par une solution de carbonate d'ammonium (figure 3).

Ce procédé présente de nombreux avantages par rapport au précédent :

- l'uranium est extrait à la valence IV;
- les solvants utilisés, bien que subissant encore quelques problèmes de stabilité (33), sont moins chers que les précédents (sauf le TOPO);
- le 1^{er} cycle conduit à une extraction peu sélective mais très importante, tandis que le 2^e cycle, plus sélectif et moins puissant, permet la purification.

Ce système nécessite cependant une solution plus concentrée en acide phosphorique (54 % au lieu de 32 %) (34).

Ce procédé très performant est notamment appliqué au Canada (35).

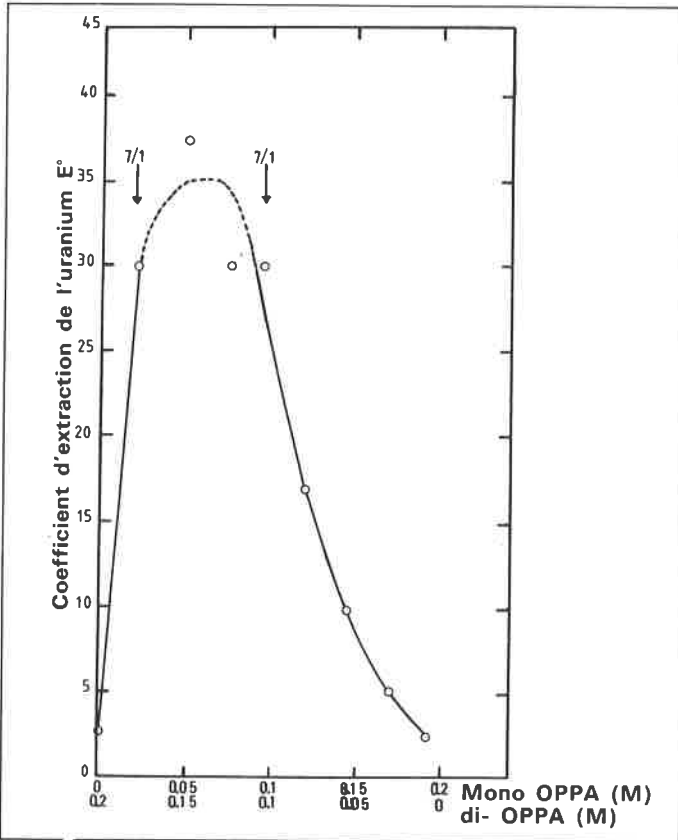


Figure 2. Variation du coefficient d'extraction de l'uranium avec le rapport mono/di-OPPA.

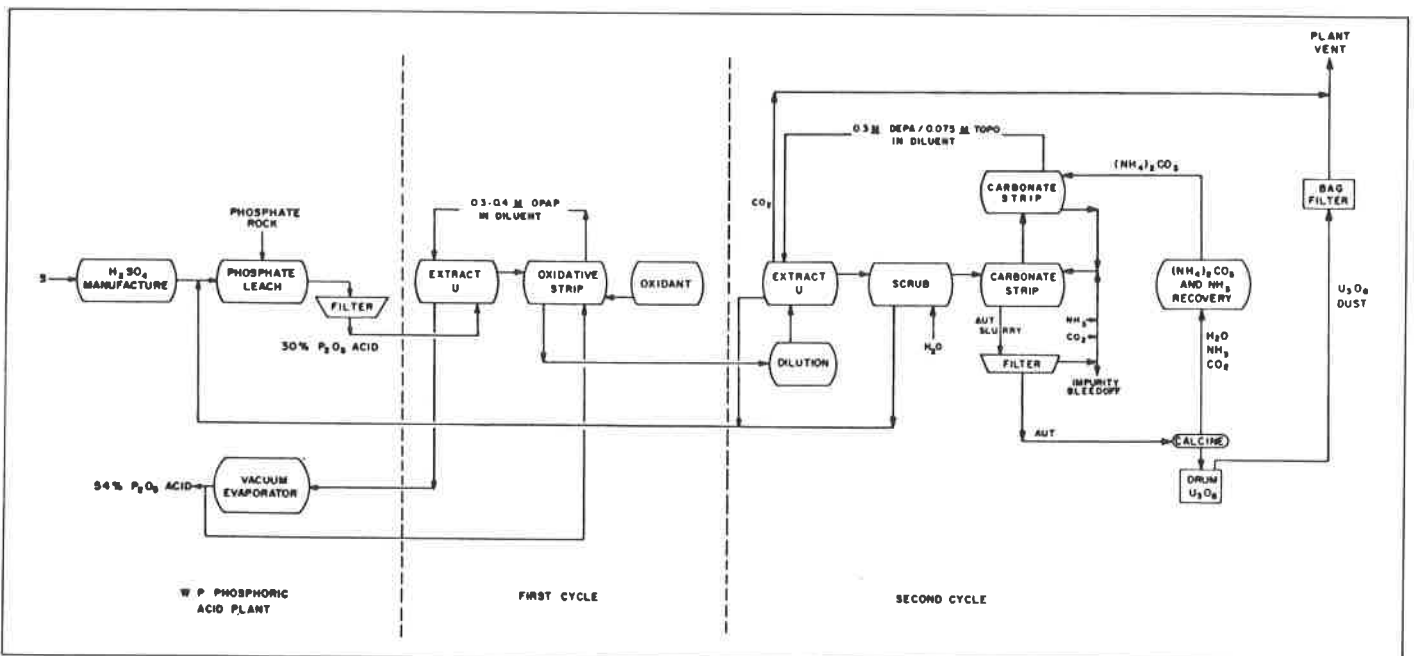
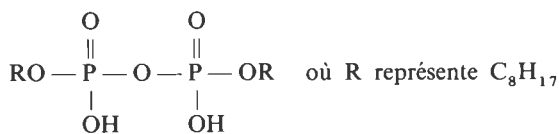


Figure 3. Procédé au MOPPA-DOPPA en deux cycles.

III.3. Procédé à l'OPPA (36)

Ce procédé fut le premier utilisé industriellement, dès les années 1950, dans le cas de la fabrication des superphosphates notamment (37). Le solvant utilisé est l'acide octylpyrophosphorique à 3 % dans le kérosène.

Sa formule générale est :



Avant l'extraction par le solvant, l'uranium est réduit à la valence IV et le fer à la valence II, de telle sorte que U(IV) passe dans le solvant alors que le Fe(II) reste dans la phase aqueuse. Cette dernière est ensuite utilisée pour la fabrication des engrais. La réextraction de l'uranium s'effectue par addition d'acide fluorhydrique pour le précipité à l'état de fluorure uraneux UF_4 . Les principales étapes du procédé sont représentées sur la figure 4. L'intérêt principal de ce solvant réside dans le fait qu'on peut le préparer sur place. Il est notamment utilisé par Gardinier Inc, à Tampa (U.S.A.), depuis 1979 (38). Tout récemment, ce procédé original a été modifié, à l'usine Gardinier, ce qui accroît notablement l'économie et la fiabilité (39).

III.4. Autres solvants

D'autres acides (40, 41) ont été utilisés également pour l'extraction de U(VI). Ce sont les acides (di-heptyl) phosphorique, phosphonique, phosphiniques et pyrophosphoriques (42) et des amides de l'acide phosphorique (43), mais leur faible stabilité chimique a limité leur développement.

Un procédé utilisant des acides (mono) et (di) alkylphosphorique a

été aussi mis au point (15), un effet de synergisme ayant été observé (42).

Enfin, signalons l'utilisation de solvants autres que des esters de l'acide phosphorique : des amines secondaires qui n'exigent pas de réduction préalable de l'uranium (44), des amines additionnées d'acide carboxylique testées sur les phosphates uranifères centrafricains de Bakouma (45), et des amines tertiaires à longue chaîne (46, 47).

Les extractants les plus prometteurs semblent être des organophosphorés du type oxyde de phosphine ou encore de l'acide phosphorique mono- ou dihydrogénés, ainsi que des mélanges synergétiques tels que l'oxyde de phosphine avec l'acide phosphorique monohydrogéné (28).

Par rapport aux procédés classiques, l'idéal serait de trouver un extractant employé seul, au moins aussi puissant que le système MOPPA/DOPPA et aussi sélectif que le mélange D2EHPA/TOPO, ce qui ne nécessiterait qu'un seul cycle.

IV. Mécanismes d'extraction

Parallèlement au développement industriel de l'extraction liquide-liquide, des études théoriques ont été menées pour expliciter les mécanismes et définir ainsi les conditions optimales de fonctionnement. Du fait de l'analogie dans la structure chimique des extractants DOPPA, D2EHPA et autres acides dialkylphosphoriques, les mécanismes d'extraction de l'uranium par ces extractants sont très voisins.

IV.1. Cinétique

L'échange entre deux phases est en général rapide (48) et les équilibres sont très vite atteints. (1 mn à 43 °C, 2 mn à 25 °C). Avec

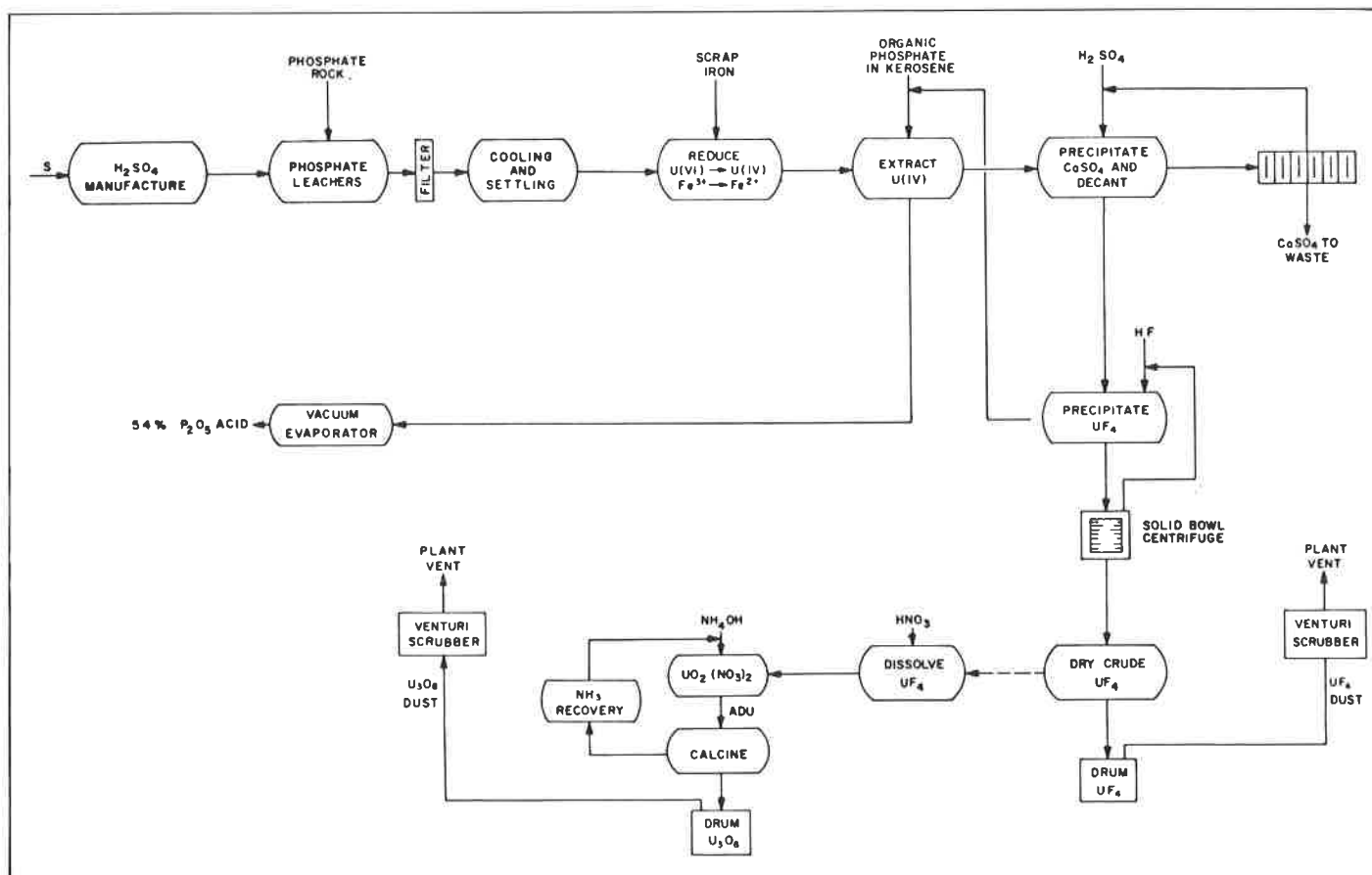


Figure 4. Procédé à l'OPPA.

le mélange D2EHPA et TOPO, la quantité d'uranium extraite passe de 90 à 95 % lorsque le temps de contact entre les phases croît de 1 à 6 mm (19).

La cinétique d'échange n'intervient pas sur la sélectivité et n'est pas un paramètre limitant du processus.

IV.2. Synergisme

La découverte, en 1954, du synergisme par Cunningham et ses collaborateurs (49) a accru considérablement le champ d'application de l'extraction liquide-liquide.

Quelques années plus tard, les équipes d'Oak Ridge (50 à 52), en cherchant à empêcher la formation d'une troisième phase, ont réalisé des extractions à l'aide de mélanges d'extractants; de tous les métaux étudiés, seul l'uranium voyait son extraction exaltée par l'utilisation de tels mélanges. Quel que soit le procédé d'extraction actuel, le pouvoir extractant repose sur la combinaison synergétique de différents solvants. Dans le cas des extractants D2EHPA et DOPPA, Nagle et Murthy (53) ont montré que la quantité d'uranium extraite, en milieu sulfurique, dépend plus de l'agent synergétique utilisé que de l'extractant.

En ce qui concerne le milieu phosphorique, les effets synergétiques ont été mis en évidence avec l'OPPA (54, 55), le mélange D2EHPA et TOPO (56 à 58) et le mélange MOPPA-DOPPA (31, 59, 60). En général, les mono- esters d'acide phosphorique présentent un synergisme très marqué, surtout avec le TOPO (15). Aucun synergisme n'est, en revanche, observé avec les acides phosphiniques (61) et pyrophosphoriques (62).

Du point de vue synergétique, c'est le mélange acide dialkyl phosphorique-oxyde de phosphine qui donne les meilleurs résultats. C'est donc ce dernier qui a suscité de nombreuses études (53, 63 à 66).

La figure 5 illustre l'influence du TOPO sur l'extraction de l'uranium, avec le D2EHPA (66). Cette allure de courbe, obtenue

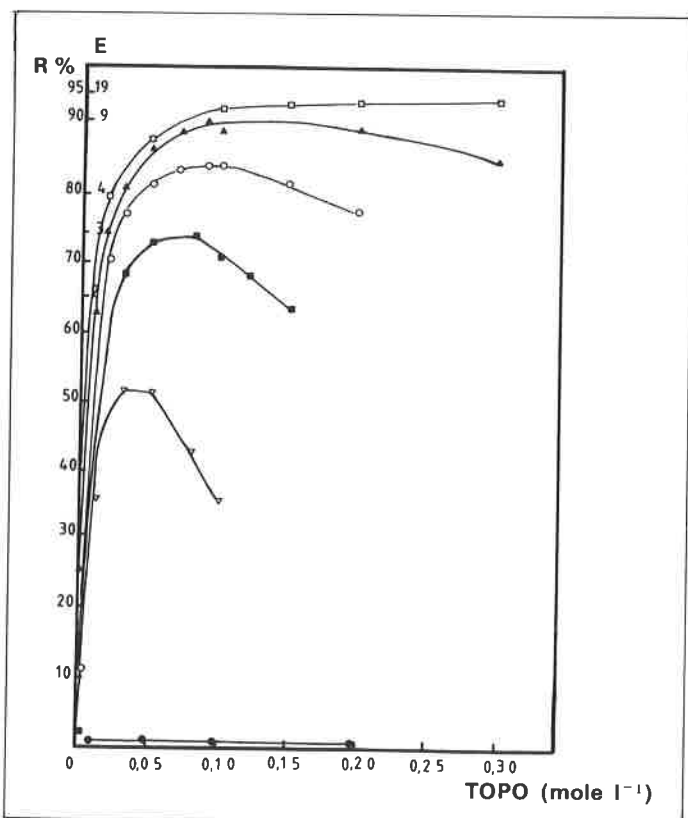
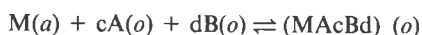


Figure 5. Influence du TOPO sur l'extraction, en présence de D2EHPA.

□ 0,7 M en D2EHPA; ▲ 0,5 M en D2EHPA; ○ 0,3 M en D2EHPA; ■ 0,2 M en D2EHPA; ▽ 0,1 M en D2EHPA; ● 0,0 M en D2EHPA.

de même avec différents extractants et dans différents milieux (19, 32, 53) a été notamment discutée par Baes (67).

Dans le cas de l'extraction d'un complexe ternaire représenté par la réaction générale :



où (a) et (o) représentent respectivement les phases aqueuses et organiques, M l'espèce à extraire, A l'extractant et B l'agent synergique, Baes a montré que :

$$d = \frac{\delta \log \Delta D}{\delta \log (B)}_{(A)} \quad \text{et} \quad c = \frac{\delta \log \Delta D}{\delta \log (A)}_{(B)}$$

$$\text{Avec } D = \frac{(U \text{ total})_o}{(U \text{ total})_a}$$

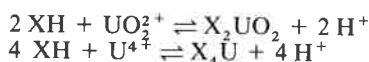
Les courbes présentent ainsi une pente positive, avant un maximum. Après ce maximum, la diminution de pente, dans certaines conditions, est généralement interprétée par des interactions entre l'extractant acide et la molécule neutre (65). Konstantinova et Botev (68) obtiennent le même type de courbe avec TOPO (B) et l'acide benzoïque (AH), dans l'acide perchlorique, et proposent un modèle mathématique permettant le calcul du rapport B/AH optimal.

Divers paramètres peuvent influencer le synergisme, notamment la nature du diluant (69), la basicité de l'échangeur de molécule neutre (70), le facteur d'encombrement stérique (71), le rayon ionique (72) et la nature de l'anion minéral (73).

Le synergisme est plus fondamentalement interprété par la formation de complexes mixtes polynucléaires dans la phase organique, par l'intermédiaire de phénomènes de solvation et (ou) d'échange d'ions.

IV.3. Mécanismes

L'extraction de l'uranium est basée sur le déplacement des atomes H, dans le groupement OH, par U (VI) ou U (IV) (74 à 76). Ce mécanisme d'échange d'ions entre U^{4+} ou UO_2^{2+} en solution et l'espèce organique peut se représenter par l'équation générale :

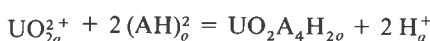


Comme les (H^+) sont produits durant l'extraction, le processus dépend donc du pH en phase aqueuse.

Des études complètes, menées dans des milieux autres que phosphoriques, permettent d'approfondir ce type de mécanisme.

En milieu sulfurique et avec l'extractant D2EHPA (AH), un complexe polynucléaire est mis en évidence dans la phase organique. L'ajout d'un agent synergétique (B) conduit à la formation de complexes mixtes avec l'uranium VI. Avec du TBP, on obtient ainsi un complexe du type $(UO_2H_2A_4)B$ (mécanisme d'addition), tandis qu'avec le TOPO on obtient UO_2A_4B (1 ou 2) (mécanisme de substitution) (63). Liem (77) observe que dans les systèmes d'extraction utilisant des organophosphorés neutres de l'acide dialkylphosphorique, on obtient à la fois des réactions d'addition et de substitution, selon les conditions d'extraction et la nature du composé neutre.

En milieu chlorhydrique, Sato (78) propose différents mécanismes selon la concentration en acide. Pour une concentration en acide inférieure à 3 N, le mécanisme d'échange d'ions du type est proposé :



Pour des concentrations en acide supérieures à 7 N, le mécanisme

d'échange d'ions serait couplé à un mécanisme de solvation du type :



L'espèce obtenue formerait des liaisons hydrogène avec le groupement P → O de l'extractant.

En milieu nitrique, avec le DOPPA dans l'heptane (79), le dibutylphosphate dans le toluène et le D2EHPA dans le kérosène (80, 81), l'extraction de U(VI) s'effectue par le même type de mécanisme; pour une concentration en acide inférieure à 3 N, on aurait un mécanisme d'échange d'ions, puis entre 3 et 7 N un mécanisme de solvation et, enfin, pour une concentration supérieure à 7 N, il y aurait compétition entre l'acide et l'extractant. D'autres auteurs (82) interprètent ce mécanisme combiné échange d'ions-solvation par l'existence d'un complexe mixte échange d'ions-solvation par l'existence d'un complexe mixte entre l'uranium, l'extractant et l'acide nitrique. L'existence d'un tel complexe est d'ailleurs confirmée par Rozen (83, 84).

Dans l'acide perchlorique, Nemodruk (85) propose un mécanisme d'échange d'ions, tandis que Schmit (86) et Vavilov (87) proposent au contraire un mécanisme de solvation.

Avec le même type d'extractant et en milieu phosphorique, il est très probable qu'on ait la formation de tels complexes mixtes et que les phénomènes d'extraction correspondent de même à des mécanismes d'échange d'ions et (ou) de solvation. Ces espèces mixtes formées en phase organique peuvent être identifiées par différentes méthodes (67, 88 à 93), ce qui permet, par ailleurs, la détermination des mécanismes d'extraction et des constantes des différents équilibres mis en jeu.

V. Variables de fonctionnement

Le mode de production de l'acide a une grande influence sur la qualité de l'extraction (94), ainsi que les paramètres physicochimiques qui conditionnent les mécanismes et la formation des complexes mixtes extraits.

V.1. Paramètres structuraux et concentration de l'extractant

La structure chimique des extractants utilisés a évidemment une grande incidence sur les performances du procédé. Pour les acides organophosphorés, l'influence très favorable des groupements P = O et O — H a été remarquée très tôt (95).

Ferraro et Peppart (96) observent que l'augmentation du caractère acide des groupements organiques, avec l'augmentation de leur électronégativité, accroît leur aptitude à l'extraction.

Pour les acides dialkylphosphoriques, l'augmentation de la chaîne alkyle évite les pertes trop importantes en phase aqueuse, mais peut défavoriser l'extraction. Le choix de 8 carbones semble être un compromis et un optimum (42).

Pour les extractants acides, la présence de radicaux alcoyles, surtout ramifiés, accroît la solubilité dans le dodécane et le pouvoir extractant vis-à-vis de U(VI). Les radicaux aromatiques provoquent l'effet inverse, mais favorisent l'extraction de U(IV). L'ajout de radicaux phényles diminuerait la sélectivité de l'uranium par rapport au fer (28). En ce qui concerne les extractants neutres, l'ajout de radicaux cycliques favorise l'extraction de U(VI).

Pour les principaux solvants utilisés, les performances de l'extraction augmentent avec la concentration en solvant, selon une variation linéaire de pente environ 1,5 (figures 6 et 7) (31 et 59).

Dans les milieux autres que phosphoriques (54, 69, 79 et 97), la variation du coefficient d'extraction avec la concentration en extractant est aussi linéaire, avec une pente voisine de 2. Ceci

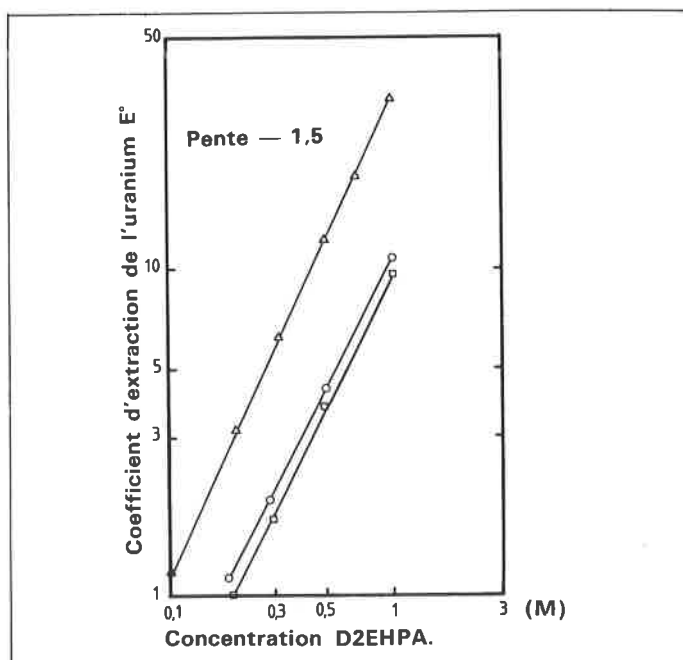


Figure 6. Effet de la concentration en D2EHPA sur l'extraction de l'uranium

△ $\text{H}_3\text{PO}_4 = 5,3 \text{ M}$; $\text{U} = 0,2 \text{ g l}^{-1}$; $t = 25^\circ\text{C}$.
 ○ Acide industriel, $t = 43^\circ\text{C}$.
 □ Acide industriel, $t = 60^\circ\text{C}$.

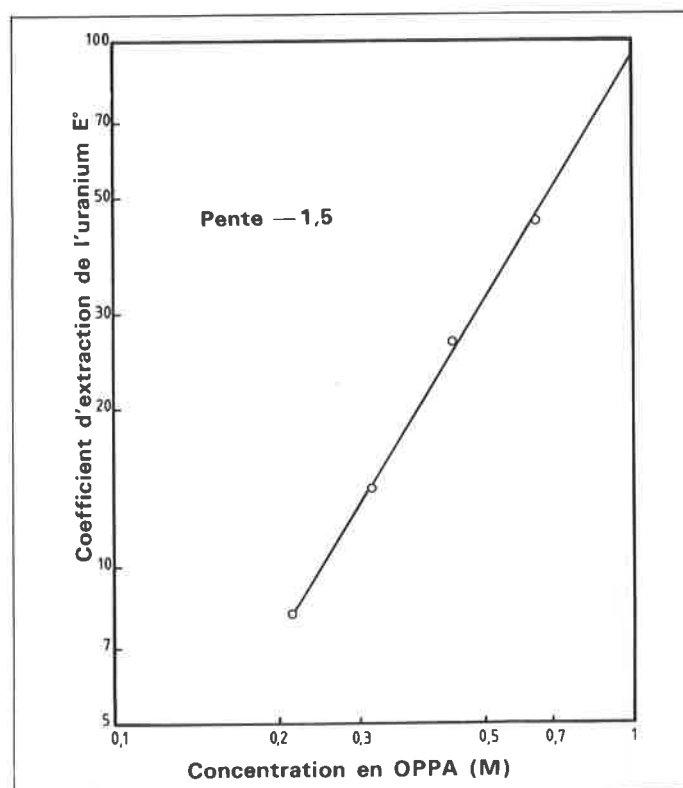


Figure 7. Effet de la concentration en OPPA sur l'extraction de l'uranium.

indique que le complexe extrait est tel que $\text{UO}_2^{2+}/\text{extractant} = 1/2$, avec libération de 2 H^+ .

Le choix de la concentration optimale en solvant est surtout dicté par des impératifs économiques, mais il peut varier selon les conditions d'extraction (température et concentration en acide surtout).

Plus généralement, le solvant intéressant du point de vue industriel doit présenter des qualités d'ordre thermodynamique (sélectivité,

coefficient de partage, pouvoir solvant, cinétique), hydrodynamique (densité, viscosité, tension interfaciale) ainsi que d'autres critères plus spécifiques (stabilité chimique, point de flash, toxicité, prix et disponibilité commerciale).

V.2. Concentration en acide phosphorique

Les coefficients d'extraction de l'uranium décroissent rapidement avec l'augmentation en acide phosphorique (figure 8) (59). La courbe présente une valeur de pente voisine de -2 , correspondant aux deux protons libérés lors de la formation du complexe en phase organique. On effectue ainsi l'extraction dans l'acide phosphorique peu concentré (5,5-6 M), avant l'étape de concentration (12 M). La concentration en H_3PO_4 influence aussi les performances, car l'uranium à extraire est fortement complexé par les ligands H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$.

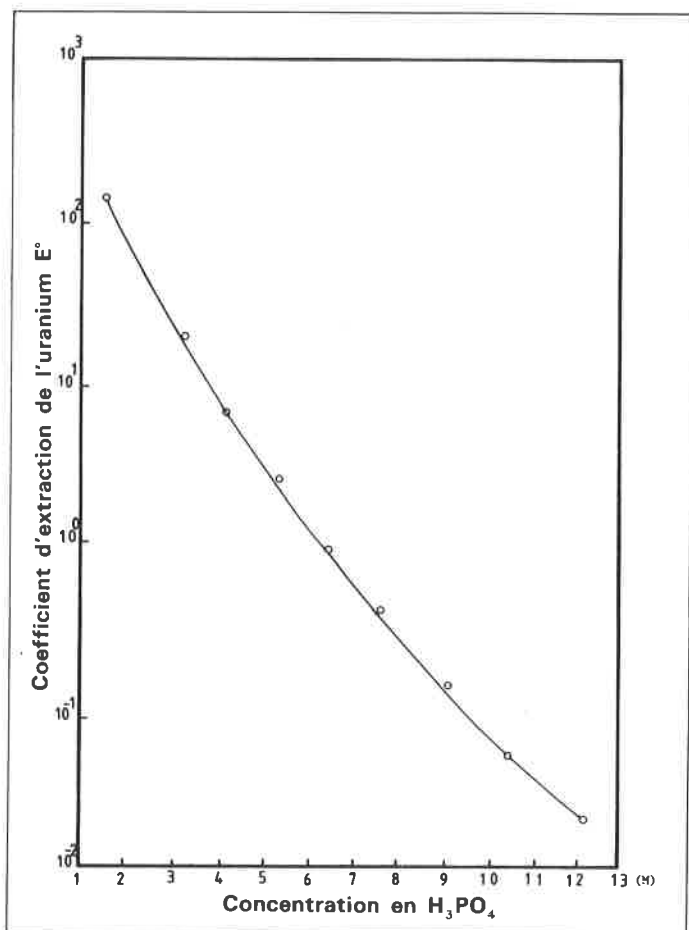


Figure 8. Effet de la concentration en H_3PO_4 sur l'extraction de l'uranium :

- Phase organique : DEPA 0,18 M; TOPO-*n* dodécane 0,05 M.
- Phase aqueuse : uranium 0,2 g l^{-1} .

Dans différents milieux : chlorhydrique, nitrique, perchlorique et sulfurique et avec l'extractant DOPPA, les coefficients d'extraction de l'uranium ont été déterminés et comparés à concentration de proton constante dans la phase aqueuse : on peut ainsi interpréter qualitativement leurs variations avec le pouvoir complexant des différents anions concernés (98).

V.3. Concentration et forme de l'uranium en solution

La figure 9 (19) représente la variation de (U) en phase organique (y) en fonction de (U) en phase aqueuse (x), qui répond à l'équation (99) :

$$y = (2,7 \pm 0,2)x$$

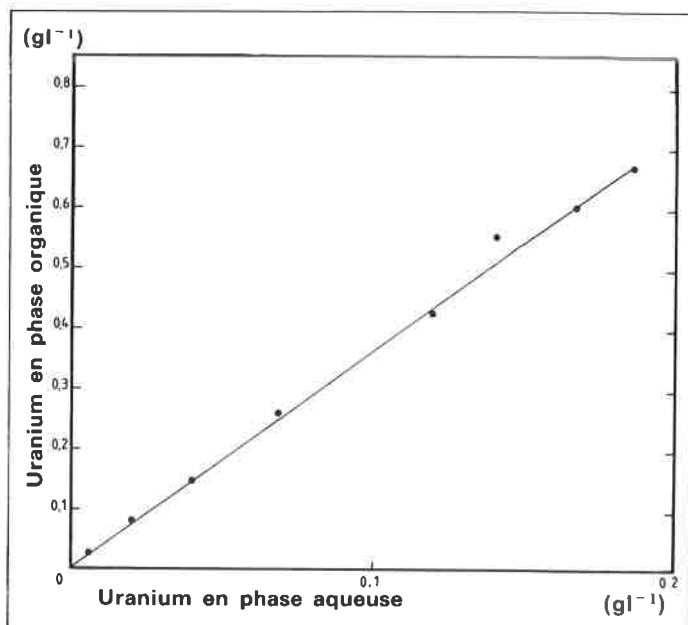


Figure 9. Isotherme d'extraction de l'uranium avec le mélange D2EHPA (0,5 M) et TOPO-*n* dodécane (0,125 M).

Les diagrammes de McCabe-Thiel (99), représentés sur la figure 10, indiquent, par ailleurs, qu'à peu près 96 % de l'uranium peuvent être récupérés en quatre étapes d'extraction théoriques, en opérant avec un flux de solution et de solvant dans un rapport 2/1. La quantité d'uranium extraite dépend des différents rapports des flux et, comme l'isotherme d'extraction d'un tel système est linéaire, elle peut être préévaluée. La variation de concentration de l'uranium dans la phase organique peut produire un effet négatif sur le synergisme (100), par suite de son interférence sur la formation des complexes polymériques (63).

L'uranium se trouve, en phase aqueuse, sous forme de complexes dont la forme et la stabilité dépendent de la concentration en acide phosphorique.

L'existence de ces complexes conditionne étroitement les mécanismes d'échange d'ions solvation propres à l'extraction. Les ions uraniums (U^{4+} et UO_2^{2+}) subissent des réactions d'hydrolyse qui conduisent à la formation d'ions polymères complexes (101 à 103). Avec les acides dialkylphosphorique, Sato (97), Blake (65) et Baes (104) ont montré que l'uranium existe sous forme de dimère.

En ce qui concerne les complexes avec l'acide phosphorique, les données recueillies dans la littérature permettent de définir de nombreux composés :

- U^{4+} forme des complexes de très grande stabilité (105) tandis que l'uranium (V) est instable à toute acidité (106, 107) car il se dismuté en U^{4+} et UO_2^{2+} selon un mécanisme bien connu (108 à 110).
- Baes (111) a étudié la formation d'ions complexes à partir de UO_2^{2+} et de l'acide orthophosphorique, dans l'acide perchlorique : les espèces en solution les plus fréquentes seraient alors les formes neutres et (ou) cationiques.
- Ce même auteur, en collaboration avec Schreyer (112, 113), a complété ces résultats par des études de solubilité et par échange d'anions, ce qui lui permet de définir certaines valeurs de constantes de stabilité, confirmées et complétées par Marcus (114, 115).
- Des études par spectrophotométrie et extraction par solvants permettent à Thamer (116) de définir les espèces présentes en solution ($HClO_4$, $NaClO_4$) tandis que Karpov (117) et Leader (118) s'intéressent au milieu nitrique.
- Enfin, Issa et ses collaborateurs (119) proposent les mêmes espèces neutres et cationiques, en milieu phosphorique (mais solvatés) et des complexes anioniques.

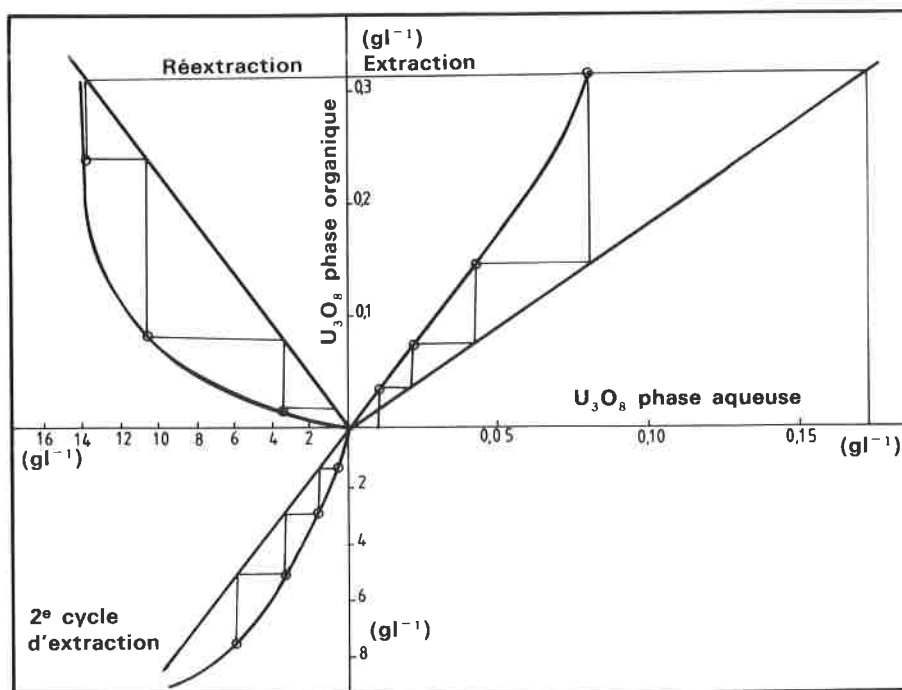


Figure 10. Diagramme de Mc Cabe.

V.4. Choix du diluant

Les diluants sont des solvants organiques inertes à faible constante diélectrique et bon marché, qui limitent les pertes d'extractant par entraînement mécanique. La pollution de l'acide phosphorique causée par l'entraînement du solvant est estimée à 0,05 % en volume. Pour les acides dialkylphosphoriques, divers diluants ont été essayés. Le plus performant est le kérosène (42, 61, 120) qui présente de nombreux avantages : non miscibilité avec l'eau, pouvoir solvant vis-à-vis des extractants, bonne stabilité et surtout prix de revient très faible. Puis, viennent ensuite l'octane (121) le dodécane (15), le nonane (122) l'hexane, le tétrachlorure de carbone, le benzène et enfin le chloroforme (78).

Les diluants aliphatiques sont dans tous les cas supérieurs aux diluants aromatiques; ils permettent d'obtenir des coefficients d'extraction environ six fois plus importants.

V.5. Température de fonctionnement

L'examen de la figure 11 (19) montre que l'extraction décroît lorsque la température augmente: le processus est donc exothermique. Le coefficient d'extraction de l'uranium croît ainsi d'un facteur deux lorsque la température passe de 60 à 40 °C. L'acide phosphorique obtenu présente une température comprise entre 60 et 80 °C. Ce dernier est refroidi jusqu'à 40 °C. Ce refroidissement est facile et peu cher (au-delà de 40 °C, il deviendrait, par contre très cher) et permet la récupération, par précipitation, de nombreux éléments. On évite ainsi l'obturation des circuits et la perte de solvant par formation de boues.

La température agit cependant favorablement sur le coefficient de réextraction de l'uranium et diminue le temps de séparation des phases quel que soit le solvant. Pour le fer, en général, son extraction augmente avec la température.

V.6. Concentration en fer

L'acide phosphorique préparé contient, en plus de l'uranium, certaines impuretés, en particulier : fer, aluminium, calcium,

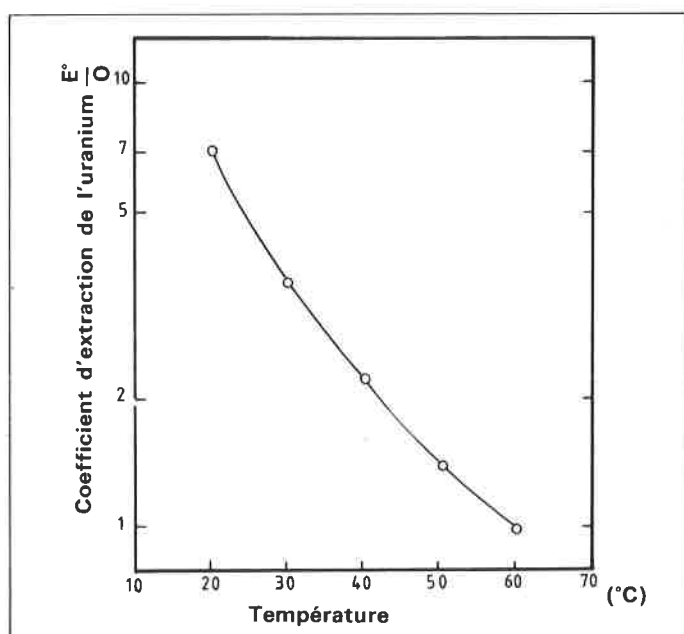


Figure 11. Effet de la température sur l'extraction de l'uranium avec le mélange D2EHPA (0,2 M) et TOPO-n dodécane (0,05 M).

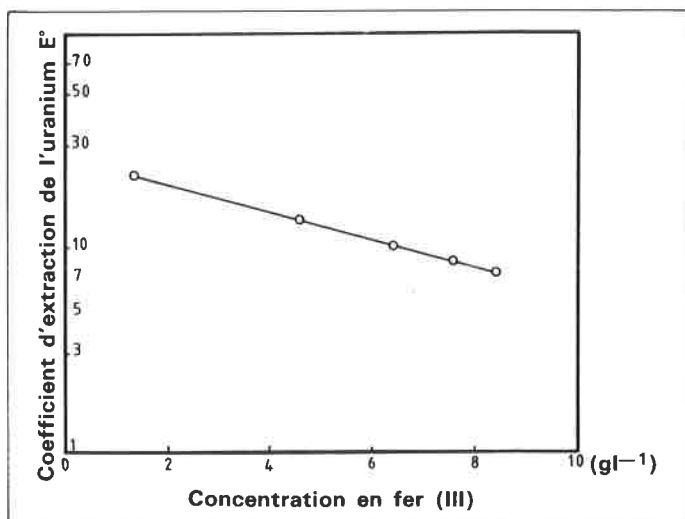


Figure 12. Effet de concentration en fer (III) sur l'extraction de l'uranium avec l'extractant OPPA Amsco 450 (0,18 M).

sulfates et fluorures. L'élément le plus gênant pour l'extraction par solvant est le fer, sa concentration étant assez forte (5 à 10 g l⁻¹) par rapport à celle en uranium (100 à 200 ppm).

L'extraction du fer est importante avec certains extractants (l'OPPA surtout) ce qui diminue les performances (figure 12) (31). Par réduction du fer (III), on peut ainsi augmenter les coefficients d'extraction de l'uranium d'un facteur 2 à 3; en général, l'uranium et le fer ne sont séparés que lors du 2^e cycle de l'extraction (123). Selon le type d'extractant utilisé, l'uranium est extrait à la

valence VI ou IV, et le rapport $\frac{U(IV)}{U(VI)}$ dépend du rapport $\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$:

lorsque la concentration en fer (II) est importante ($\geq 0,5 \text{ g l}^{-1}$), c'est l'uranium (IV) qui devient prépondérant.

VI. Conclusion

Depuis de nombreuses années, l'extraction liquide-liquide est un procédé qui présente une bonne fiabilité technique, comme le montre son développement industriel au niveau mondial.

C'est actuellement la seule technique appliquée industriellement à la récupération de l'uranium dans l'acide phosphorique. Les coûts de production de l'uranium par cette voie sont maintenant comparables aux coûts de production par les mines.

L'augmentation récente du prix de l'uranium, du pétrole, et du charbon tend par ailleurs à favoriser la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide plutôt que par voie thermique; une comparaison du bilan énergétique intégré du minerai au produit fini montre que le procédé de fabrication d'acide très pur par voie humide, associé à la purification par extraction liquide-liquide, consomme 10,6 fois moins d'énergie électrique que le procédé par voie thermique (124).

L'extraction liquide-liquide a subi une évolution technique fondamentale de ses procédés: les mélangeurs-décanteurs qui nécessitaient des investissements lourds, une emprise au sol importante, de grands volumes de solvants et une surveillance constante sont actuellement remplacés par des ensembles compacts avec circulation gravitaire et contrôle automatique des flux des phases aqueuses et organiques.

Mais, de nombreux problèmes subsistent: manipulation délicate des extractants, nombreux traitements préliminaires (refroidissement, filtration, oxydation, ou réduction, floculation, clarification...), impacts radioactifs importants (125).

Le succès économique de ce procédé dépend surtout du contrôle des pertes des extractants, très chers, par l'intermédiaire d'échanges réalisés en colonnes continues à plateaux.

La tendance actuelle est de transformer une grande partie de l'acide phosphorique produit industriellement pour fabriquer des phosphates d'ammonium, ce qui tendrait à favoriser la récupération par précipitation.

La récupération de l'uranium à partir du « supertriple » et du phosphate dicalcique est économiquement très intéressante; elle est malheureusement limitée du fait que la production du superphosphate dont on peut extraire l'uranium représente environ 20 % du tonnage de ces engrais.

Bibliographie

- (1) R. H. Bailes, US. AT. Energy Comm, Rept Dow, 1949, 108.
- (2) D. E. Garrett, US. AT Energy Comm, Rept Dow, 1952, 71.
- (3) D. Garrett and R. G. Moore, US. AT Energy Comm, Rept Dow, 1952, 70.
- (4) D. Kaufman and G. W. Lower, US. Energy Comm., Rept. ACCO, 1964, 68.
- (5) Patrushev and al. Soversh. Tekhnol. protsessow rapedriya-tiyakh tsvet. Kras no yarsk. Kraya 80, CA, 1974, 83, 135460j.

- (6) A. J. Brown and B. S. Haydon, *C.I.M. Bulletin*, 1979, may, 141.
- (7) E. M. El-Shazley and al. Congress phosphate, Cairo, Egypte, 1972, p. 272.
- (8) R. E. Stedman, *Chem. and Ind. (London)*, 1957, 6, 150-153; British Patent, 1957, 768, 946.
- (9) C. S. Cronan, *Chem. eng.*, 1959, 66 (9), 108.
- (10) B. F. Greek and al. *Ind. Eng. Chem.*, 1957, 49, 628.
- (11) D. A. Ellis, US. At. Energy Comm. Rept. Dow, 1952, 81.
- (12) L. Selmi and F. Fussi, *Chem. Ind.*, 1958, 40, 193.
- (13) E. M. Stoltz, Proc. 2nd. Int. Conf. Peaceful Uses at Energy Geneva, 3, 234; United Nations New York, 1958.
- (14) D. E. Ferguson, US. At. Energy Comm. Rept. ORNL, 1968, 4272.
- (15) Hurst and al. US. At. Energy Comm. Rept. ORNL. TM, 1969, 2522.
- (16) Anon, *Chem. Eng.*, 1979, 26 (86), 86.
- (17) Anonymous, US. At. Energy. Comm. Rept. RMO, 1955, 2030.
- (18) F. J. Hurst and al. S. Africain US. Appl. n° 53058, 1971.
- (19) F. J. Hurst and al. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, 1972, 11 (1), 122.
- (20) B. N. Laskorin and U. F. Smirnov, *Zh. hikh.*, 38 (10), 2226; *CA*, 1965, 64, 2805g.
- (21) Ibid, *Zh. Prikl., Khim.* 38 (10), 2232; *CA*, 64, 2801h, cf., *CA*, 58, 13202b and 59, 3601d.
- (22) J. S. Anderson and M. I. Ritchie, *Mining. Cong. J.*, 1968, 54 (1), 20.
- (23) M. Bergeret, Uranium and Nuclear Energy, Intern. Symp. London, *Mining journal*, 1980, 118.
- (24) P. Gazos and al. Proceeding of a symp. Sao Paulo, 1970; IAEA, Vienne, 1971, 33.
- (25) J. M. Josa and al. Peaceful Uses of Atomic Energy, 8, UN. New York, IAEA, Vienne, 121 (72).
- (26) Gordero and al. Report IAEA/CN. 36/211, junta Energy. Nucl. Madrid; *CA*, 1977, 87, 42293Z.
- (27) A. Moral and al. 2nd Int. Cong. of phosphorus Compounds, P. 69, Boston U.S.A., 1980.
- (28) C. Ginistry et A. Bathellier, *Compte rendu D.G.R.S.T.*, n° 76-7-0008, C.E.A., 1977.
- (29) S. Kamal and S. G. Beheir, *Chimia che.*, 1979, 33 (6), 192.
- (30) J. Hurst and al. United states At. En. Comm. US. 3, 835, 214 (cl423/10; BO1D, CO1G), 1974, Appl. 280-922, 1972.
- (31) J. Hurst and D. J. Crouze, *Eng. Chem. process. Des. Develop.*, 1974, 13 (3), 286.
- (32) J. Hurst, Conf. 760.203.1, 1976, ORNL. 4883, 56, 1973; ORNL, 1974, 4966, 25.
- (33) W. D. Arnold and al. Proceedings of the 26th An. Meet. Ferti. Ind. Round table Atlanta, 1976, 100.
- (34) J. Hurst and al. Proc. Ann. Meet. Ferti. Ind. Round. table, 1976, vol. 26, 100.
- (35) H. C. McIntyre, *Can. Chem. Proc.*, 1978, 62 (1), 12.
- (36) R. S. Long and al. Proceed. Intern. Conf. on peaceful uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, p. 77, vol. 8.
- (37) E. F. Stephan, BMI 238, 1950, 100 p.
- (38) Anonymous, Phosphorus and Potassium (London), 1979, 99, 31.
- (39) G. Boutonnet and al. 2nd Intern. Cong. of phosph. compounds, p. 707, Boston, U.S.A., 1980.
- (40) Inst. Nat. de Rech. Ap., Rapport DGRST, 1978, n° 76, 70010.
- (41) A. M. Rozen and al. *Radiokhimiya*, 1973, 15, n° 1, 121.
- (42) D. A. Ellis, Dow 81, 1952.
- (43) Vl'yanov and al. *Radiokhimiya*, 1979, 21 (5), 735.
- (44) H. M. Heidt and al. RMO, 1955, 2042, 124 p.
- (45) J. E. Teya, *Sci. Phys.*, Strasbourg 1092, 1978, (8), 151 p.
- (46) Y. Marcus and L. E. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39 (11), 2035.
- (47) Y. Marcus and al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, 40 (2), 325.
- (48) A. V. Fonin and al. *Radiokhimiya*, 1977, 19 (5), 645.
- (49) J. G. Cunningham and al. *Aere/C/M*, 1954, 215.
- (50) C. A. Blake and al. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful uses at En, 1958, 28, 289-298.
- (51) J. C. Baes and H. T. Baker, ORNL, 1957, 2443.
- (52) C. A. Blake and al. ORNL, 1957, 2172, 1959, 2259, 1957, 2269, 1957, 2346.

- (53) R. A. Nagle and T. K. S. Murthy, *Sep. Science and Techn.*, 1979, **14** (6), 499.
- (54) M. Zangen, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1960, **16**, 165.
- (55) M. Zangen and *al. Sep. Sci.*, 1967, **2** (2), 187.
- (56) T. F. Bonus and *al. J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **40** (1), 117; *CA*, 1978, **89**, 66117n.
- (57) A. M. Awwam and *al. Nucl. Sci. Appl.*, Ser. B, **8**, 53; *CA*, 1975, **87**, 44837d.
- (58) Yong Pil Pak, *Punsok Hwahak*, **11** (4), 156; *CA*, 1973, **81**, 54911p; *Ibid*, **15** (3), 16, *CA*, 1977, **88**, 799, 50th.
- (59) F. J. Hurst, *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, 1977, **262** (3), 240.
- (60) T. K. S. Murthy, Report R. 834, F. Int. AT. En. Ag, Vienna, Austria, 1972.
- (61) C. A. Blake and *al. Ind. Eng. Chem.*, 1958, **150** (12), 1973.
- (62) B. N. Laskorin and U. F. Smirnov, *Zhm. Priklad. Khimi*, 1968, **33** (10), 2172.
- (63) C. F. Baes and *al. J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 129.
- (64) K. B. Brown and *al. Proceedings of the 2nd Intern. Conf. on the Peac. Uses of At. En. Geneva*, 1958, vol. 3, New York, 1959, 478.
- (65) C. A. Blake and *al. Ibid*, 1959, vol. 28, 289.
- (66) D. M'Satef, « Contribution à l'extraction par solvants d'uranium contenu dans l'acide orthophosphorique issu des phosphates marocains » Thèse 3^e cycle; Nancy France, 1977.
- (67) C. F. Baes, *J. Nucl. Sci. Eng.*, 1963, **16**, 406.
- (68) M. H. Konstantinova and I. I. Botev, *Comptes rendus l'Ac. Bulgare des Sciences*, 1978, **31** (10), 1321.
- (69) D. Dyrssen and T. Seking, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 1727.
- (70) T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **19**, 314.
- (71) H. Akaiwa and H. Kawamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 1141.
- (72) P. G. Manning, *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 658.
- (73) H. Irving and D. Edgington, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, **20**, 321.
- (74) D. Gardenic and B. Korpar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **12**, 149.
- (75) F. J. Habashi, *Inorg. and Nucl. Chem.*, 1960, **13**, 125.
- (76) C. Uyhelvi, *Acta. Chim. (Budapest)*, **59** (2), 211; *CA*, 1969, **71**, 1186-44m.
- (77) D. H. Liem, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 753; *Ibid*, 1966, **20**, 272.
- (78) T. Sato, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 1965, **27**, 1859.
- (79) R. A. Nagle and T. K. S. Murthy, *Separation Science and Technology*, 1978, **13** (7), 597.
- (80) T. Healy and J. Kennedy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **10**, 128.
- (81) T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 111.
- (82) V. M. Vdovenko and N. G. Vavilov, *Sov. Radiochem.*, 1969, **11** (2), 223.
- (83) A. M. Rozen, *Radiokhimiya*, 1973, **15**, 24.
- (84) A. M. Rozen and *al. Proceedings Moscow Symposium 1976, J. Inorg. Chem. Suppl.*, 1976, **38**, 231.
- (85) A. A. Nemodruk, *Sov. Radiochem.*, 1969, **11** (1), 1.
- (86) E. R. Schmit and W. Pfanhauser, *Microchem. Acta*, 1971, **3**, 434.
- (87) N. G. Vivilov, *Radiokhimiya*, 1973, **15**, 752.
- (88) H. Irving, *Solv. extract Chem.* North Holland, Amsterdam, 1967.
- (89) M. Taube and S. Stekierski, *Nucleonika*, 1961, **6** (7-8), 489.
- (90) L. Newman and P. Klotz, *Inorg. Chem.*, 1966, **5** (3), 461-466.
- (91) I. J. Gal and R. M. Nicolice, *J. Inorg. Chem.*, 1966, **28**, 563.
- (92) D. Dyrssen and T. Sekine, *Anal. Chim. Acta*, 1967, **37** (2), 217-226.
- (93) H. Irving and D. N. Edgington, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, **15**, 158.
- (94) D. Misatef, 2nd Intern. Congress of phosphorus compounds, p. 715, Boston USA, 1980.
- (95) A. Deleon and M. Lazarevic, Symposium of Sao Paulo, I.A.E.A., SM, 1970, 135/39.
- (96) J. R. Ferraro and D. F. Peppard, *Nucl. Sci. Eng.*, 1963, **16**, 392.
- (97) T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 699.
- (98) N. I. Udaltsova, *Analyt. Chem. of uranium*, Ac of Sci. of U.S.S.R., 1963, Israel Program for Scient., Jerusalem, 1963, p. 15-18.
- (99) G. Cordero and *al. Energia Nuclear. Espagna*, 1977, **21** (109), 297.
- (100) T. Sato, *J. inorg., Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 593.
- (101) S. Ahrland, *Acta. Chem. Scand.*, 1949, **3**, 374.
- (102) L. G. Sillen, *Acta. Chem. Scand.*, 1954, **8**, 299.
- (103) S. Ahrland and *al. Acta. Chem. Scand.*, 1954, **8**, 1907.
- (104) C. F. Baes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 708.
- (105) Anonymous, *Stability constants part II, Inorganic Ligands*, the Chemical Society, London, 1958.
- (106) Kolthoff and Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1175.
- (107) A. Kranos and *al. J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2510.
- (108) F. Nelson and K. A. Krouss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2510.
- (109) Kern and Orleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2101.
- (110) F. R. Duke and R. C. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2361.
- (111) C. F. Baes, *Nucl. Eng. Sci. Compress.*, Cleveland, Ohio, preprint n° 219, 1955.
- (112) J. M. Schreyer and C. F. Baes, juin ORNL, Y-12; ORNL 1578, 1953; ORNL 1579, 1953.
- (113) *Ibid*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 354.
- (114) Y. Marcus, *Diss. Hebreu Univ. Jerusalem*, 1955, p. 17.
- (115) *Ibid*, *Proc. Inter. Conf. Peaceful U at En.*, Geneva, 1956, **3**, 465.
- (116) J. B. Thamer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4298.
- (117) V. I. Karpov, *Radiokhimiya*, 1962, **4**, n° 6, 667.
- (118) G. R. Leader, Report CN. 2195, Univ of Chicago, Metall, déc. 26, 1944.
- (119) I. M. Issa and *al. Electrochim. Acta*, 1972, **17**, 1065.
- (120) C. A. Blake and *al. ORNL*, 1955, 1903.
- (121) A. M. Rozen and V. G. Yurkin, *Radiokhimiya*, 1973, **15** (5), 754.
- (122) K. D. Brown and *al. ORNL* 2366, 1957.
- (123) W. D. Arnold, *Energy Res. Abstr.*, n° 9760, 1979, **4** (5).
- (124) J. P. Cuer and A. Floreancing, 2nd Intern. Congress of phosphorous Compounds, p. 715, Boston U.S.A., 1980.
- (125) W. J. R. Davis and *al. Final report to the environmental, Protection, agency, ORNL/EPA/2, Oak Ridge Nation. Laborat. Tenness.*, U.S.A., 1979.