



**HAL**  
open science

# Extraction de l'uranium en milieux liquides ioniques effets de l'agregation

T. Sukhbaatar

► **To cite this version:**

T. Sukhbaatar. Extraction de l'uranium en milieux liquides ioniques effets de l'agregation. Les 17èmes Journées Scientifiques de Marcoule, Jun 2017, Bagnols sur Ceze, France. hal-02417786

**HAL Id: hal-02417786**

**<https://hal.science/hal-02417786>**

Submitted on 18 Dec 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Extraction de l'uranium en milieux liquides ioniques: effets de l'agrégation

Nom, Prénom : Sukhbaatar Tamir  
Responsable CEA : Dourdain Sandrine  
Directeur universitaire : Vasseur Jean-Jacques  
Laboratoire d'accueil : LTSM/ICSM  
Date de début de thèse : 07/11/2014

Contrat : CEA  
Organisme co-financeur : AREVA  
Université d'inscription : ENSCM  
Ecole doctorale : ED 459 SCB  
Master : MNE/ENSCP/université de ParisSud-11

---

## **I. Introduction**

Deux types de ressources naturelles d'uranium existent : conventionnelle et non-conventionnelle. La ressource conventionnelle correspond aux gisements où l'uranium est récupéré en tant qu'un produit principal. Dans le cas de ressources non-conventionnelles comme les roches de phosphates, l'uranium est récupéré en tant que sous-produit. Dans ces deux cas, l'extraction liquide-liquide est appliquée après lixiviation des minéraux afin de récupérer sélectivement l'uranium dans le but de l'exploiter comme élément du combustible nucléaire.

Les travaux de cette thèse focalisent sur l'étude de l'effet de l'agrégation dans les procédés d'extraction liquide-liquide en milieux liquides ioniques pour l'extraction de l'uranium i) des milieux sulfates et ii) des milieux phosphates.

Les résultats ont montré que comme le mélange d'Acide Di-(2-EthylHexyl) Phosphorique et d'Oxyde de Tri-n-OctylPhosphine en milieux apolaires, ces extractants interagissent dans un liquide ionique, pour former des agrégats au-delà d'une concentration spécifique appelée la Concentration d'Agrégation Critique (CAC).

Cette dernière année de thèse s'est focalisée sur les mécanismes d'extraction et d'agrégation de l'extractant usuel des milieux sulfuriques (Tri-n-Octyl Amine) et de ligands bi-fonctionnels en comparant leurs performances en diluent usuel (dodécane) et en liquide ionique.

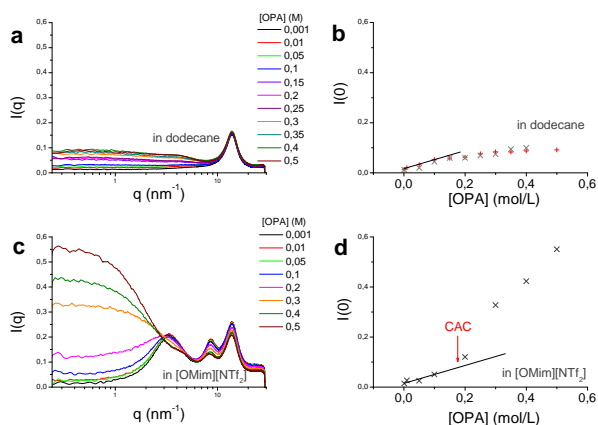
## **II. Résultats expérimentaux**

Les effets de la nature du diluent sur la performance d'extraction de l'uranium et sur l'agrégation ont été étudiés séparément.

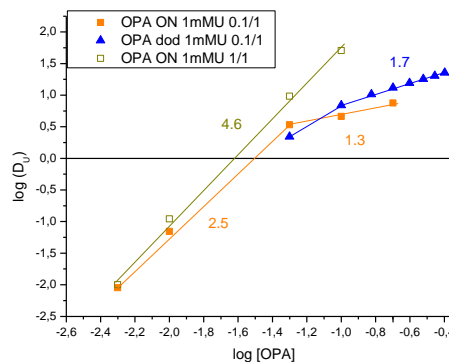
D'une part, une solution aqueuse d'une composition similaire à celle d'un jus de lixiviation a été préparée. D'autre part, des solvants organiques ont été préparés en diluant un des trois différents extractants à une concentration variant de 0.001 à 0.5 mol/L a) dans le dodécane et b) dans un liquide ionique. La solution aqueuse a été contactée avec la solution extractante pendant une heure à 25°C, puis les deux phases ont été séparées. La quantité d'uranium extrait a été déterminée par ICP-OES. Les phases organiques ont été examinées par une technique de diffusion de rayons X aux petits angles.

La Figure 1 montre les courbes de diffusion de rayon X sur la phase organique contenant différentes concentrations de l'oxyde de dioctyl N,N-di(ethylhexyl)amino-1-(2,4,4)trimethylpentyl phosphine (OPA) dans le dodécane (a) et dans un liquide ionique (c). Dans ces solvants, on note une présence de pics dus aux distances de corrélation entre les molécules de solvant. Dans le cas

du liquide ionique, trois pics apparaissent aux  $3.3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $8.5 \text{ nm}^{-1}$  et  $13.9 \text{ nm}^{-1}$ , qui correspondent aux distances caractéristiques entre cations, anions et zones polaire et apolaire du liquide ionique.



**Figure 1** Courbes de diffusion de rayon X aux petits angles sur les phases organiques dans le dodécane (a) et dans le liquide ionique (c) ; variation des signaux enregistrés au petit angle ( $q$  tend vers zéro) avec la concentration de l'OPA (b et d).



**Figure 2** Variation des coefficients de distribution d'uranium avec la concentration de l'OPA dans le dodécane (en bleu) et dans le liquide ionique (en orange).

Les signaux enregistrés aux petits angles  $I(0)$  proviennent des objets diffusant pour lesquels le contraste en densité électronique est élevé, soit les objets ayant un grand cœur polaire. La variation de ces signaux avec la concentration d'OPA montre un saut à  $0.2 \text{ M}$  dans le liquide ionique (d), montrant que les molécules d'OPA forment des agrégats à partir de  $0.2 \text{ M}$ , alors qu'aucun objet diffusant de cette taille n'est observé dans le dodécane. Ces valeurs de CAC sont grandes devant celles généralement mesurées en diluant conventionnel [ref]. La présence de domaines polaire et apolaire au sein du liquide ionique ainsi que des interactions coulombiennes entre les anions et les cations restreint probablement la mobilité des molécules extractantes retardant ainsi leur assemblage en agrégats. Des concentrations plus importantes sont donc nécessaires pour qu'elles interagissent, et forment des agrégats (1d). En dodécane, l'agrégation de la molécule OPA est moins marquée. Les intensités de diffusion sont moins importantes, ce qui signifie que les agrégats formés sont moins gros. Et aucune variation significative de l'intensité avec la concentration en OPA ne permet pas d'identifier une CAC (1b).

La Figure 2 montre les variations des coefficients de distributions d'uranium dans le dodécane (en bleu) et dans le liquide ionique (en orange) avec la concentration en OPA. Il apparaît que la performance d'extraction de l'OPA est moins importante en liquide ionique qu'en dodécane aux concentrations élevées ( $C \geq 0.1 \text{ M}$ ). Le nombre stœchiométrique de l'OPA change avec l'acidité initiale dans le liquide ionique. Ce qui indique une extraction par formation de paires d'ion entre le sulfate d'uranyle et l'OPA protonée.

### III. Conclusion et perspectives

L'étude de l'extraction de l'uranium du milieu sulfate par OPA montre que, comme ce qui a été observé dans la partie 2 pour le système HDEHP/TOPO, sa performance d'extraction diminue dans le liquide ionique par rapport à celle dans le dodécane à cette acidité et plus gros agrégats sont formés dans le liquide ionique au-delà de  $0.2 \text{ M}$ . L'étude de la performance d'extraction après CAC permettra de clarifier si l'agrégation améliore l'extraction ou non.