

République Algérienne Démocratique et Populaire  
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université de Blida  
Institut de Chimie Industrielle

جامعة البليدة  
معهد الكيمياء الصناعية

# THESE

PRESENTEE PAR : SAIDI MOHAMED  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION : GENIE DES PROCEDES ORGANIQUES

THEME

**APPLICATION DES MICROEMULSIONS  
A L'EXTRACTION DE L'URANIUM A PARTIR  
DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DE ANNABA**

Soutenue Publiquement Devant le Jury Composé de :

Mr. : Z. KESSAISSIA	Professeur	U.S.T.H.B	PRESIDENT
Mme : F. BENTAHAR	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	} EXAMINATEURS
Mr. : A. KELLIL	Maître de Conférences	U.B	
Mr. : R. BELAL	Maître de Conférences	U.B	
Mr. : M. BEZZINA	Maître de Conférences	U.B	
Mr. : H. KHALAF	Maître de Conférences	U.B	RAPPORTEUR

République Algérienne Démocratique et Populaire  
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université de Blida  
Institut de Chimie Industrielle

جامعة البليدة  
معهد الكيمياء الصناعية

# THESE

PRESENTÉE PAR : SAIDI MOHAMED  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION : GENIE DES PROCÉDES ORGANIQUES

## THEME

**APPLICATION DES MICROEMULSIONS  
A L'EXTRACTION DE L'URANIUM A PARTIR  
DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DE ANNABA**

Soutenue Publiquement Devant le Jury Composé de :

Mr. : Z. KESSAISSIA	Professeur	U.S.T.H.B	PRESIDENT
Mme : F. BENTAHAR	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	} EXAMINATEURS
Mr. : A. KELLIL	Maître de Conférences	U.B	
Mr. : R. BELAL	Maître de Conférences	U.B	
Mr. : M. BEZZINA	Maître de Conférences	U.B	
Mr. : H. KHALAF	Maître de Conférences	U.B	RAPPORTEUR



## DEDICACES

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes neveux et nièces

A tous ceux qui me sont très chers

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux non ferreux à l'institut de chimie industrielle de l'université de Blida, sous la direction de Monsieur **H. KHALAF**, maître de conférences à l'université de Blida.

Que Monsieur **H. KHALAF**, qui en me proposant ce sujet m'a fait découvrir le domaine de la recherche appliquée et ses difficultés, trouve ici l'expression de ma plus vive et plus sincère reconnaissance. Ses conseils et éclaircissements m'ont été très précieux et son aide indispensable.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Z. KESSAISSIA**, professeur à l'U.S.T.H.B, en acceptant de présider le jury. Je le prie de croire à ma profonde gratitude.

Madame **F. BENTAHAR**, maître de conférences à l'U.S.T.H.B, a bien voulu s'intéresser à ce travail en acceptant de le juger. Qu'elle me permette de lui exprimer mes plus sincères remerciements.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse reconnaissance à Messieurs **A. KELLIL**, **R. BELAL** et **M. BEZZINA**, maîtres de conférences à l'université de Blida, pour tout l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **S. OUZANE** pour les judicieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'institut de chimie industrielle pour l'aide et la sympathie qu'ils m'ont apporté au cours de mes études.

Enfin je suis très reconnaissant envers Monsieur **A. BENDALI BRAHAM** qui a assuré avec une grande compétence et beaucoup de gentillesse la réalisation matérielle de ce document.

A tous ceux qui à un moment ou un autre ont apporté leur contribution, si modeste soit-elle à ce travail, j'adresse mes remerciements les plus sincères.

## ملخص

بغرض تحسين عملية استخلاص اليورانيوم من حمض الفوسفوريك، تم استبدال الطور العضوي المستعمل في الطريقة التقليدية للإستخلاص بمستحلب مجهري من نوع ماء في زيت. دراسة عملية الإستخلاص بواسطة المستحلبات المجهرية أظهرت أن ترموديناميكية الإستخلاص لم يطرأ عليها أي تغيير بينما حركية إستخلاص اليورانيوم قد تحسنت كثيراً. استعادة اليورانيوم المركز في الطور الداخلي عن طريق ترسيبه في شكل فلوريد سمحت بإعادة استعمال المستحلب المجهري.

## ABSTRACT

In order to improve the solvent extraction of uranium from phosphoric acide, the organic phase in solvent extraction system was replaced by a water in oil microemulsion; The study of extraction by microemulsions shows that the thermodynamic of extraction was not modified, while the kinetic was considerably improved. The recovery of uranium trapped in the internal phase by its precipitation as fluoride allowed the reuse of the microemulsion.

## RESUME

Afin d'améliorer la technique d'extraction de l'uranium par solvant à partir de l'acide phosphorique, la phase organique classique dans le système d'extraction conventionnelle a été remplacée par une microémulsion de type eau dans huile. L'étude de l'extraction par microémulsions a montré que la thermodynamique de l'extraction n'est pas modifiée, tandis que la cinétique est considérablement améliorée. La récupération de l'uranium piégé dans la phase interne par précipitation sous forme de fluorures a permis de recycler la microémulsion.

## SOMMAIRE

	Page
<b>Notations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : L'acide phosphorique et l'extraction de l'uranium</b> .....	3
1- Introduction .....	3
2- Procédés de fabrication de l'acide phosphorique .....	3
2.1- Procédés aux fours .....	4
2.2- Procédés par voie humide .....	4
2.2.1- Procédé à l'acide nitrique .....	4
2.2.2- Procédé à l'acide chlorhydrique .....	5
2.2.3- Procédé à l'acide sulfurique .....	5
3- L'uranium dans l'acide phosphorique .....	6
4- Procédés d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique .....	7
4.1- Procédé au TOPO-D <sub>2</sub> EHPA en deux cycles .....	7
4.2- Procédé au TOPO-D <sub>2</sub> EHPA en un cycle .....	8
4.3- Procédé au MOPPA-DOPPA en deux cycles .....	9
4.4- Procédé à l'OPPA en deux cycles .....	9
<b>Chapitre II : Généralités sur l'extraction liquide - liquide</b> .....	12
1- Définition .....	12
2- Différents types d'extraction liquide-liquide .....	14
2.1- Le partage simple .....	14
2.2- Extraction par formation de paires d'ions .....	14
2.3- Extraction par formation de complexes .....	15
3- Grandeurs utilisées en extraction liquide-liquide .....	17
3.1- Constantes de partage et coefficient de partage .....	17
3.2- Coefficient de distribution .....	17
3.3- Rendement d'extraction .....	18

<b>Chapitre III : Cinétique d'extraction liquide-liquide d'un métal</b> .....	19
1- Généralités .....	19
2- Principes généraux des cinétiques d'extraction .....	20
3- Cas d'un régime cinétique .....	22
3.1- Etape lente en phase aqueuse .....	22
3.2- Etape lente interfaciale .....	24
4- Régime mixte .....	28
5- Régime de diffusion .....	29
5.1- Réaction à l'interface .....	29
5.2- Réaction en phase aqueuse dans une zone proche de l'interface .....	29
6- Méthodes expérimentales d'étude des cinétiques d'extraction .....	32
6.1- Les cellules à forte dispersion .....	32
6.2- Méthode de la goutte unique .....	33
6.3- Cellule à aire d'interface constante .....	33
7- Amélioration de la cinétique d'extraction par la présence d'une microémulsion .....	33
<b>Chapitre IV : Les microémulsions</b> .....	34
1- Définition .....	34
2- Origine et propriétés des microémulsions .....	35
3- Comportement de phases .....	35
4- Structure des microémulsions .....	40
5- Utilisation des microémulsions.....	42
<b>Chapitre V : Etude expérimentale de l'extraction de l'uranium par microémulsion</b> .....	44
1- Introduction .....	44
2- Caractéristiques de l'acide phosphorique de Annaba .....	45
3- Dosage de l'uranium .....	46
4- Formulation des microémulsions .....	50
4.1- Constituants de la microémulsion .....	50
4.2- Procédure de formulation des microémulsions .....	51
4.3- Sélection des microémulsions .....	51
4.4- Résultats de formulation des microémulsions .....	52
5- Extraction de l'uranium à l'aide des microémulsions .....	58

5.1-	Prétraitement de l'acide phosphorique .....	58
5.2-	Etude thermodynamique de l'extraction de l'uranium .....	60
5.2.1-	Etude de la possibilité d'extraction de l'uranium par microémulsion .....	61
5.2.2-	Détermination de la formule générale du complexe extrait .....	61
A -	Effet de la concentration de D <sub>2</sub> EHPA .....	65
B -	Effet de la concentration de TOPO .....	65
C -	Effet de la concentration de l'acide phosphorique .....	67
D-	Effet de la concentration de tensioactif .....	70
5.3-	Etude cinétique de l'extraction de l'uranium .....	74
5.3.1-	Généralités .....	74
5.3.2-	Cinétique d'extraction en ampoule .....	74
5.3.2.1-	Présentation de la méthode .....	74
5.3.2.2-	Influence de la concentration de tensioactif sur la cinétique d'extraction .....	75
5.3.2.3-	Influence de la concentration d'alcool sur la cinétique d'extraction .....	77
5.3.3-	Cinétique d'extraction en cellule à aire d'interface constante .....	79
5.3.3.1-	Présentation de la méthode .....	79
5.3.3.2-	Mécanisme d'extraction de l'uranium par microémulsion .....	81
A -	Considérations générales .....	81
B -	Influence de la concentration de l'agent complexant sur la vitesse d'extraction .....	82
C -	Influence de la concentration de l'acide phosphorique sur la vitesse d'extraction .....	84
D -	Influence de la concentration de la température sur la vitesse d'extraction .....	86
5.4-	Détermination du nombre d'étages théoriques .....	91
6-	Cassage des microémulsions et récupération de l'uranium à partir de la phase interne .....	94
7-	Comparaison entre l'extraction de l'uranium par microémulsion et l'extraction classique par solvant .....	97
	<b>Conclusion</b> .....	98
	<b>Annexe</b>	
	<b>Bibliographie</b>	

## NOTATIONS

- coTA : Cotensioactif (alcool)  
D.O : Densité optique  
E/H : Eau dans huile  
H/E : Huile dans eau  
HL : Extractant  
K : Constante d'équilibre  
k : Constante de vitesse  
N<sub>o</sub> : Vitesse d'extraction  
TA : Tensioactif  
V<sub>o</sub> : Vitesse de réaction  
V<sub>aq</sub> : Volume de la phase aqueuse  
V<sub>org</sub> : Volume de la phase organique  
V<sub>μE</sub> : Volume de la microémulsion  
W : Winsor  
Φ<sub>aq</sub> : Phase aqueuse  
Φ<sub>int</sub> : Phase interne de la microémulsion  
Φ<sub>org</sub> : Phase organique  
μE : Microémulsion  
[ ]<sub>μE</sub> : Concentration de l'espèce considérée dans la microémulsion  
γ : Tension interfaciale

## LISTE DES FIGURES

- Figure (I.1) : Procédé au TOPO-D<sub>2</sub>EHPA en deux cycles
- Figure (I.2) : Procédé au MOPPA-DOPPA en deux cycles
- Figure (I.3) : Procédé à l'OPPA en deux cycles
- Figure (II.1) : Principe de l'étape "extraction liquide-liquide" dans le traitement d'un métal par voie humide"
- Figure (III.1) : Représentation schématique de la zone interfaciale
- Figure (III.2) : Adsorption d'extractant à l'interface
- Figure (III.3) : Tension interfaciale = f Log ([HL])
- Figure (III.4) : Profils des concentrations à l'interface
- Figure (III.5) : Réaction dans une zone proche de l'interface
- Figure (IV.1) : Les différents systèmes de Winsor
- Figure (IV.2) : Les différents types de diagrammes pseudo-ternaires
- Figure (IV.3) : Exemple de structures microscopiques des microémulsions
- Figure (V.1) : Principe de l'extraction de l'uranium par microémulsion
- Figure (V.2) : Courbe d'étalonnage de l'uranium (VI)
- Figure (V.3) : Organigramme de l'extraction de l'uranium par microémulsion à partir de l'acide phosphorique
- Figure (V.4) : Effet de la concentration de D<sub>2</sub>EHPA sur le coefficient de distribution de l'uranium
- Figure (V.5) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de D<sub>2</sub>EHPA dans la microémulsion
- Figure (V.6) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de TOPO dans la microémulsion
- Figure (V.7) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- Figure (V.8) : Diagramme de répartition des espèces uranium - acide phosphorique

- Figure (V.9) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de tensioactif dans la microémulsion
- Figure (V.10) : Cinétique d'extraction de l'uranium en ampoules pour diverses quantités de tensioactif dans la microémulsion
- Figure (V.11) : Cinétique d'extraction de l'uranium en ampoules pour diverses quantités d'alcool dans la microémulsion
- Figure (V.12) : Cellule utilisée pour l'étude cinétique de l'extraction
- Figure (V.13) : Variation de la quantité de l'uranium transféré en microémulsion en fonction du temps
- Figure (V.14) : Variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration de D<sub>2</sub>EHPA
- Figure (V.15) : Variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration de l'acide phosphorique
- Figure (V.16) : Variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la température
- Figure (V.17) : Diagramme de McCabe-Thiele pour l'extraction de l'uranium par microémulsion

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau (II.1) : Exemples d'extractants chélatants

Tableau (IV.1) : Transitions observées entre les différents types de systèmes de Winsor pour des systèmes polyphasiques où le tensioactif est non ionique

Tableau (IV.2) : Transitions observées entre les différents types de systèmes de Winsor pour des systèmes polyphasiques où le tensioactif est anionique

Tableau (V.1) : Composition de l'acide phosphorique de Annaba

Tableau (V.2) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le butanol (% en masse)

Tableau (V.3) : Composition des systèmes réalisés avec le Dehymuls SMO et le butanol (% en masse)

Tableau (V.4) : Composition des systèmes réalisés avec et le Dehymuls SMO et le pentanol (% en masse)

Tableau (V.5) : Composition des systèmes réalisés avec Dehymuls SMO et le hexanol (% en masse)

Tableau (V.6) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le pentanol (% en masse)

Tableau (V.7) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le hexanol (% en masse)

Tableau (V.8) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le butanol en fonction de la concentration de l'acide phosphorique (% en masse)

Tableau (V.9) : Influence du rapport des volumes des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ) sur le rendement d'extraction de l'uranium

## INTRODUCTION

Il existe de nombreux gisements de minerais à faible teneur en uranium et, selon les conditions économiques prévalant, on peut toujours les envisager comme une réserve auxiliaire. Parmi toutes ces sources, les phosphates occupent une place quelque peu spéciale. La raison en est que l'extraction de l'uranium n'a lieu qu'après sa mise en solution dans l'acide phosphorique. D'autre part, la présence d'une importante industrie de l'acide phosphorique et des engrais, faisait des phosphates une source potentielle et concurrente des minerais classiques.

L'acide phosphorique de Annaba est produit par digestion des phosphates de Djebel Onk avec l'acide sulfurique. Lors de cette réaction de digestion, environ 80 % de l'uranium contenu dans les phosphates passe dans l'acide phosphorique sous forme d'ions complexes. Du point de vue économique, les coûts de récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique dépendent, principalement, du type de procédé appliqué à l'extraction.

De nombreuses études ont été effectuées sur la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique, notamment l'extraction liquide - liquide par solvant. Bien que cette technique est satisfaisante, elle nécessite un prétraitement de l'acide phosphorique afin d'éliminer les matières organiques qui gênent considérablement l'opération d'extraction, ce qui augmente les coûts de récupération de l'uranium.

La consommation accrue du concentré d'uranium et le grand déficit en uranium attendu à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle, incitent de plus en plus à améliorer les méthodes classiques et d'explorer de nouvelles technologies de récupération de l'uranium.

Le présent travail s'inscrit dans ce sens et, consiste à remplacer la phase organique classique dans le système d'extraction coventionnelle de l'uranium par une mcicroémulsion et d'étudier l'influence de celle-ci sur la cinétique d'extraction.

L'intérêt de cette nouvelle technique réside, principalement, dans l'élimination de l'étape de prétraitement de l'acide phosphorique et la possibilité d'application sur un acide à 50 % en  $P_2O_5$ . Ceci résulte en une diminution dans les coûts de récupération de l'uranium et rend assez compétitive cette technique en comparaison avec la technique d'extraction classique par solvant.

On se veut d'étudier une corrélation entre la quantité d'uranium à l'ingrès de précipitation et la quantité qui passe dans l'acide phosphorique. Les expériences montrent que les choses ne sont pas aussi simples qu'on le croit bien et qu'il faut déterminer et régler avec beaucoup de soin les paramètres de ce genre de réaction si l'on veut obtenir des taux d'extraction élevés. C'est précisément à cette étape - qui concerne uniquement la production de l'acide phosphorique - que doit commencer le cycle de récupération de l'uranium. Il est évident que le principe fondamental à remplir si l'on veut avoir quelques succès est le déplacement de l'uranium du minerai dans l'acide phosphorique où il sera extrait. Si non l'uranium passe dans le phosphate résiduel. La technique d'obtention de l'acide phosphorique présente donc une grande importance pour l'extraction de l'uranium.

## CHAPITRE I : L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET L'EXTRACTION DE L'URANIUM

### 1- Introduction

Il existe de nombreux gisements de minerais à faible teneur en uranium et, selon les conditions économiques prévalant, on peut toujours les envisager comme une réserve auxiliaire. Parmi toutes ces sources, les phosphates occupent une place quelque peu spéciale. La raison en est que l'extraction de l'uranium n'a lieu qu'après sa mise en solution dans l'acide phosphorique. Ici, l'uranium constitue un sous-produit de l'acide phosphorique, industrie mondialement répartie et solidement établie, opérant à très grande échelle et rendant l'uranium disponible pour l'extraction à un prix qui sera fonction du seul procédé de récupération employé. Il est donc tentant de disposer d'une ressource minière "déjà extraite, classée et digérée" et prête à subir des traitements de concentration et de purification.

On est tenté d'établir une corrélation entre la teneur en uranium du minerai de phosphate et la quantité qui passe dans l'acide phosphorique. L'expérience montre que les choses ne sont pas aussi simples et même si l'on connaît bien un minerai, il faut déterminer et régler avec beaucoup de soin les paramètres de sa phase de digestion si l'on veut obtenir des taux d'extraction élevés. C'est précisément à cette étape - qui concerne uniquement la production de l'acide phosphorique - que doit commencer le cycle de récupération de l'uranium. Il est évident que la première condition à remplir si l'on veut avoir quelques succès est le déplacement de l'uranium du minerai dans l'acide phosphorique d'où il sera extrait. Sinon, l'uranium passe dans le phosphogypse résiduel. La technique d'obtention de l'acide phosphorique présente donc une grande importance pour l'extraction de l'uranium.

## 2- Procédés de fabrication de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique constitue la source principale pour la production des engrais phosphatés. Cependant les principaux procédés de sa fabrication sont les procédés aux fours ou par voie sèche et les procédés par voie humide.

### 2.1- Procédés aux fours

Ces procédés comprennent :

- le procédé au haut fourneau, qui n'est plus employé dans l'industrie depuis 1938,
- le procédé au four électrique utilisé pour produire du phosphore élémentaire dont la plus grande partie est transformée en acide phosphorique destiné à des usages autres que les engrais [1].

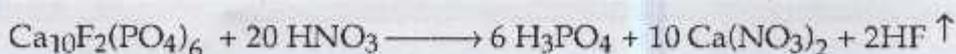
Ces procédés sont loin d'être concurrentiels dans la production d'acide phosphorique destiné aux engrais.

### 2.2 - Procédés par voie humide

Ces procédés peuvent être classés suivant l'acide utilisé pour décomposer le phosphate naturel, dans l'industrie on emploie les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique.

#### 2.2.1- Procédé à l'acide nitrique

Ce procédé est généralement utilisé pour obtenir des engrais nitrophosphatés. La décomposition de la fluoroapatite se fait selon la réaction:



L'acide phosphorique obtenu contient des nitrates de calcium solubles qui sont éliminées souvent par cristallisation. Cet acide est utilisé pour produire directement des engrais composés NP et NPK malgré qu'il est possible de l'obtenir exempt de nitrates et de calcium par extraction au solvant [2].

### 2.2.2- Procédé à l'acide chlorhydrique

Ce procédé consiste en l'attaque du fluoroapatite par l'acide chlorhydrique selon la réaction suivante :



L'acide phosphorique ainsi obtenu est extrait par alcool isoamylique puis réextrait par lavage à l'eau pour obtenir une solution diluée en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  qu'on peut la concentrer par évaporation [3]. L'acide obtenu par ce procédé est très pur, toutefois, le coût de production est très élevé et rendant ce procédé non concurrentiel dans la production des engrais.

### 2.2.3- Procédé à l'acide sulfurique

Ce procédé est couramment utilisé pour la fabrication de l'acide phosphorique destiné à la production des engrais.

L'attaque sulfurique de la fluoroapatite est représentée par la réaction suivante :



La forme cristalline du sulfate de calcium formé est différente suivant la valeur de n, ainsi, on distingue les types de procédés suivants :

- n = 0 : procédé anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )
- n = 1/2 : procédé hémihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ )
- n = 2 : procédé dihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

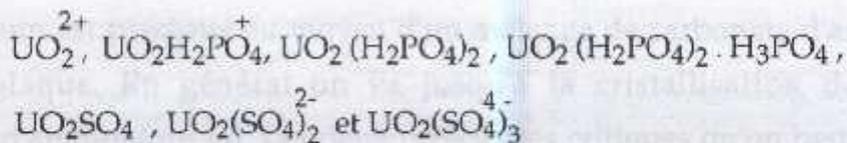
Le procédé à l'anhydrite n'est pas utilisé actuellement dans l'industrie, la principale raison étant que la température nécessaire est assez élevée qu'elle pose de graves problèmes de corrosion.

Dans le procédé à l'hémihydrate, l'étape de concentration n'est pas nécessaire car l'acide phosphorique produit présente une teneur de 40 à 50% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , et ceci en prévoyant une étape de cristallisation.

Par contre, le procédé au dihydrate, actuellement le plus utilisé dans le monde, est relativement simple et peut s'adapter à des phosphates de natures différentes. Il produit un acide titrant de 26 à 30% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ce qui nécessite une étape d'évaporation pour une éventuelle concentration de l'acide phosphorique [4].

### 3 - L'uranium dans l'acide phosphorique

Lors de l'attaque sulfurique des phosphates naturels, environ 80% de l'uranium passe dans l'acide phosphorique sous forme d'ions complexes [5]. En milieu phosphorique industriel conventionnel, sans préjuger des quantités, il peut exister les espèces suivantes :



Du point de vue économique, les coûts de la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique dépendent principalement du type de procédé appliqué à l'extraction.

#### 4- Procédés d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique

Actuellement trois extractants sont utilisés pour la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique :

- l'acide di (2-éthyl-hexyl) phosphorique ( $D_2EHPA$ ) qui agit en synergie avec l'oxyde de tri-octylphosphine (TOPO);
- l'acide mono et di-octylphényl phosphorique (MOPPA et DOPPA);
- l'acide octylpyrophosphorique (OPPA).

Ces extractants classent les procédés en deux catégories :

- ceux basés sur l'extraction de l'uranium hexavalent;
- ceux basés sur l'extraction de l'uranium tétravalent;

##### 4.1- Procédé au TOPO- $D_2EHPA$ en deux cycles

L'uranium est extrait à la valence (+6) au moyen du "mélange synergique" de TOPO et  $D_2EHPA$  dans la proportion recommandée: 0,125M en TOPO et 0,5M en  $D_2EHPA$ . La réextraction est obtenue par réduction par le fer ferrique en milieu phosphorique. Le schéma porté sur la figure (I.1) représente le procédé de base.

Le premier cycle permet une première concentration avec un facteur de 70. Le deuxième cycle, après réoxydation de l'uranium, est semblable au premier mais à partir d'une solution plus concentrée. Le solvant est bien saturé en uranium et partant la sélectivité est plus grande.

L'uranium est précipité au moyen d'un mélange de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque. En général on va jusqu'à la cristallisation de l'uranyl tricarbonate d'ammonium [6]. Les deux principales critiques qu'on peut formuler à ce procédé sont :

- la réextraction par réduction est certes possible mais elle est assez délicate. Elle demande des précautions particulières pour éviter la réoxydation rapide du fer et de l'uranium.
- le procédé demande deux cycles, cela est acceptable si l'on peut disposer d'une unité centrale de purification pour plusieurs unités primaires, mais devient assez coûteux pour une unité d'acide phosphorique [7].

#### 4- Procédés d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique

Actuellement trois extractants sont utilisés pour la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique :

- l'acide di (2-éthyl-hexyl) phosphorique (D<sub>2</sub>EHPA) qui agit en synergie avec l'oxyde de tri-octylphosphine (TOPO);
- l'acide mono et di-octylphényl phosphorique (MOPPA et DOPPA);
- l'acide octylpyrophosphorique (OPPA).

Ces extractants classent les procédés en deux catégories :

- ceux basés sur l'extraction de l'uranium hexavalent;
- ceux basés sur l'extraction de l'uranium tétravalent;

##### 4.1- Procédé au TOPO-D<sub>2</sub>EHPA en deux cycles

L'uranium est extrait à la valence (+6) au moyen du "mélange synergique" de TOPO et D<sub>2</sub>EHPA dans la proportion recommandée: 0,125M en TOPO et 0,5M en D<sub>2</sub>EHPA. La réextraction est obtenue par réduction par le fer ferrique en milieu phosphorique. Le schéma porté sur la figure (I.1) représente le procédé de base.

Le premier cycle permet une première concentration avec un facteur de 70. Le deuxième cycle, après réoxydation de l'uranium, est semblable au premier mais à partir d'une solution plus concentrée. Le solvant est bien saturé en uranium et partant la sélectivité est plus grande.

L'uranium est précipité au moyen d'un mélange de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque. En général on va jusqu'à la cristallisation de l'uranyl tricarbonat d'ammonium [6]. Les deux principales critiques qu'on peut formuler à ce procédé sont :

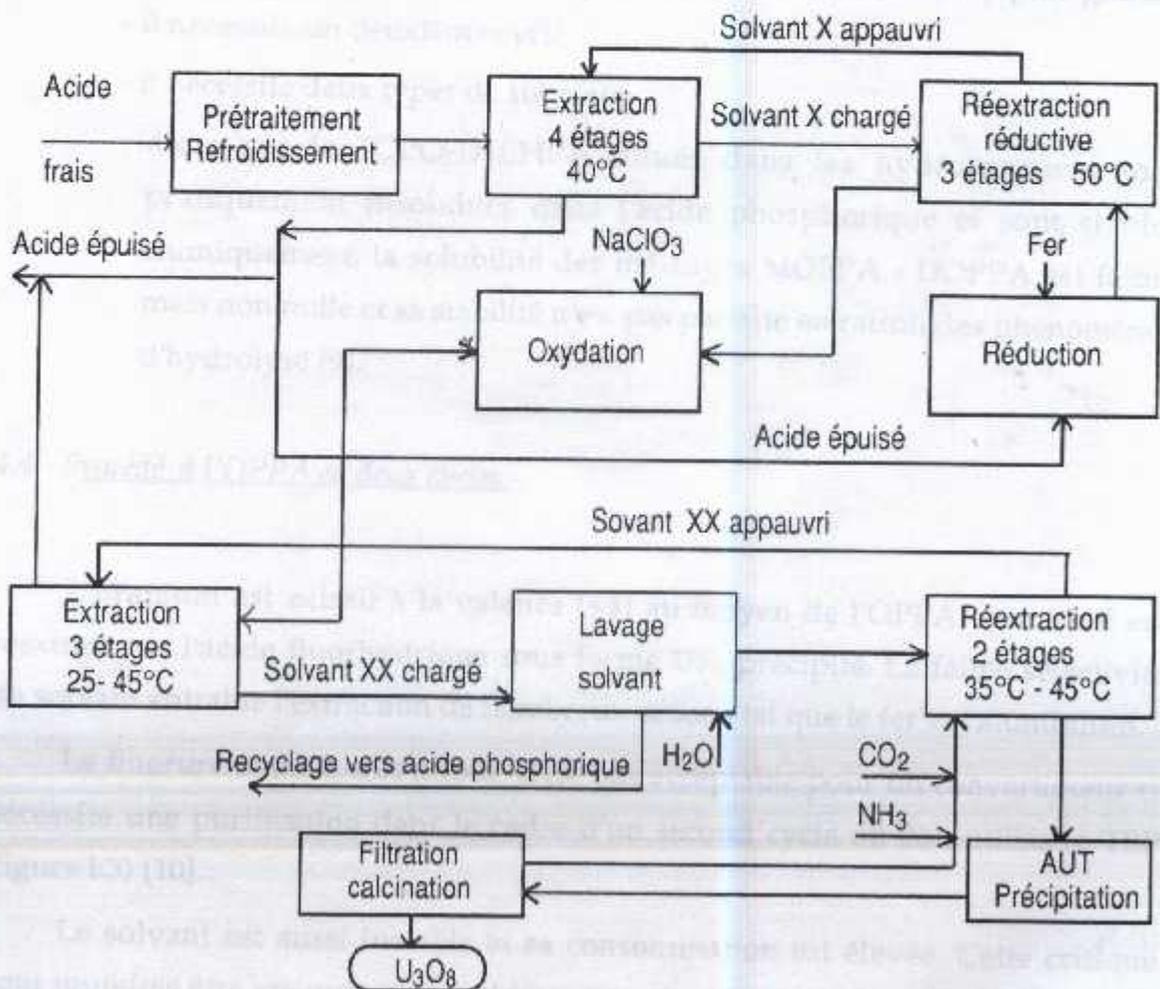
- la réextraction par réduction est certes possible mais elle est assez délicate. Elle demande des précautions particulières pour éviter la réoxydation rapide du fer et de l'uranium.
- le procédé demande deux cycles, cela est acceptable si l'on peut disposer d'une unité centrale de purification pour plusieurs unités primaires, mais devient assez coûteux pour une unité d'acide phosphorique [7].

#### 4.2- Procédé au TOPO - D<sub>2</sub> EHPA en un cycle

L'uranium est extrait par le mélange TOPO - D<sub>2</sub>EHPA et il est maintenu par une réaction d'oxydation sous forme hexavalente. La réextraction est effectuée par neutralisation au moyen de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque.

L'élimination du premier cycle entraîne la précipitation des cations extraits, principalement le fer sous forme d'hydroxyde ferrique. On a donc trois phases: une phase solide et deux phases liquides.

les craintes des minéralurgistes qui ont proposé ce procédé ont été écartées: les phases se préparent bien, l'hydroxyde ferrique passe en phase aqueuse sans entraîner de solvant, la filtration des précipités est aisée sur filtre rotatif à précouche [8].



X = solvant 0.5 M D<sub>2</sub>EHPA, 0.125 M TOPO  
XX = solvant 0.3 M D<sub>2</sub>EHPA, 0.075 M TOPO

Figure (I.1) : Procédé au TOPO - D<sub>2</sub>EHPA en deux cycles.

#### 4.3 - Procédé au MOPPPA - DOPPA en deux cycles

L'uranium est extrait à la valence (+4) par le mélange à peu près équimolaire de MOPPA-DOPPA à la concentration de 0,3M. Le facteur de concentration est de l'ordre de 6 à 7. L'uranium est réextrait par un oxydant en milieu phosphorique. Le second cycle est réalisé au moyen de TOPO-D<sub>2</sub>EHPA. Le schéma du procédé est représenté dans la figure (I.2).

Quatre principales critiques sont généralement formulées à ce procédé :

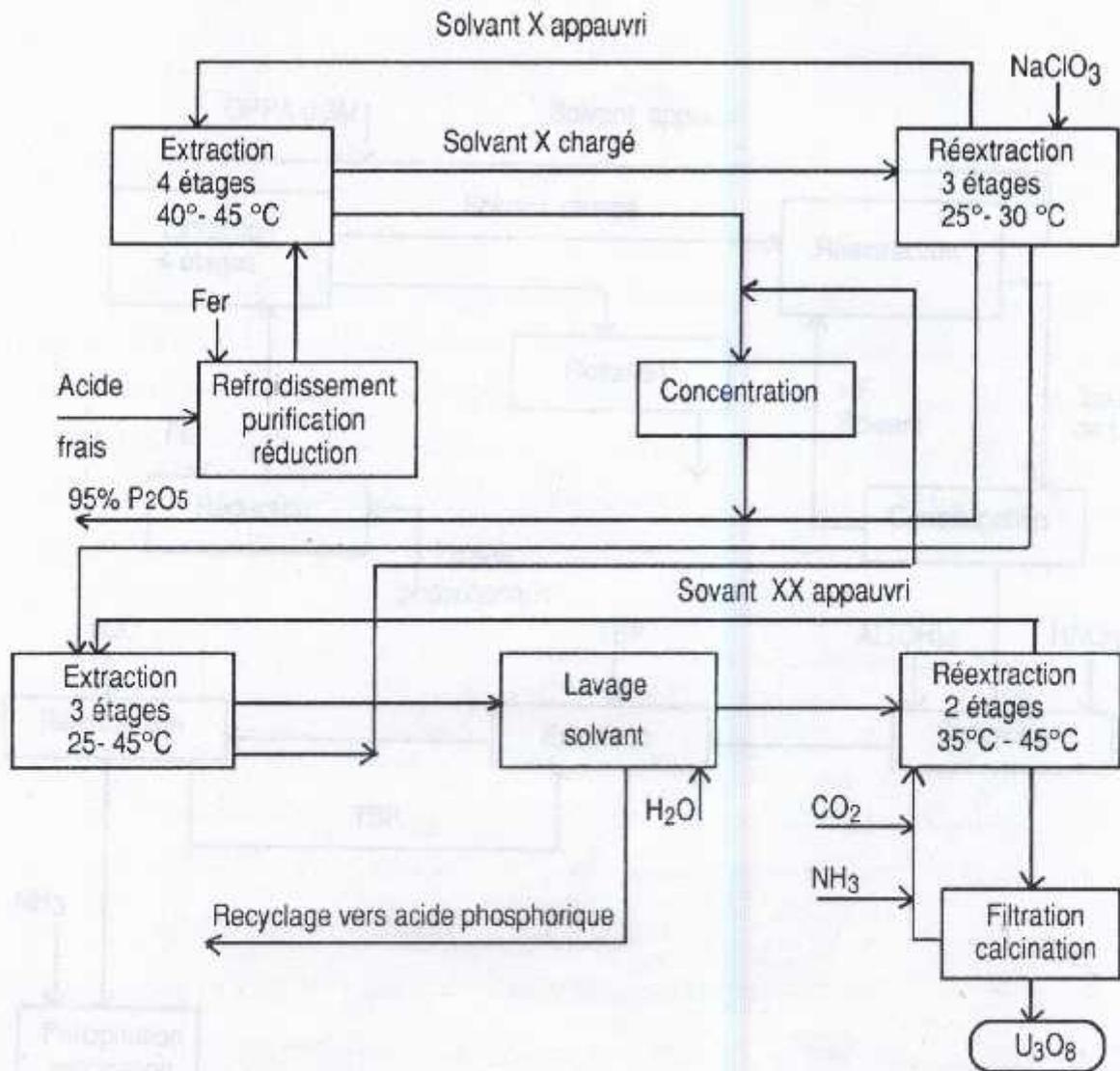
- l'uranium doit être réduit par le fer ferreux avant extraction et on rencontre les mêmes contraintes que lors de la réextraction dans le procédé précédent mais appliquées à des volumes beaucoup plus grands;
- il nécessite un deuxième cycle;
- il nécessite deux types de solvants;
- alors que le TOPO-D<sub>2</sub>EHPA dilués dans les hydrocarbures sont pratiquement insolubles dans l'acide phosphorique et sont stables chimiquement, la solubilité des mélanges MOPPA - DOPPA est faible mais non nulle et sa stabilité n'est pas parfaite en raison des phénomènes d'hydrolyse [9].

#### 4.4 - Procédé à l'OPPA en deux cycles

L'uranium est extrait à la valence (+4) au moyen de l'OPPA, ensuite il est réextrait par l'acide fluorhydrique sous forme UF<sub>4</sub> précipité. La faible sélectivité du solvant entraîne l'extraction de nombreux cations tel que le fer et l'aluminium.

Le fluorure obtenu, très impur, n'est pas acceptable pour un convertisseur et nécessite une purification dans le cadre d'un second cycle où l'on utilise le TBP (figure I.3) [10].

Le solvant est aussi instable et sa consommation est élevée. Cette critique peut toutefois être atténuée en considérant que le solvant n'est pas très coûteux et que son instabilité peut être un avantage en ce qui concerne les entraînements de solvant dans l'acide phosphorique après extraction [11].



X = solvant 0,3 - 0,4M MOPPA - DOPPA  
XX = solvant 0,3M D<sub>2</sub>EHPA , 0,075 M TOPO

Figure (I.2) : Procédé au MOPPA - DOPPA en deux cycles.

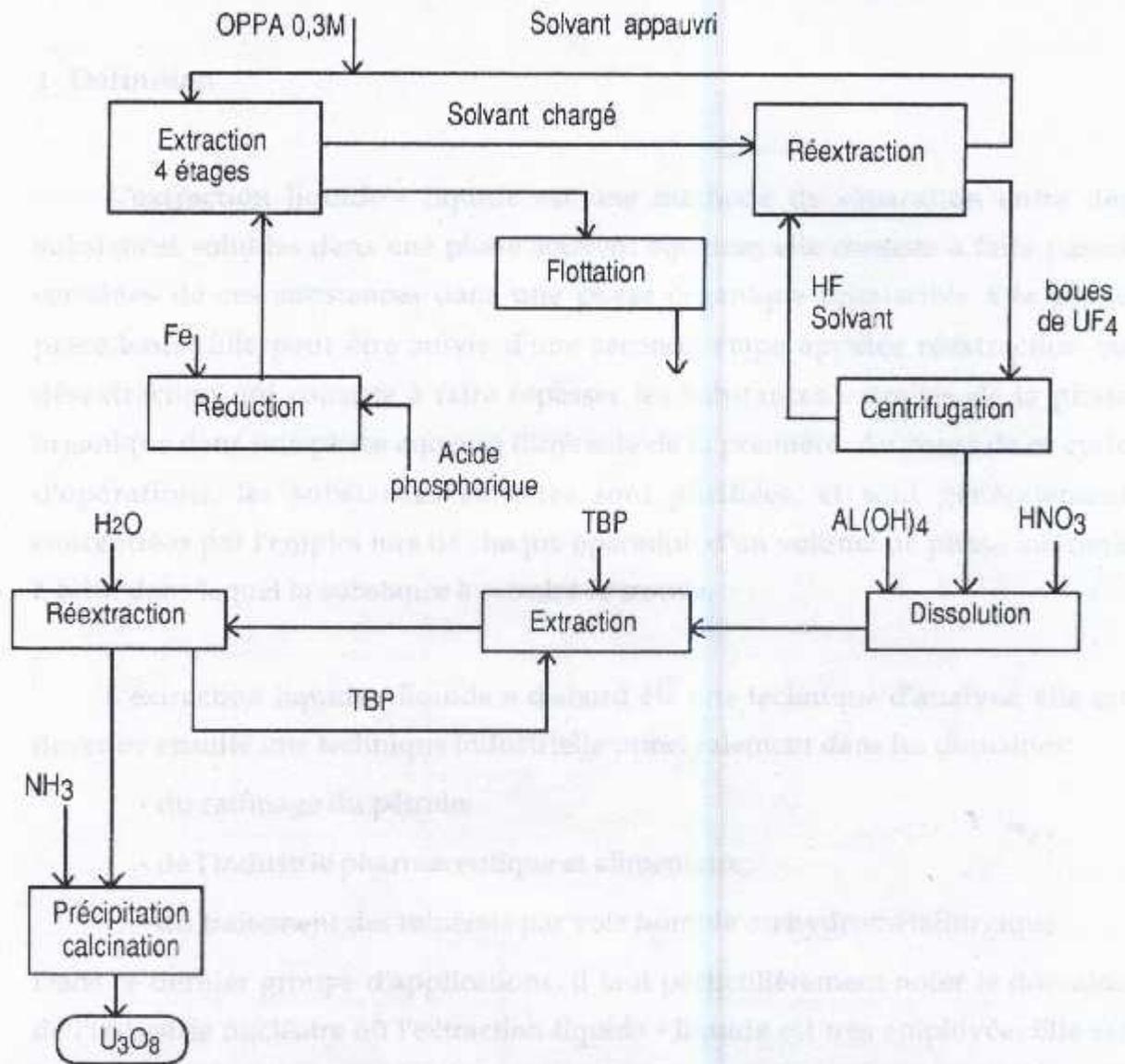


Figure (I.3) : Procédé à l'OPPA en deux cycles.

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

### 1- Définition

L'extraction liquide - liquide est une méthode de séparation entre des substances solubles dans une phase souvent aqueuse; elle consiste à faire passer certaines de ces substances dans une phase organique immiscible à la phase précédente. Elle peut être suivie d'une seconde étape appelée réextraction ou désextraction qui consiste à faire repasser les substances extraites de la phase organique dans une phase aqueuse différente de la première. Au cours de ce cycle d'opérations, les substances extraites sont purifiées, et sont généralement concentrées par l'emploi lors de chaque opération d'un volume de phase inférieur à celui dans lequel la substance à extraire se trouve.

L'extraction liquide - liquide a d'abord été une technique d'analyse; elle est devenue ensuite une technique industrielle principalement dans les domaines:

- du raffinage du pétrole;
- de l'industrie pharmaceutique et alimentaire;
- du traitement des minerais par voie humide ou hydrométallurgique.

Dans ce dernier groupe d'applications, il faut particulièrement noter le domaine de l'industrie nucléaire où l'extraction liquide - liquide est très employée. Elle est utile pour le traitement du minerai d'uranium par voie hydrométallurgique et surtout pour le retraitement des combustibles irradiés, en particulier la séparation de l'uranium et du plutonium [12].

Le traitement des minerais par hydrométallurgie est surtout employé pour ceux à faible teneur; de ce fait, ce procédé a tendance à se développer car les minerais à forte teneur s'épuisent, on exploite des minerais de plus en plus pauvres.

Après avoir subi divers traitements physiques (calibrage, flottation ...), le

minéral est mis en solution par attaque à l'aide d'une solution acide, basique ou ammoniacale. Cette attaque du minéral pour faire passer les éléments intéressants en solution aqueuse est appelée la lixiviation. La solution est ensuite purifiée et bien souvent concentrée avant que l'on puisse récupérer le métal. L'extraction liquide - liquide est une excellente méthode pour effectuer à la fois la purification et la concentration de la solution en métal. Cette extraction est suivie d'une dés extraction afin de pouvoir procéder ensuite à l'élaboration du métal (par exemple par électrolyse). Après cette dés extraction, la phase organique est recyclée. Ce traitement du métal par extraction liquide - liquide est schématisé sur la figure (II.1) [13].

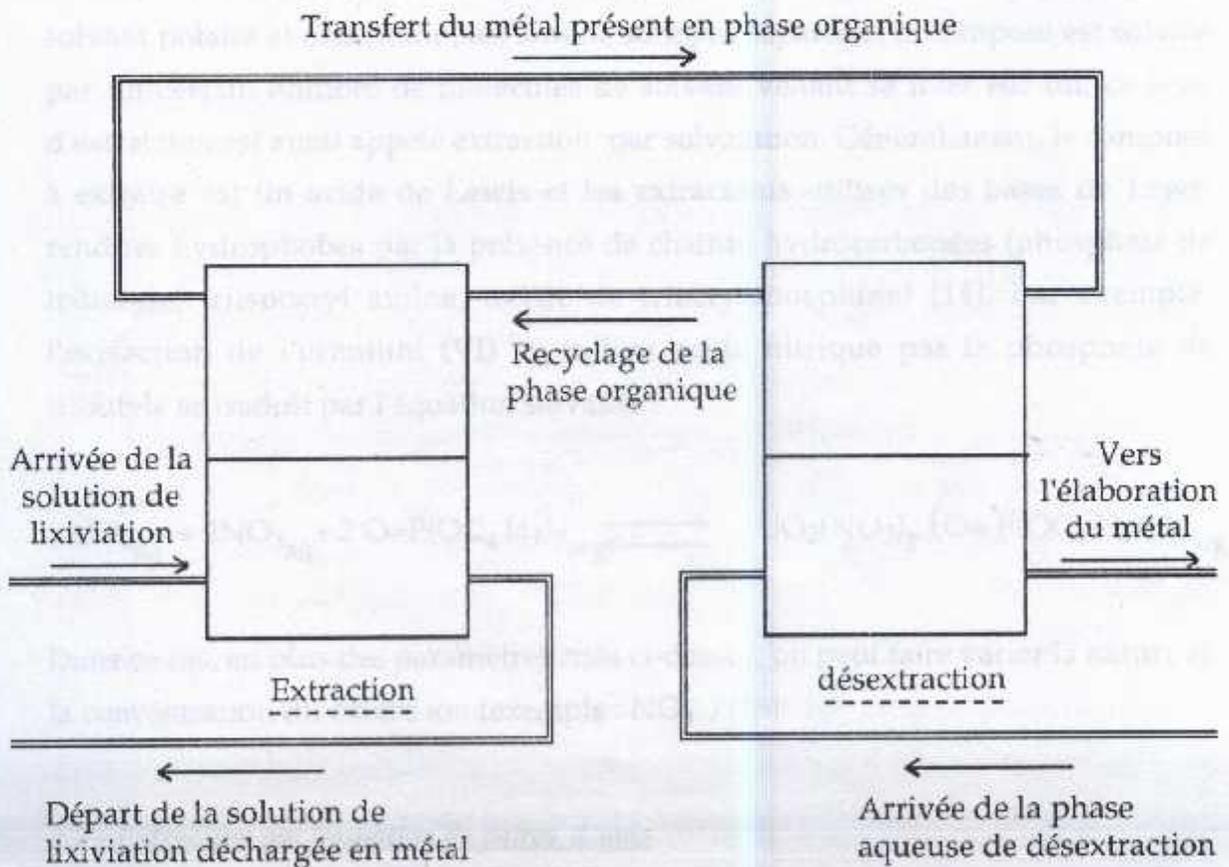


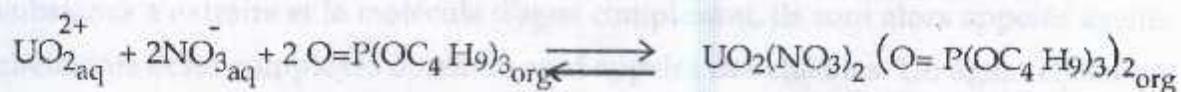
Figure (II.1) : Principe de l'étape " extraction liquide - liquide" dans le traitement d'un métal par voie humide.

## 2- Différents types d'extraction liquide - liquide

### 2.1 - Le partage simple

Dans le cas d'une molécule, seule la différence d'affinité du composé à extraire entre les deux solvants mis en présence intervient; la molécule à extraire est en équilibre entre ces deux solvants. Ce type d'extraction ne présente que peu d'intérêt, car une fois les deux phases imposées, on ne dispose comme paramètres à faire varier que le rapport entre les volumes des phases et la température.

Le cas d'un composé ionique est plus complexe: en effet, en présence d'un solvant polaire et dissociant, les ions ne sont pas séparés et le composé est solvato par un certain nombre de molécules de solvant venant se fixer sur lui; ce type d'extraction est aussi appelé extraction par solvation. Généralement, le composé à extraire est un acide de Lewis et les extractants utilisés des bases de Lewis rendues hydrophobes par la présence de chaînes hydrocarbonées (phosphate de tributyle, triisooctyl amine, oxyde de trioctylphosphine) [14]. Par exemple, l'extraction de l'uranium (VI) en milieu acide nitrique par la phosphate de tributyle se traduit par l'équation suivante :



Dans ce cas, en plus des paramètres cités ci-dessus, on peut faire varier la nature et la concentration du contre ion (exemple :  $\text{NO}_3^-$ ) [15].

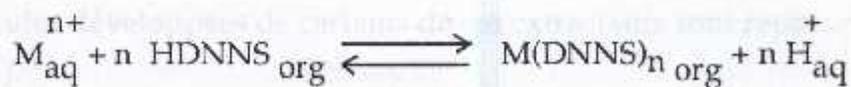
### 2.2 - Extraction par formation de paires d'ions

L'extractant et le composé à extraire, liés par des interactions électrostatiques forment un complexe neutre, soluble en phase organique. L'extractant porte un groupement ionique, et une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées pour que le complexe soit liposoluble. Les principaux extractants de ce type sont d'une part les

amines à longues chaînes ou les ammoniums quaternaires pour extraire les anions, d'autre part les acides forts tels que les acides sulfoniques et les monoesters de l'acide sulfurique pour extraire les cations.

L'extraction par formation de paires d'ions est appliquée industriellement à la séparation cobalt - nickel, et cuivre - cobalt-nickel en milieu acide chlorhydrique et également au cas de l'uranium en milieu sulfurique [16].

L'extraction d'un ion métallique  $M^{n+}$  par l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (HDNNS) est un exemple.



### 2.3 - Extraction par formation de complexes

Dans ce cas, la réaction d'extraction est analogue aux réactions de complexation en solution aqueuse; seulement l'extractant est présent préférentiellement en phase organique, il s'ensuit généralement que le complexe formé ira lui aussi préférentiellement en phase organique.

Certains agents complexants forment plusieurs liaisons entre la molécule de substance à extraire et la molécule d'agent complexant, ils sont alors appelés agents chélatants et les complexes obtenues sont appelés des chélates. Un agent chélatant est dit bidentate, tridentate ou tétradentate suivant que chaque molécule de cet agent forme deux, trois ou quatre liaisons avec la substance à extraire [17, 18].

Parmi les extractants, on distingue les extractants de type analytique et les extractants de type industriel; les seconds étant souvent dérivés des premiers par adjonction d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues. Le rôle de ces chaînes est de rendre l'extractant le plus insoluble possible dans la phase aqueuse afin d'éviter qu'une partie de l'extractant ne passe dans cette phase et soit ainsi perdue; ce qui n'est pas gênant pour une extraction de type analytique, mais est inacceptable pour une extraction de type industrielle pour des raisons d'ordre économique et écologique [19].

Les principales familles d'extractants chélatants sont :

- Les dérivés de la salicyl aldéhyde oxime, avec comme principal extractant industriel l'hydroxy -2 nonyl 5 benzophénone oxime commercialisée sous le nom de LIX 65 N [20, 21].
- L'hydroxy-8 quinoléine et ses dérivés tels que la dodécényl-7hydroxy-8 quinoléine [22].
- Les acides dialkylphosphoriques [6] et dialkyldithiophosphorique [19].
- Les acides carboxyliques [23, 24].

Les formules développées de certains de ces extractants sont représentées sur le tableau (II.1).

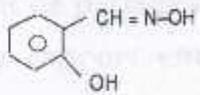
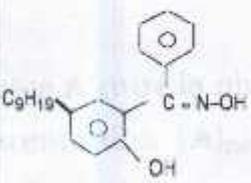
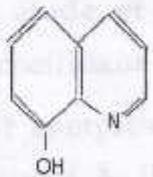
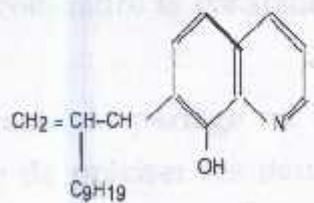
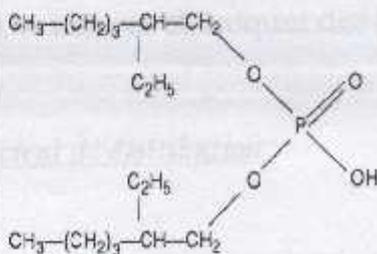
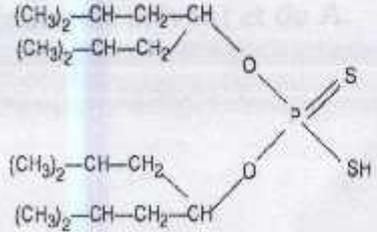
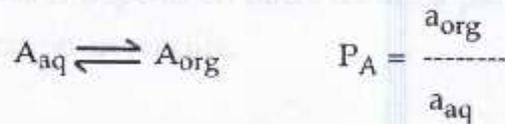
 <p>salicyl aldéhyde oxime</p>	 <p>Hydroxy -2 nonyl-5 benzophénone oxime</p>
 <p>Hydroxy - 8 quinoléine</p>	 <p><math>\beta</math>- dodécényl -7 hydroxy-8 quinoléine</p>
 <p>Acide di (éthyl -2'hexyl) phosphorique</p>	 <p>Acide d (isobutyl méthyl) dithiophosphorique</p>

Tableau (II.1) : Exemples d'extractants chélatants.

### 3- Grandeurs utilisées en extraction liquide - liquide

#### 3.1 - Constante de partage et coefficient de partage

Soit une espèce chimique A se partageant entre la phase aqueuse et la phase organique. La constante de partage  $P_A$  de cette espèce entre la phase aqueuse et la phase organique est le rapport entre l'activité  $a_{org}$  de A dans la phase organique et son activité  $a_{aq}$  dans la phase aqueuse. La constante de partage  $P_A$  représente donc la constante d'équilibre de l'équation suivante traduisant le partage de l'espèce A entre la phase aqueuse et la phase organique:



Le coefficient de partage  $P_A$  de l'espèce A entre la phase aqueuse et la phase organique est le rapport entre la concentration  $[A]_{org}$  de A dans la phase organique et sa concentration  $[A]_{aq}$  dans la phase aqueuse. Si les solutions sont suffisamment diluées, on peut confondre les activités et les concentrations, ce sera le cas dans cette étude, et alors on peut confondre la constante de partage de l'espèce A et son coefficient de partage.

Pour définir complètement la constante de partage ou le coefficient de partage d'une espèce A, il est nécessaire de préciser les deux solvants entre lesquels ce partage a lieu; en effet, ces grandeurs dépendent de la nature des solvants car ceux-ci dissolvent l'espèce A grâce à des interactions dont l'intensité dépend des structures chimiques des molécules de solvant et de A.

#### 3.2 - Coefficient de distribution

Soit un corps chimique A qui peut exister sous différentes espèces  $A_i$  (par exemple différentes espèces acido-basique ou formation de complexes); chacune des espèces  $A_i$  possède un coefficient de partage  $P_{A_i}$  entre la phase aqueuse et les

phase organique. Le coefficient de distribution  $D_A$  du corps A entre la phase aqueuse et la phase organique est le rapport entre la concentration de A dans la phase organique et sa concentration dans la phase aqueuse; ces concentrations sont considérées sans tenir compte de l'espèce ou des espèces sous lesquelles existe le corps A dans chacune des phases; ce qui s'écrit :

$$D_A = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \quad \text{ou plus simplement} \quad D_A = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}}$$

Comme les coefficients de partage, le coefficient de distribution dépend de la nature des solvants, mais il dépend en outre d'autres paramètres chimiques tels que le pH et la concentration en réactifs.

### 3.3 - Rendement d'extraction

Soit A un corps chimique, le rendement d'extraction  $R_A$  de A est le rapport entre la quantité de A présente en phase organique et la quantité totale de A introduite dans le système d'extraction; ce qui s'écrit :

$$R_A = \frac{V_{\text{org}} [A]_{\text{org}}}{V_{\text{org}} [A]_{\text{org}} + V_{\text{aq}} [A]_{\text{aq}}}$$

où  $V_{\text{aq}}$  et  $V_{\text{org}}$  représentent respectivement les volumes des phases aqueuse et organique et  $[A]_{\text{aq}}$  et  $[A]_{\text{org}}$  les concentrations de A sous toutes ses formes dans ces phases. Ce rendement est compris entre 0 et 1.

Lorsque l'on étudie la dés extraction du corps A, on peut définir un rendement de dés extraction par :

$$R'_A = \frac{V_{\text{aq}} [A]_{\text{aq}}}{V_{\text{org}} [A]_{\text{org}} + V_{\text{aq}} [A]_{\text{aq}}}$$

## CHAPITRE III : CINÉTIQUE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE D'UN MÉTAL

### 1- Généralités

A la conférence internationale sur l'extraction liquide - liquide de 1983, en présentant un nouvel extractant du cuivre, CALTON et al. [25] énuméraient ainsi les qualités nécessaires à un extractant industriel, qualités qui peuvent se résumer dans le sigle SCSCSCS :

- Sélectivité : la phase aqueuse de dés extraction ne doit contenir les autres métaux qu'à l'état de traces;
- Capacité : c'est l'aptitude de l'extractant à transférer le maximum de métal d'une phase à une autre en un minimum d'étages;
- Stabilité de l'extractant : elle doit être très bonne;
- Cinétique : l'équilibre doit être atteint très rapidement afin de minimiser les volumes nécessaires de phase organique;
- Séparation des phases : elle doit être très rapide;
- Compatibilité avec le procédé complet d'hydrométallurgie:
  - extraction à partir de la phase aqueuse de lixiviation afin de recycler celle-ci;
  - la phase aqueuse de dés extraction doit pouvoir s'adapter au procédé d'électrolyse du métal;
- Solubilité : l'extractant doit être très peu soluble en phase aqueuse tandis qu'il doit être possible de charger fortement la phase organique en métal sans qu'apparaissent une précipitation ou une troisième phase.

L'aspect cinétique d'un procédé d'extraction est donc un des points clés: on considère généralement que les temps d'agitation ne doivent pas excéder quelques minutes. Parfois l'influence de la cinétique d'extraction peut être beaucoup plus subtile. Elle peut par exemple, intervenir au niveau de la sélectivité de l'extraction.

Ainsi, WHEWELL [26], commentant le procédé d'extraction du cuivre par la LIX 64N, a les mots suivants : «*Vous avez deux minutes pour extraire votre cuivre, si vous le laissez cinq minutes vous avez également le fer*».. Cela montre à quel point il est nécessaire de connaître la cinétique d'extraction d'un métal, dans un système donné.

## 2- Principes généraux des cinétiques d'extraction

La cinétique d'extraction d'espèces métalliques est en général fonction à la fois de :

- la cinétique des réactions chimiques intervenant dans le système,
- la vitesse de diffusion des espèces présentes dans les deux phases.

En effet, il y a rupture et formation de liaisons chimiques au cours de l'extraction. Il s'ensuit qu'une ou plusieurs étapes chimiques du mécanisme global de la réaction peuvent être suffisamment lentes pour limiter la vitesse d'extraction. Cette ou ces étapes peuvent avoir lieu en phase aqueuse ou en phase organique (réaction homogène) ou à l'interface liquide-liquide (réaction hétérogène ou interfaciale) [27].

D'autre part, puisque les espèces chimiques sont transférées d'une phase dans l'autre, le transport des espèces du sein des deux phases vers l'interface et vice-versa peut également limiter la vitesse d'extraction. Le sein des deux phases étant bien agité dans les différents appareils d'extraction, ces processus de diffusion sont généralement limités à une zone localisée près de l'interface. L'interface peut alors être considérée comme une zone tridimensionnelle où deux phases stationnaires, une du côté aqueux et une du côté organique sont en contact (figure III.1). L'épaisseur de ces deux couches stationnaires, appelées aussi films de diffusion, est bien sûr fonction des conditions hydrodynamiques du système. Lorsque cette épaisseur est négligeable, la diffusion n'intervient plus dans la cinétique d'extraction.

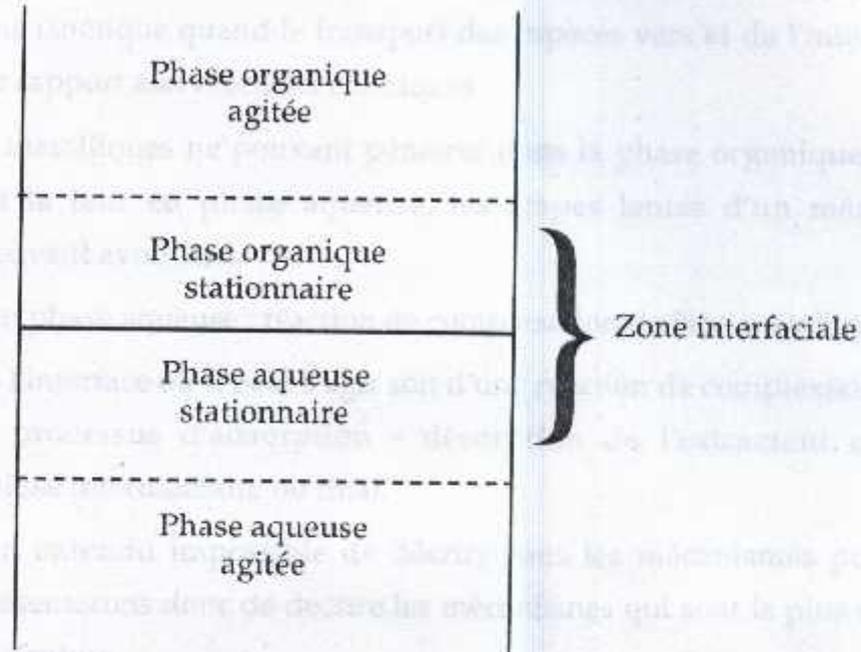


Figure (III.1) : Représentation schématique de la zone interfaciale.

Finalement il peut exister trois grandes situations :

- les réactions chimiques sont rapides et c'est uniquement la diffusion qui limite : on est alors en régime de diffusion;
- quand la diffusion est instantanée par rapport aux réactions chimiques, le système est en régime cinétique;
- il existe enfin une situation plus complexe dans laquelle les vitesses de diffusion et des réactions chimiques sont du même ordre : c'est le régime mixte.

La nature du régime observé dépend le plus souvent de la méthode d'étude employée.

### 3- Cas d'un régime cinétique

Comme précédemment mentionné, l'extraction d'espèces métalliques a lieu dans un régime cinétique quand le transport des espèces vers et de l'interface est très rapide par rapport aux réactions chimiques.

Les ions métalliques ne pouvant pénétrer dans la phase organique sous la forme qui est la leur en phase aqueuse, les étapes lentes d'un mécanisme d'extraction peuvent avoir lieu :

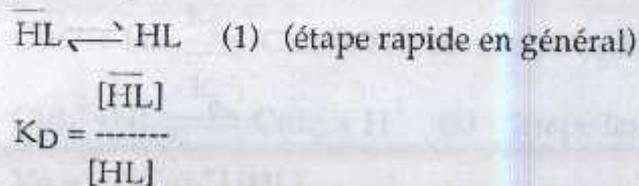
- soit en phase aqueuse : réaction de complexation de l'ion métallique;
- soit à l'interface où il peut s'agir soit d'une réaction de complexation, soit d'un processus d'adsorption - désorption de l'extractant ou d'un complexe intermédiaire ou final.

Il est bien entendu impossible de décrire tous les mécanismes possibles. Nous nous contenterons donc de décrire les mécanismes qui sont le plus souvent cités dans la littérature.

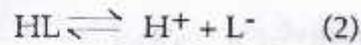
Par souci de simplicité, seule sera écrite l'équation de vitesse au temps initial, c'est-à-dire lorsque l'effet de la réaction inverse est négligeable. Les "K" désignent des constantes d'équilibre et les "k" des constantes de vitesse. Enfin,  $V_0$  désigne la vitesse d'une réaction exprimée en  $\text{mol. l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  tandis que  $N_0$  est la vitesse d'extraction par unité de surface ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). La barre sur les symboles représente les espèces en phase organique tandis que l'indice ad indique les espèces adsorbées à l'interface.

#### 3.1- Etape lente en phase aqueuse

C'est le cas de la plupart des systèmes impliquant un extractant relativement soluble en phase aqueuse et peu tensioactif. L'extractant se partage entre la phase organique et la phase aqueuse :



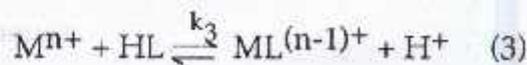
Il existe un équilibre de dissociation de l'extractant en phase aqueuse :



$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}$$

Trois exemples d'étape lente en phase aqueuse sont cités ici :

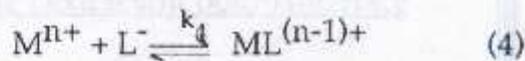
### 3.1.1 -Formation du complexe 1:1 par réaction avec l'extractant non dissocié



$$V_o = k_3 [M^{n+}][HL]$$

$$= \frac{k_3}{K_D} [M^{n+}][HL] \quad \text{d'après l'équilibre (1)}$$

### 3-1-2 -Formation du complexe 1:1 par réaction avec l'extractant dissocié

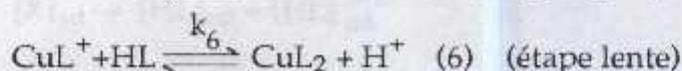
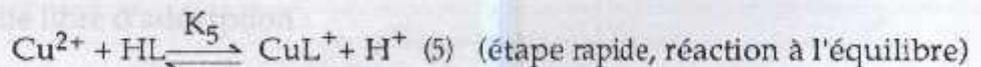


$$V_o = \frac{k_4 K_a}{K_D} \frac{[M^{n+}][HL]}{[H^+]} \quad \text{d'après les équilibres (1) et (2)}$$

Ce mécanisme a été proposé pour l'extraction des différents cations métalliques par la dithizone [28], pour l'extraction du cuivre par la LIX 65N [29] et par la benzoyl acétone [30], pour l'extraction du Vanadium (IV) par le D<sub>2</sub>EHPA [31].

### 3-1-3 -Formation du complexe 1:2

Ce mécanisme a été proposé pour l'extraction du cuivre par la LIX 65 N [29].



$$V_o = k_6 [CuL^+][HL]$$

et d'après les équilibres (1), (2) et (5) :

$$V_o = \frac{k_6 K_5}{K_D^2} \frac{[Cu^{2+}][\overline{HL}]^2}{[H^+]}$$

Il résulte de la loi de conservation de la matière que le nombre de moles de métal transféré en phase organique est égal au produit de  $V_o$  par le volume de la phase aqueuse dans les trois cas précédents. Ainsi, dans le cas où l'étape limitante a lieu en phase aqueuse, le nombre de moles de métal transféré en phase organique est indépendant de la surface de l'interface et proportionnel au volume de la phase aqueuse.

Peu d'auteurs proposent actuellement un mécanisme d'extraction avec une étape lente en phase aqueuse en raison de la très faible solubilité en phase aqueuse des extractants commerciaux.

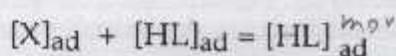
### 3. 2- Etape lente interfaciale

#### 3.2.1 - Affinité de l'extractant pour l'interface

En règle générale, les extractants sont caractérisés par une nature à la fois hydrophile et hydrophobe. La nature hydrophile est due au groupement fonctionnel polaire qui réagit avec l'ion métallique tandis que la nature hydrophobe est due à la chaîne hydrocarbonée qui assure à l'extractant une bonne solubilité en phase organique et une très faible solubilité en phase aqueuse. Les molécules d'extractant ont donc des propriétés tensioactives. Il existe un équilibre d'adsorption entre le sein de la phase organique et l'interface (figure III.2) [32]. Il peut être traité sous une forme analogue à l'équation de Langmuir :



où  $X_{ad}$  est un site libre d'adsorption :



$[HL]_{ad}^{max}$  est la concentration interfaciale lorsque l'interface est saturée par une monocouche d'extractant. La constante de l'équilibre (1) s'écrit :

$$K_{ad} = \frac{[HL]_{ad}}{[\overline{HL}] ([HL]_{ad}^{max} - [HL]_{ad})}$$

ce qui peut se réécrire :

$$[HL]_{ad} = \frac{K_{ad} [\overline{HL}]}{1 + K_{ad} [\overline{HL}]} [HL]_{ad}^{max}$$

On peut distinguer deux régions limites d'adsorption :

- l'une définie comme idéale et où  $K_{ad} [HL] \ll 1$  c'est à dire que :

$$[HL]_{ad} = K_{ad} [HL]_{ad}^{max} \cdot [\overline{HL}]$$

- l'autre correspondant à la saturation complète de l'interface :

$$[HL]_{ad} = [HL]_{ad}^{max}$$

Cette concentration interfaciale peut être déduite de mesures de tensions interfaciales (figure III.3) grâce à l'équation de Gibbs :

$$\left( \frac{d\gamma}{d\text{Log}[\overline{HL}]} \right) = [HL]_{ad} \cdot RT$$

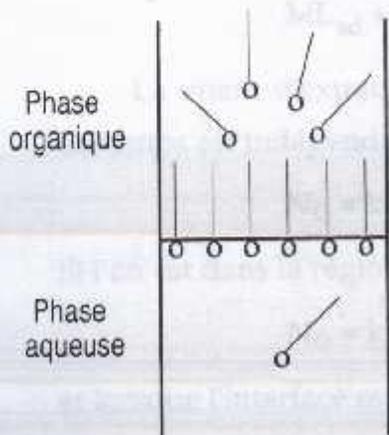


Figure (III.2) : Adsorption d'extractant à l'interface.

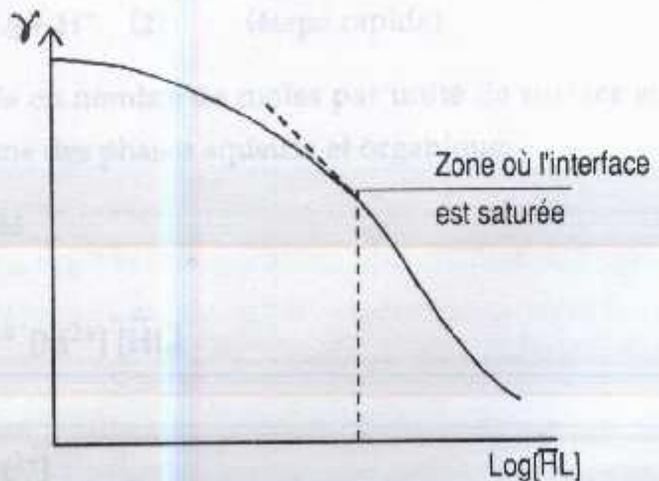


Figure (III.3) : Tension interfaciale = f(Log)[HL].

### 3.2.2. Les processus d'adsorption - désorption

S'il a été montré que le transfert de solutés organiques d'une phase aqueuse vers une phase organique peut être limité par les phénomènes d'adsorption-désorption, ceux-ci sont généralement considérés comme rapides par rapport aux réactions chimiques et donc ne limitant pas la vitesse d'extraction [33].

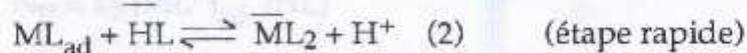
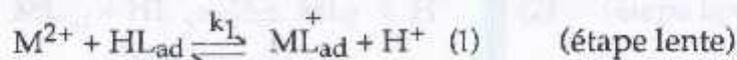
### 3.2.3. Etapas lentes mettant en jeu une ou plusieurs espèces adsorbées

L'étape lente peut être la réaction d'une espèce en solution aqueuse ou organique avec une molécule d'extractant ou un complexe intermédiaire adsorbé à l'interface.

Pour bien interpréter l'ordre de la réaction par rapport à l'extractant, il est indispensable de connaître les concentrations interfaciales qui peuvent être calculées à partir de l'équation de Gibbs. Dans la plupart des systèmes d'extraction liquide-liquide, l'interface est saturée en extractant : la concentration interfaciale d'extractant  $[HL]_{ad}$  est alors constante et peut être incorporée dans les constantes de vitesse.

#### a- Formation d'un complexe 1:1 à l'interface.

Pour un ion divalent :



La vitesse d'extraction exprimée en nombre de moles par unité de surface et de temps est indépendante du volume des phases aqueuse et organique:

$$N_0 = k_1 [M^{2+}] [HL]_{ad}$$

Si l'on est dans la région idéale :

$$N_0 = k_1 \cdot K_{ad} [HL]_{ad}^{max} [M^{2+}] [HL]$$

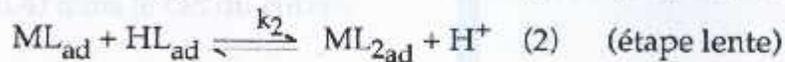
et lorsque l'interface est saturée :

$$N_0 = k_1 [HL]_{ad}^{max} [M^{2+}]$$

La réaction sera toujours d'ordre 1 par rapport au métal et d'ordre 0 par

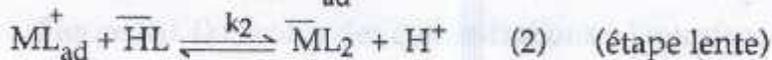
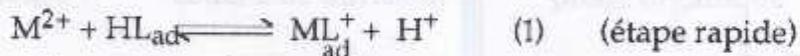
rapport à  $H^+$ . Par contre, l'ordre par rapport à l'extractant variera de 1 à 0 lorsque sa concentration augmentera, c'est-à-dire que l'on passera de la région idéale à la région de saturation [34].

b- Formation du complexe 1:2 par réaction du complexe 1:1 adsorbé avec un extractant



$$\begin{aligned} N_O &= k_2 [ML^+]_{ad} [HL]_{ad} \\ &= k_2 K_1 \frac{[M^{2+}] [HL]_{ad}}{[H^+]} \end{aligned}$$

c- Formation du complexe 1:2 par réaction du complexe 1:1 adsorbé avec un extractant en solution organique



$$\begin{aligned} N_O &= k_2 [ML^+]_{ad} [\overline{HL}] \\ &= k_2 K_1 \frac{[M^{2+}] [HL]_{ad} [\overline{HL}]}{[H^+]} \end{aligned}$$

Les mécanismes ci-dessus ne sont que les exemples les plus fréquemment cités mais il en existe bien d'autres et les résultats expérimentaux peuvent souvent être interprétés suivant plusieurs mécanismes. L'interprétation est encore plus compliquée lorsque la diffusion intervient.

#### 4- Régime mixte

Dans ce cas, il faut remplacer, dans les équations de vitesse, les concentrations en solution par les concentrations immédiatement adjacentes à l'interface et noter  $[ ]_i$ . Ces dernières ne doivent pas être confondues avec les concentrations interfaciales des espèces adsorbées. Si l'on fait l'hypothèse de l'état stationnaire, les profils des concentrations à l'interface peuvent être représentés par la figure (III.4) dans le cas du cuivre.

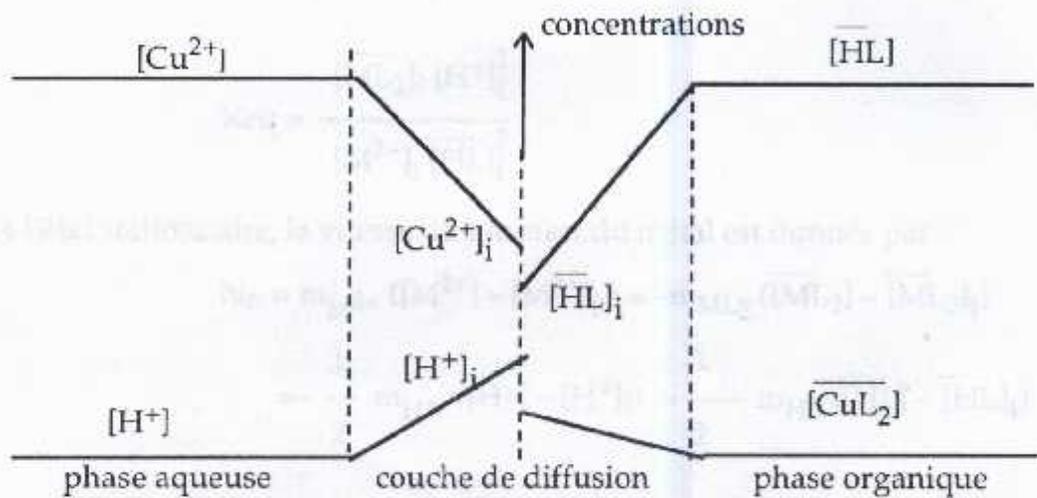


Figure (III.4) : Profils des concentrations à l'interface.

La vitesse de transfert en  $\text{mol. m}^{-2}. \text{s}^{-1}$  est donnée par :

$$\begin{aligned}
 N_O &= m_{Cu} ([Cu] - [Cu]_i) = -m_{CuL_2} ([\overline{CuL_2}] - [\overline{CuL_2}]_i) \\
 &= -\frac{1}{2} m_{H^+} ([H^+] - [H^+]_i) = \frac{1}{2} m_{HL} ([\overline{HL}] - [\overline{HL}]_i)
 \end{aligned}$$

où  $m_{Cu}$ , etc sont les coefficients de transfert de masse des différentes espèces:

$$m_{Cu} = D_{Cu} / \delta_{Cu}$$

$D$  et  $\delta$  sont respectivement le coefficient de diffusion et l'épaisseur de la couche de diffusion pour l'espèce considérée. Si ces valeurs sont connues, il est possible de recalculer les concentrations à l'interface ( $[ ]_i$ ) pour chaque valeur de  $N_O$  mesurée expérimentalement et d'en déduire la fonction  $N_O = f([Cu]_i, [H^+]_i, [\overline{HL}]_i, [\overline{CuL_2}]_i)$  et donc le mécanisme d'extraction [19,29].

## 5- Régime de diffusion

Quand les réactions chimiques sont très rapides par rapport aux transports de masse, la vitesse d'extraction est contrôlée uniquement par la diffusion.

### 5.1- Réactions à l'interface

Les espèces peuvent être considérées à l'équilibre à l'interface :



$$K_{eq} = \frac{[\overline{ML}_2]_i [H^+]_i^2}{[M^{2+}]_i [\overline{HL}]_i^2}$$

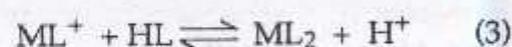
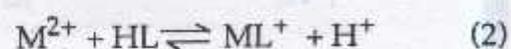
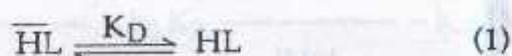
A l'état stationnaire, la vitesse de transfert du métal est donnée par :

$$N_O = m_{M^{2+}} ([M^{2+}] - [M^{2+}]_i) = -m_{ML_2} ([\overline{ML}_2] - [\overline{ML}_2]_i)$$

$$= -\frac{1}{2} m_{H^+} ([H^+] - [H^+]_i) = \frac{1}{2} m_{HL} ([\overline{HL}] - [\overline{HL}]_i)$$

### 5.2- Réaction en phase aqueuse dans une zone proche de l'interface

Dans ce cas, la réaction aurait lieu en phase aqueuse dans une zone très proche de l'interface et à l'intérieur de la couche de diffusion. Elle fait intervenir des molécules d'extractant solubilisées en phase aqueuse :



La vitesse de la réaction (2) est grande devant celle de la réaction (3) qui est elle-même rapide devant la diffusion de HL en phase aqueuse de telle sorte que les réactions chimiques (2) et (3) ont lieu à l'intérieur de la couche de diffusion comme l'indique la figure (III.5). La concentration de l'extractant en phase aqueuse est nulle à une distance  $\delta_R$  inférieure à l'épaisseur de la couche de diffusion.

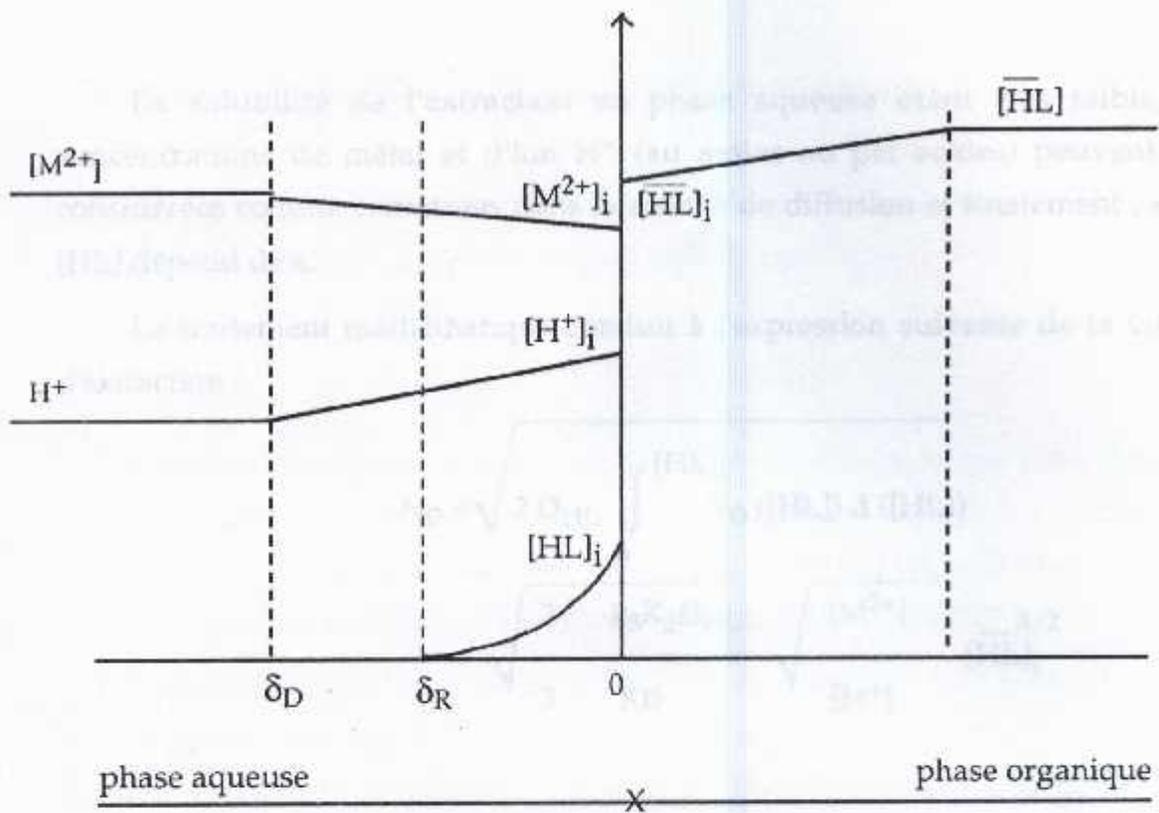


Figure (III.5) : Réaction dans une zone proche de l'interface.

$\delta_D$  : épaisseur de la couche de diffusion;

$\delta_R$  : épaisseur de la zone de réaction;

L'équation de vitesse de la réaction chimique à une distance x de l'interface s'écrit :

$$V_O(x) = \frac{d([M^{2+}])}{dt} = k_3 K_2 \frac{[M^{2+}] [HL]^2}{[H^+]} - k_{-3} [ML_2] [H^+]$$

A l'instant initial, on peut négliger le second terme

$$V_O(x) = k_3 K_2 \frac{[M^{2+}] [HL]^2}{[H^+]}$$

La solubilité de l'extractant en phase aqueuse étant très faible, les concentrations de métal et d'ion  $H^+$  (au moins au pH acides) peuvent être considérées comme constantes dans la couche de diffusion et finalement, seule  $[HL]$  dépend de  $x$ .

Le traitement mathématique conduit à l'expression suivante de la vitesse d'extraction :

$$N_0 = \sqrt{2 D_{HL} \int_0^{[HL]_i} V_0 ([HL]) d ([HL])}$$
$$= \sqrt{\frac{2}{3} \frac{k_3 K_2 D_{HL}}{K_D} \sqrt{\frac{[M^{2+}]}{[H^+]}} [HL]_i^{3/2}}$$

Bien que fortement limitée par la diffusion, la vitesse de réaction ne dépend pas de la vitesse d'agitation tant que  $\delta_R \ll \delta_D$ . D'autres part, bien que la réaction ait lieu en phase aqueuse, la vitesse d'extraction est indépendante du volume de cette phase [14, 35].

### 3.2 Méthode de la pulvérisation

Cette méthode consiste à faire mouler des gouttes de phase organique dans des cylindres de phase aqueuse de hauteur variable ou de laisser descendre des gouttes de phase aqueuse dans des colonnes de phase organique [14]. Bien que la technique permet de contrôler la surface de l'interface, elle comporte certains désavantages :

- la hauteur de mise en contact
- la diffusion - le plus d'importance - dépend de la vitesse de la réaction chimique
- il est généralement difficile de quantifier et de contrôler le régime hydrodynamique

## 6- Méthodes expérimentales d'étude des cinétiques d'extraction

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier les cinétiques d'extraction. Les méthodes principales sont :

### 6.1- Les cellules à forte dispersion

Les deux phases sont agitées énergiquement de telle façon que l'une d'elle est dispersée dans l'autre. Ces cellules ont été largement utilisées. On citera en particulier l'appareil Akufve qui permet de faire varier la composition du mélange et de prélever et centrifuger automatiquement des échantillons [27].

C'est dans ce type de cellule que les réactions chimiques sont limitantes dans le plus grand domaine de concentrations des espèces en solution. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'il est à peu près impossible de contrôler la surface de l'interface. Cela a pour conséquence de laisser planer un doute sur le lieu de l'étape limitante: l'interface ou le sein de l'une des deux phases. D'autre part, les molécules tensio-actives augmentent la surface de l'interface, en diminuant la tension interfaciale. Ainsi, l'effet de ces molécules sur la cinétique d'extraction est à la fois d'origine physique et chimique dans ces cellules à forte dispersion [36].

### 6.2- Méthode de la goutte unique

Cette méthode consiste à faire monter des gouttes de phase organique dans des colonnes de phase aqueuse de hauteurs variées ou de laisser descendre des gouttes de phase aqueuse dans des colonnes de phase organique [37]. Bien que la technique permet de contrôler la surface de l'interface, elle comporte certains désavantages :

- lourdeurs de mise en œuvres;
- la diffusion a le plus d'importance vis-à-vis de la vitesse de la réaction chimique;
- il est généralement difficile de quantifier et de modifier le régime hydrodynamique.

### 6.3- Cellule à aire d'interface constante

Ce type de cellule qui a été largement utilisé est connu sous le nom de: cellule de LEWIS. Les phases aqueuse et organique sont agitées indépendamment de telle façon que l'interface ne soit pas perturbée et reste plane.

L'influence de la diffusion peut être étudiée en faisant varier la vitesse d'agitation . Dans le cas d'un régime mixte ou de diffusion, les résultats peuvent être exploités après avoir déterminé l'épaisseur du film de diffusion [35, 36].

### **7- Amélioration de la cinétique d'extraction par la présence d'une microémulsion**

La cinétique d'extraction est souvent améliorée en ajoutant un additif à un système d'extraction. Dans ce cas, l'additif peut être considéré comme un catalyseur, en ce sens qu'il n'entre pas dans la formule du complexe extrait et qu'il n'est donc pas consommé au cours de la réaction. Dans le cas où l'additif est très tensio-actif, la catalyse de transfert de phase résulte d'une catalyse micellaire qui se manifeste par la présence des micelles inverses en phase organique (microémulsion) [38, 39, 40].

La microémulsion jouant le rôle de phase organique dans les systèmes d'extraction liquide-liquide se forme en présence d'un tensioactif par abaissement de la tension interfaciale entre la phase organique et la phase aqueuse. Il en résulte une augmentation de la surface de l'interface phase aqueuse -phase organique. Cette augmentation de surface peut expliquer l'accélération de la cinétique d'extraction.

En effet, il a été montré que la présence de gouttelettes d'eau dans la phase organique des systèmes extractants du gallium [23, 24] ou du nickel [13, 22], a pour effet d'accélérer considérablement la cinétique d'extraction. Selon FOURRE et BAUER [23, 24] les gouttelettes d'eau pourraient jouer le rôle de relais entre la phase aqueuse et la phase organique, qui n'est autre qu'une microémulsion eau dans huile.

## CHAPITRE IV : LES MICROEMULSIONS

### 1- Définition

L'eau et les hydrocarbures que nous appellerons désormais "huile", sont des liquides non miscibles. Mélangés énergiquement, ils forment une émulsion ayant un aspect laiteux et qui décante lorsque l'agitation cesse [41, 42]. Lorsque des quantités convenables d'un tensioactif et d'une molécule organique polaire (généralement un alcool) sont ajoutées, la dispersion eau dans l'huile peut devenir homogène, transparente et thermodynamiquement stable: c'est une microémulsion [43, 44].

Une controverse est née sur la dénomination à donner à un tel système. SCHULMAN, le premier à les avoir étudiés [45], les a appelés "microémulsions" à partir de 1959, mais d'autres auteurs lui contestent cette dénomination et préfèrent utiliser les termes de "micelles gonflées" [46] ou d'"émulsion micellaire" [47]; le terme de microémulsion s'est finalement imposé [46, 48].

Une microémulsion comprend en général les quatre constituants suivants [49, 50, 51]:

- une phase aqueuse, aussi appelée eau, qui peut contenir en solution un acide, une base ou un sel (notée  $\Phi_{aq}$ );
- une phase organique, aussi appelée huile, constituée par un solvant organique non miscible avec la phase aqueuse, ou par un mélange de tels solvants (notée  $\Phi_{org}$ );
- un tensioactif ou un mélange de tensioactif (noté TA);
- un cotensioactif constitué généralement par un alcool ou un mélange d'alcools (noté coTA).

La présence d'un cotensioactif dans le système permet l'obtention de très faibles valeurs de la tension interfaciale et de rendre le film entre les domaines moins rigide, ce qui permet d'avoir des domaines de solubilisation mutuelle de la phase aqueuse et de la phase organique nettement plus importants qu'en l'absence de cotensioactif, conduisant ainsi à la formation spontanée de la microémulsion [43, 45].

## 2- Origine et propriétés des microémulsions

La formation des microémulsions était due à l'apparition d'une tension interfaciale négative [52]. Plus récemment, cette théorie est considérée comme une "hyper-simplification" [53, 54] et le concept de tension interfaciale négative est fortement contesté. RUCKENSTEIN [55] a suggéré que l'on considère la variation totale de l'énergie libre du système comme étant la somme des variations de l'énergie libre de formation de l'interface, de l'énergie d'interaction entre les gouttelettes, de l'effet de l'entropie de dispersion ainsi que de l'effet de dilution. Quand la variation négative de l'énergie libre due à l'effet de dilution et à l'entropie de dispersion compense la très faible valeur positive de la tension interfaciale, une microémulsion se forme.

L'échange très rapide des molécules d'alcool entre l'interface des gouttelettes et l'huile contribuerait également à la stabilité des microémulsions [56].

La stabilité thermodynamique est donc l'une des propriétés principales des microémulsions. Une autre propriété fondamentale est leur translucidité. Elle s'exprime du fait que dans le cas d'une microémulsion, un des deux liquides (eau ou huile) est finement dispersé dans l'autre sous forme de microgouttelettes de dimensions inférieures au quart de la longueur d'onde de la lumière ( $< 1500 \text{ \AA}$ ) [44]. Cette limpidité est un critère simple permettant de distinguer les microémulsions d'autres émulsions laiteuses, stables pendant des périodes assez longues [57].

## 3- Comportement de phases

Tout système comportant une phase aqueuse, une phase organique, un tensioactif et un alcool, ne constitue pas forcément une microémulsion; il faut en plus :

- que le mélange de tensioactif et d'alcool soit capable d'abaisser suffisamment la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique pour que la microémulsion se forme.

- que les quantités de tensioactif et d'alcool présentes soient suffisantes pour former la quantité nécessaire de film séparant les domaines de phase aqueuse et de phase organique.

Si la première de ces deux conditions est remplie sans que la seconde le soit, la microémulsion qui se forme est en équilibre avec un excès de phase aqueuse ou avec un excès de phase organique. Les différents systèmes macroscopiques ainsi obtenus ont été décrits par WINSOR de la façon suivante et sont représentés schématiquement sur la figure (IV.1) [43, 42].

Le système de type I ou Winsor I (noté WI) est constitué d'une microémulsion en équilibre avec un excès de phase organique.

Le système de type II ou Winsor II (noté WII) est constitué d'une microémulsion en équilibre avec un excès de phase aqueuse.

Le système de type III ou Winsor III (noté WIII) est un système triphasique, il comprend une microémulsion en équilibre avec un excès de phase aqueuse et un excès de phase organique.

Le système de type IV ou Winsor IV (noté WIV) correspond à un système monophasique ne comprenant que la microémulsion.

Un tel système ne peut pas être représenté tel quel sur un diagramme plan puisqu'il contient au moins quatre constituants, il est possible de le représenter sur un diagramme pseudo-ternaire en fixant le rapport (exprimé en masse ou nombre de moles) entre le tensioactif et le cotensioactif et en considérant le mélange tensioactif et alcool comme un seul composant.

La forme théorique des diagrammes pseudo-ternaires [58] est représentée sur la figure (IV.2). Ces diagrammes peuvent être de trois types dont chacun correspond à un ou plusieurs types de système de Winsor.

Plusieurs paramètres influencent la forme des diagrammes et peuvent donc favoriser l'un ou l'autre des trois équilibres. L'affinité relative du tensioactif pour l'huile et pour la phase aqueuse est un facteur prépondérant. Si le tensioactif est très hydrophile, la formation d'un système Winsor I sera favorisée, s'il est très lipophile, c'est la formation d'un système Winsor II qui sera favorisée. Un système Winsor III pourra être observé lorsque l'affinité du tensioactif pour l'eau

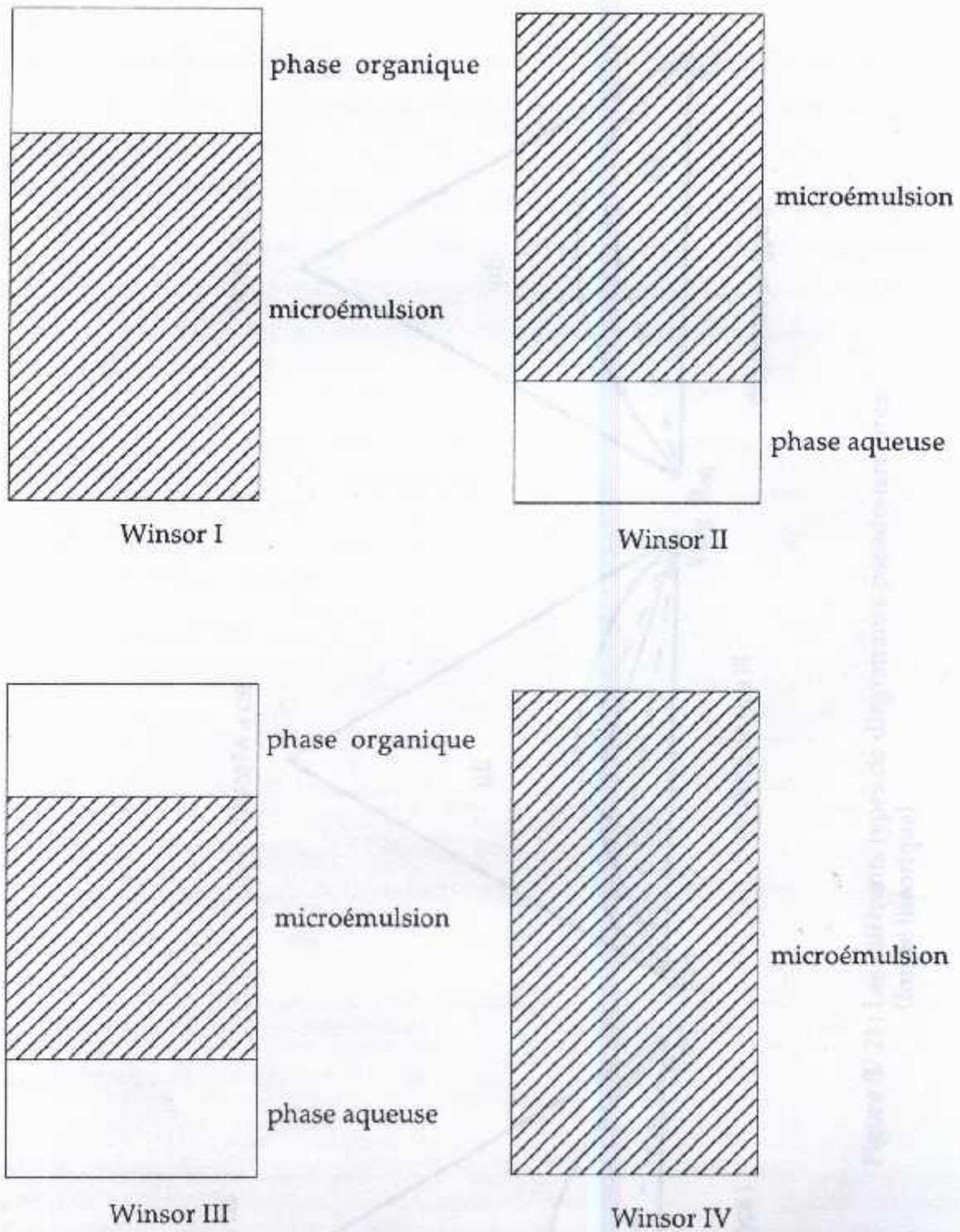


Figure (IV.1) : Les différents systèmes de Winsor.

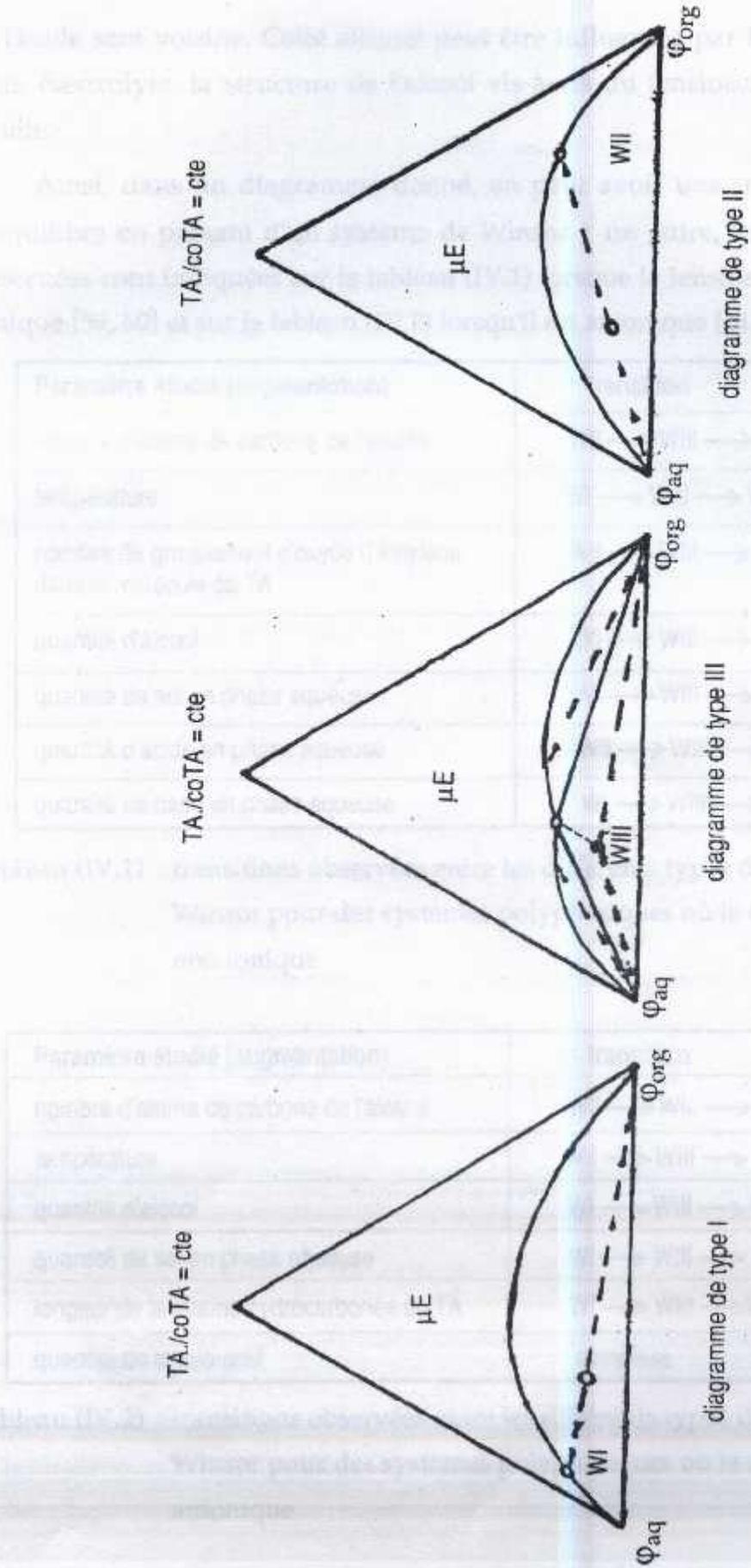


Figure (N.2) : Les différents types de diagrammes pseudo-ternaires (forme théorique).

et l'huile sera voisine. Cette affinité peut être influencée par le pH, la présence d'un électrolyte, la structure de l'alcool vis-à-vis du tensioactif et la nature de l'huile.

Ainsi, dans un diagramme donné, on peut avoir une transition des états d'équilibre en passant d'un système de Winsor à un autre, les transitions ainsi observées sont indiquées sur le tableau (IV.1) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique [59, 60] et sur le tableau (IV.2) lorsqu'il est anionique [61, 62].

Paramètre étudié (augmentation)	transition
nombre d'atome de carbone de l'alcane	WII → WIII → WI
température	WI → WIII → WII
nombre de groupement d'oxyde d'éthylène dans la molécule de TA	WII → WIII → WI
quantité d'alcool	WI → WIII → WII
quantité de sel en phase aqueuse	WI → WIII → WII
quantité d'acide en phase aqueuse	WII → WIII → WI
quantité de base en phase aqueuse	WI → WIII → WII

Tableau (IV.1) : transitions observées entre les différents types de système de Winsor pour des systèmes polyphasiques où le tensioactif est non ionique.

Paramètre étudié (augmentation)	transition
nombre d'atome de carbone de l'alcane	WII → WI <sub>i</sub> → WI
température	WII → WIII → WI
quantité d'alcool	WI → WIII → WII
quantité de sel en phase aqueuse	WI → WIII → WII
longueur de la chaîne hydrocarbonée du TA	WI → WIII → WII
quantité de tensio-actif	complexe

Tableau (IV.2) : transitions observées entre les différents types de système de Winsor pour des systèmes polyphasiques où le tensioactif est anionique.

#### 4- Structure des microémulsions

Une microémulsion riche en huile est dite eau dans huile (E/H) ou micelles inverses. Dans ce cas; l'huile est la phase continue et l'eau la phase dispersée. La microémulsion est une dispersion dans l'huile de gouttelettes d'eau plus ou moins sphériques, entourées d'un film de molécules de tensio-actif et d'alcool. Ces molécules sont orientées de telle sorte que leurs parties hydrophiles baignent dans la phase aqueuse tandis que leurs parties hydrophobes s'étalent dans l'huile (figure IV.3-a) [50, 63].

Une microémulsion riche en eau, dite huile dans eau (H/E) ou micelles directes, est constituée de gouttelettes d'huile entourées du film des molécules amphiphiles et baignant dans la phase aqueuse (figure IV.3-b) [50, 62].

Lorsque les proportions d'eau et d'huile sont voisines, la microémulsion est représentée comme une structure lamellaire bicontinue où des couches d'eau et d'huile sont séparées par un film constitué de tensioactif et d'alcool (figure IV. 3-c) [64].

Les gouttelettes peuvent avoir différentes formes et tailles selon la nature des constituants et de leurs proportions, ainsi, elles peuvent évoluer vers des formes ellipsoïdales ou cylindriques [65].

De nombreuses méthodes physiques sont utilisées pour étudier la structure des microémulsions. Le but de ces études est de connaître la forme et la taille des domaines microscopiques, ainsi que la composition des coquilles séparant ces domaines.

Une méthode très utilisée pour l'étude de la structure des microémulsions est probablement la technique de diffusion, y compris, diffusion de la lumière [66], diffusion de neutrons aux petits angles [43], diffusion RAMAN [67] et diffusion de rayons X [68].

Certaines autres études structurales des microémulsions comprennent la sédimentation et l'ultracentrifugation [23, 24], la microscopie électronique [57], l'annihilation du positron [13], la fluorescence [49], la résonance magnétique

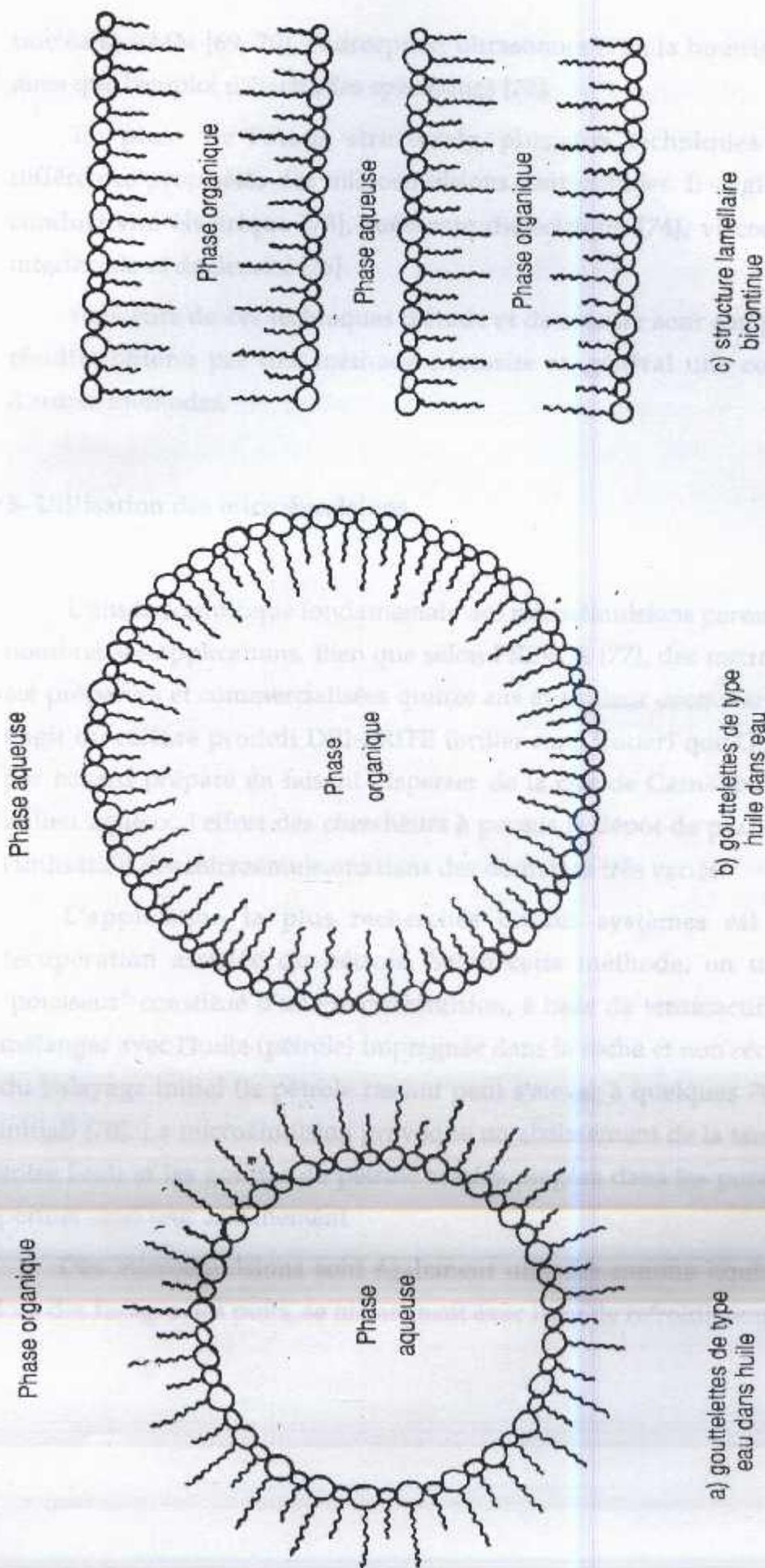


Figure (N.3) : Exemples de structures microscopiques des microémulsions.

: représentation schématique de la molécule de tensioactif

: représentation schématique de la molécule d'alcool

nucléaire RMN [69, 70], l'adsorption ultrasonore [71], la biréfringence électrique ainsi que l'emploi d'électrodes spécifiques [72].

En plus de l'étude structurale, plusieurs techniques de mesure des différentes propriétés des microémulsions sont utilisées. Il s'agit des mesures de conductivité électrique [73], constante diélectrique [74], viscosité [75], tension interfaciale et de densité [76].

Plusieurs de ces techniques d'étude et de mesure sont complémentaires. Un résultat obtenu par une méthode nécessite en général une comparaison avec d'autres méthodes.

## 5- Utilisation des microémulsions

L'étude scientifique fondamentale des microémulsions permet d'envisager de nombreuses applications. Bien que selon PRINCE [77], des microémulsions aient été préparées et commercialisées quinze ans avant leur découverte scientifique, il s'agit du célèbre produit DRI-BRITE (briller sans frotter) que G. RODAWALD a par hasard préparé en faisant disperser de la cire de Carnauba (huile) dans un milieu aqueux, l'effort des chercheurs a permis le dépôt de plusieurs brevets sur l'utilisation des microémulsions dans des domaines très variés.

L'application la plus recherchée de ces systèmes est sans doute la récupération assistée du pétrole. Selon cette méthode, on utilise un fluide "pousseur" constitué d'une microémulsion, à base de tensioactifs, capable de se mélanger avec l'huile (pétrole) impregnée dans la roche et non récupérée par l'eau du balayage initial (le pétrole restant peut s'élever à quelques 70% du gisement initial) [78]. La microémulsion provoque un abaissement de la tension interfaciale entre l'eau et les gouttes de pétrole restées piégées dans les pores de la roche et permet ainsi leur arrachement.

Des microémulsions sont également utilisées comme liquide de graissage lors des forages des puits, se mélangeant avec l'eau de refroidissement [49].

Une autre application dans ce domaine est l'emploi des microémulsions de type eau dans huile comme combustible des moteurs à explosion ou diesel [49]. La présence d'eau et d'alcool permet un abaissement de la température de combustion en augmentant le taux de compression (meilleur rendement) et réduisant l'émission des gaz polluants (NOx). L'économie en carburant atteint les 25%.

La polymérisation en milieu microémulsion est également appliquée pour couvrir différents matériaux avec des fines couches de résines (revêtement d'acier de l'industrie automobile) [79].

Dans le domaine biomédical, outre l'intérêt que pourraient présenter les microémulsions de fluorocarbones comme substituants temporaires du sang, on note d'autres applications liées à la solubilisation d'un médicament ou à son "ciblage" vers un organe précis [80].

Des microémulsions ont été utilisées dans le secteur de la cosmétologie ainsi que pour le nettoyage des textiles [81].

Les microémulsions ont également d'importantes applications en tant que milieu réactionnel [82]. Elles permettent par exemple des réactions entre solutés polaires et apolaires, ou des réactions dont la stéréochimie est favorisée par leur structures.

D'autres applications des microémulsions concernent la production d'énergie chimique par clivage de l'eau [83] et l'extraction liquide - liquide [22, 23, 24, 38, 58, 84, 85].

En conclusion, il est clair que les microémulsions ont eu un développement rapide depuis leur découverte. Aujourd'hui, les microémulsions offrent encore des défis intéressants pour les chercheurs. De nombreuses nouvelles applications vont probablement apparaître dans un avenir proche.

## CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EXTRACTION DE L'URANIUM PAR MICROEMULSION

### 1-Introduction

Dans le but d'améliorer la cinétique de l'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique de Annaba, nous nous sommes proposés de remplacer la phase organique classique d'extraction par une microémulsion.

La chimie d'extraction par microémulsion est similaire à celle employée dans les systèmes d'extraction par solvant. Pour la récupération de l'uranium par microémulsion à partir de l'acide phosphorique de Annaba, le procédé utilisé dans la présente étude est celui au D<sub>2</sub>EHPA-TOPO dont le principe est schématisé sur la figure (V.1).

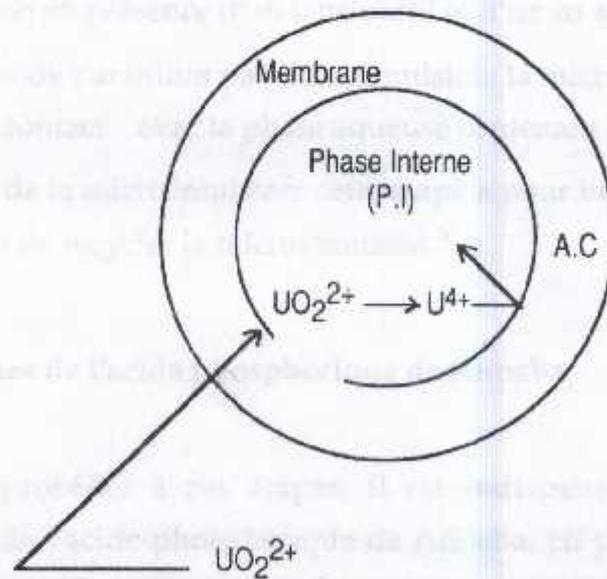


Figure (V.1) : Principe de l'extraction de l'uranium par microémulsion.

Dans ce procédé, l'uranium présent dans la charge doit être oxydé à l'état U (VI) avant l'étape d'extraction. L'ion uranyl U (VI) est complexé par un agent complexant (A.C) qui est un mélange d'acide di-2 éthyhexyl phosphorique (D<sub>2</sub>EHPA) et d'oxyde de tri-octylphosphine (TOPO), préalablement dissout dans la membrane. Le complexe résultant, soluble dans la membrane, est transporté de la charge aqueuse jusqu'à la phase interne (P.I). Un réducteur, initialement présent dans la phase interne, réduit U(VI) en U(IV) et provoque ainsi la dissociation du complexe uranyl. L'ion uraneux U(IV) se trouve donc piégé et concentré dans la phase interne.

L'objectif de cette étude est de comprendre le rôle des microémulsions dans l'amélioration de la cinétique d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique de Annaba.

Le travail expérimental consiste en trois étapes principales :

- i) formulation de la microémulsion: dans cette étape la phase organique (extractant plus diluant) est mise en contact avec la phase aqueuse de dispersion en présence d'un tensioactif et d'un co tensioactif;
- ii) extraction de l'uranium par microémulsion: la microémulsion formulée est mise en contact avec la phase aqueuse contenant le métal à extraire;
- iii) cassage de la microémulsion: cette étape a pour but de récupérer le métal extrait et de recycler la microémulsion.

## 2- Caractéristiques de l'acide phosphorique de Annaba

Avant de procéder à ces étapes, il est indispensable de connaître les caractéristiques de l'acide phosphorique de Annaba, en particulier sa teneur en uranium.

L'acide phosphorique de Annaba est obtenu par attaque sulfurique des phosphates naturels provenant de Djebel Onk. La réaction d'attaque est la suivante :



La solution d'acide phosphorique est séparée du gypse par filtration. Ce dernier se trouve sous forme de cristaux dans la bouillie résultante de l'attaque. L'acide phosphorique obtenu contient des impuretés minérales et organiques provenant des phosphates. Il importe donc de purifier l'acide afin d'avoir des engrais de meilleure qualité. Cet acide possède les caractéristiques suivantes :

- couleur : verte
- densité : 1,27
- teneur en  $P_2O_5$  : 30% (5,3 M  $H_3PO_4$ )
- pH : 0,40

La composition typique de l'acide phosphorique de Annaba est indiquée sur le tableau (V.1) :

Substance	Teneur dans l'acide
$P_2O_5$	28,29 %
$Al_2O_3$	5,49 g/l
$Fe_2O_3$	4,21 g/l
$SO_4^{2-}$	10,41 g/l
$SiO_2$	3,04 g/l
$MgO$	1,38 g/l
$F^-$	2,68 g/l
$U_3O_8$	110 ppm
$Ln_2O_3$	300 ppm
Matières organiques	25,15 g/l

Tableau (V.1) : Composition de l'acide phosphorique de Annaba [85].

### 3- Dosage de l'uranium

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dosage de l'uranium, la plupart d'entre elles nécessitent une séparation par échange ionique ou par extraction au solvant. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- les méthodes spectrophotométriques comprenant la colorimétrie du complexe U (IV) - Arsénazo III [87] et la colorimétrie du complexe U (VI)-Arsénazo I [88].
- la spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence [89].

La méthode suivie au cours de ce travail est la colorimétrie du complexe U (VI)-Arsénazo I grâce à sa sensibilité, sa précision, sa simplicité et sa reproductibilité.

### 3.1- Dosage colorimétrique du complexe U(VI) - Arsénazo I

#### 3.1.1- Présentation de la méthode

L'uranium en solution est oxydé à l'état hexavalent (VI) pour former un complexe stable et coloré avec l'arsénazo I dans un milieu neutre (pH = 7-8) dont le maximum d'absorption se situe à une longueur d'onde de 595 nm.

Afin d'éliminer les interférences de certaines espèces, l'uranium est transformé par le sulfate de sodium en espèces anionique ( $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  et  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ ) qui seront fixées sur une résine échangeuse d'anions sous forme de sulfate.

#### 3.1.2- Mode opératoire

Le mode opératoire comprend les étapes suivantes :

- A 5 ml d'acide phosphorique on ajoute quelques gouttes de chlorate de potassium à 0,01 M et on chauffe la solution à 75°C pendant quelques minutes pour oxyder l'uranium (IV) en uranium (VI).
- 20 ml d'une solution de sulfate de sodium 1 M sont ajoutés et on chauffe jusqu'à ébullition pendant deux minutes; la solution est ensuite filtrée et le précipité de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  est lavée avec une petite quantité de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- On ajoute 0,2 g d'acide ascorbique pour réduire le Fer (III) dans la solution. Le pH de la solution doit être ajusté à 1 - 1,5 en utilisant NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- On fait passer la solution obtenue à travers une colonne contenant une résine échangeuse d'ions sous forme de sulfates, à un débit d'environ 2 ml/mn. La résine utilisée est sous forme de chlorates (IRA -420). Pour la rendre sous forme de sulfates, on fait passer à travers elle, une solution d'acide sulfurique de pH: 1 - 1,5.
- On lave la résine avec l'eau distillée jusqu'à la disparition des ions sulfates et phosphates, ensuite on effectue une élution de la résine avec 80 ml d'acide chlorhydrique 1N.
- On ajoute à l'éluat, 2 ml d'acide tartrique 0,1 M pour masquer le molybdène et 2 ml d'EDTA 0,1 M pour masquer le fer.
- On ajoute 4 ml d'une solution 0,01 M d'arsénazo I ensuite, on ajuste le pH à 7-8 et on complète avec l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

La densité optique est mesurée par un spectrophotomètre à 595 nm par rapport à un blanc contenant les mêmes réactifs et elle est comparée avec la courbe d'étalonnage dans la gamme 0-10 ppm comme montrée dans la figure (V.2).

L'application de cette méthode d'analyse sur l'acide phosphorique de Annaba a montré que la teneur en uranium dans l'acide phosphorique à 30 % en  $P_2O_5$  est d'environ 96 ppm.



Figure (V.2) Courbe d'étalonnage de l'uranium (U)

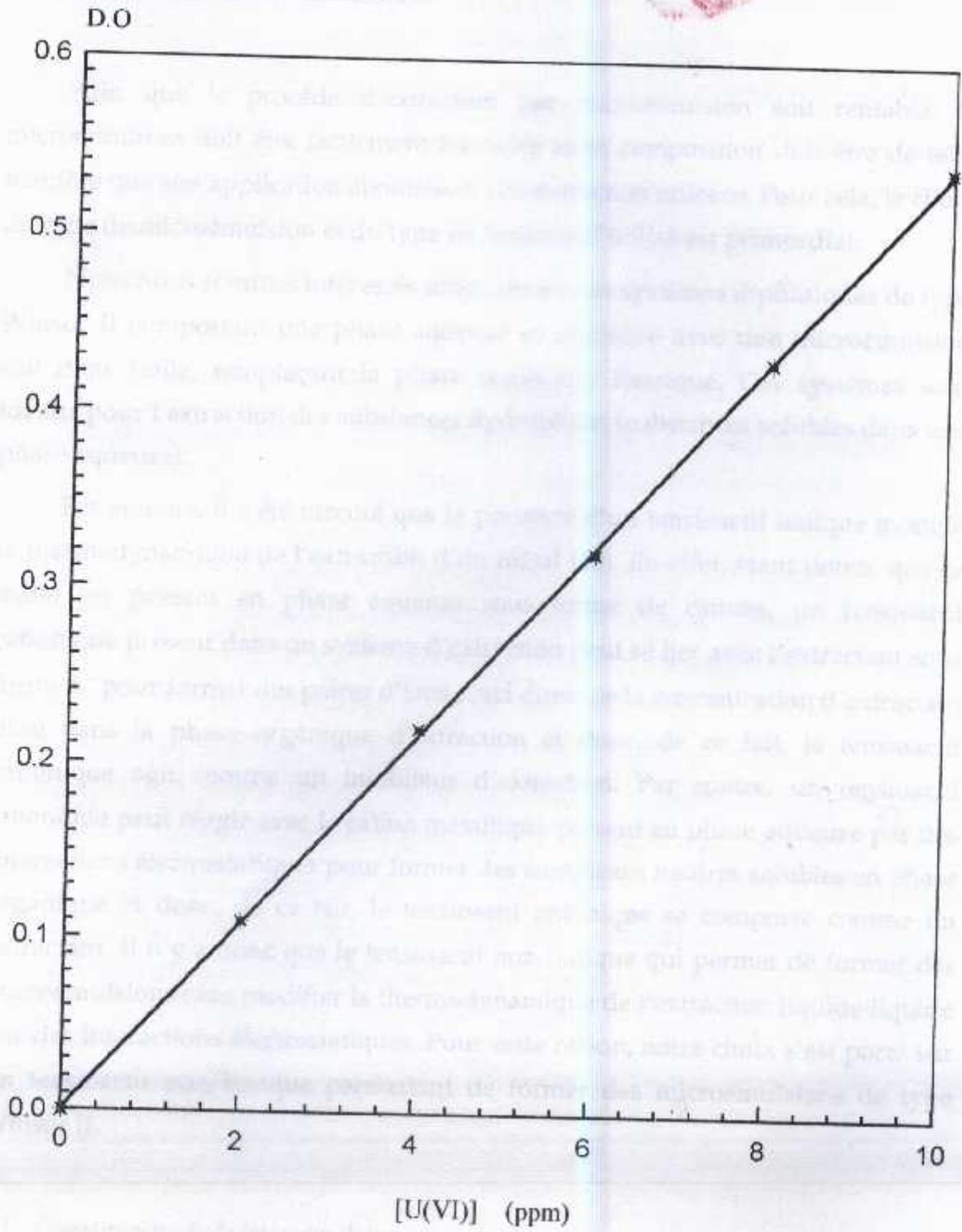


Figure (V.2) : Courbe d'étalonnage de l'uranium (VI).



#### **4- Formulation des microémulsions**

Afin que le procédé d'extraction par microémulsion soit rentable, la microémulsion doit être facilement formulée et sa composition doit être de telle manière que son application aboutisse à une extraction efficace. Pour cela, le choix du type de microémulsion et du type de tensioactif utilisé est primordial.

Nous nous sommes intéressés uniquement aux systèmes diphasiques de type Winsor II comportant une phase aqueuse en équilibre avec une microémulsion eau dans huile, remplaçant la phase organique classique. Ces systèmes sont idéaux pour l'extraction des substances hydrophiles (substances solubles dans une phase aqueuse).

Par ailleurs, il a été montré que la présence d'un tensioactif ionique modifie la thermodynamique de l'extraction d'un métal [13]. En effet, étant donné que ce métal est présent en phase aqueuse sous forme de cations, un tensioactif cationique présent dans un système d'extraction peut se lier avec l'extractant sous forme  $L^-$  pour former des paires d'ions ; ceci diminue la concentration d'extractant libre dans la phase organique d'extraction et donc, de ce fait, le tensioactif cationique agit comme un inhibiteur d'extraction. Par contre, un tensioactif anionique peut réagir avec le cation métallique présent en phase aqueuse par des interactions électrostatiques pour former des complexes neutres solubles en phase organique et donc, de ce fait, le tensioactif anionique se comporte comme un extractant. Il n'y a donc que le tensioactif non ionique qui permet de former des microémulsions sans modifier la thermodynamique de l'extraction liquide-liquide par des interactions électrostatiques. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur un tensioactif non ionique permettant de former des microémulsions de type Winsor II.

##### **4.1- Constituants de la microémulsion**

La microémulsion recherchée comprend le mélange d'extractants ( $D_2EHPA/TOPO$ ), le diluant (kérosène), un cotensioactif de type alcool avec une chaîne aliphatique moyenne et un tensioactif non ionique. La phase interne de la

microémulsion (phase aqueuse dispersée) qui doit être de même nature que la phase aqueuse d'extraction, est un agent conventionnel de réextraction tel que l'acide phosphorique synthétique à 30% en  $P_2O_5$  contenant environ 30 g/l de  $Fe^{2+}$ .

Nous avons entrepris la recherche de systèmes diphasiques de type WinsorII en travaillant avec les tensioactifs non ioniques suivants : Arkopal N-090 et Dehymuls SMO. Par ailleurs les alcools utilisés sont le butanol, le pentanol et l'hexanol.

#### 4.2- Procédure de formulation des microémulsions

La procédure suivie dans la formulation des microémulsions consiste à mélanger, dans un tube à vis, la phase organique ( $D_2EHPA$  et TOPO solubilisés dans le kérosène) avec la phase aqueuse de dispersion ( $H_3PO_4$  synthétique à 30 % en  $P_2O_5$  contenant 30 g/l de  $Fe^{2+}$ ). Ainsi, les deux phases sont prééquilibrées du point de vue solubilisation mutuelle après quoi, on note le volume de la phase aqueuse pour pouvoir déterminer à la fin, le volume dispersé (volume de la phase interne de la microémulsion) qui est seulement dû à l'existence d'une microémulsion. En suite, on ajoute le tensioactif tout en agitant le système. Finalement, on ajoute de l'alcool et on laisse le système se reposer jusqu'à l'apparition d'une transparence qui succède à l'aspect laiteux.

On note que toutes les microémulsions sont formulées à température ambiante, l'agitation est manuelle et la séparation des phases est achevée au bout de 6 à 24 heures selon le système considéré.

#### 4.3- Sélection des microémulsions

Une fois les phases séparées, on procède à la sélection des microémulsions et ce, du point de vue du type de microémulsion et du volume dispersé.

Les microémulsions sont identifiées en considérant le volume des deux phases. Si ce volume n'a pas changé, le système n'est pas considéré comme microémulsion. Si le volume de la phase aqueuse diminue, la microémulsion est du type Winsor II; c'est le type recherché. Par contre, si la diminution de volume

est dans la phase organique ou dans les deux phases, la microémulsion est de type Winsor I ou Winsor III respectivement. Dans ce cas, on essaye de transformer ces deux types en une microémulsion de type Winsor II utilisable en extraction. D'autre part, dans les systèmes de type Winsor II, le volume dispersé doit être suffisant pour augmenter la capacité d'extraction.

#### 4.4- Résultats de formulation des microémulsions

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées dans le but d'optimiser les différents paramètres dont dépend la formulation de microémulsions à savoir, le tensioactif, la nature et la quantité de l'alcool. Les résultats de formulation sont portés sur le tableau (V.2) pour l'Arkopal N-090 et sur le tableau (V.3) pour le Dehymuls SMO; l'alcool utilisé est le butanol.

D'après ces résultats, on constate que l'Arkopal N-090 permet de formuler des microémulsions de type Winsor II et ce, à partir d'une concentration de 3,93 % de tensioactif et 7,25 % du butanol, tandis que le Dehymuls SMO, ne permet de formuler ce type de microémulsion qu'à partir d'une concentration de 4,80 % de tensioactif et 18,02 % de butanol.

Pour pouvoir utiliser une microémulsion comme phase organique d'extraction, le constituant majeur de la microémulsion doit rester le diluant, à savoir le kérosène, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes comprenant le Dehymuls SMO, sachant que la concentration en butanol est très élevée. Par ailleurs, on a remplacé le butanol dans ces systèmes, par le pentanol et l'hexanol comme il est montré dans les tableaux (V.4) et (V.5) respectivement.

Il s'avère que la concentration minimale d'alcool pour formuler des microémulsions de type Winsor II, reste toujours élevée et donc de ce fait, l'application des microémulsions formulées par le Dehymuls SMO n'est pas rentable pour l'extraction.

Contrairement au Dehymuls SMO, les microémulsions formulées par l'Arkopal N-090 ne sont pas trop concentrées ni en tensioactif, ni en alcool et de ce fait peuvent être utilisées comme phase organique d'extraction. Dans ce qui suit, toutes les microémulsions utilisées en extraction comprennent l'Arkopal N-090

Mélange initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
$\psi_{aq}$	$\psi_{org}$	coTA	TA	$\psi_{int}$	$\psi_{org}$	coTA	TA
44,76	44,04	7,25	3,93	6,09	74,88	12,32	6,69
42,10	41,42	10,91	5,55	8,02	65,81	17,33	8,82
40,79	40,13	11,89	7,17	9,36	61,43	18,20	10,99
39,05	38,43	13,92	8,59	10,34	56,53	20,47	12,64
37,46	36,86	15,78	9,89	12,11	51,81	22,17	13,90
36,66	36,07	16,62	10,64	13,08	49,49	22,81	14,60
35,65	35,08	17,33	11,92	14,25	46,75	23,09	15,89
34,81	34,26	18,05	12,86	15,75	44,28	23,33	16,63
34,19	33,64	18,61	13,54	16,49	42,70	23,62	17,18
33,66	33,12	18,98	14,22	16,87	41,51	23,78	17,82
33,25	32,72	19,39	14,63	17,64	40,37	23,92	18,05
32,42	31,91	19,96	15,69	18,72	38,38	24,01	18,87
31,64	31,14	20,50	16,70	19,70	36,58	24,08	19,62

Tableau (V.2) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le butanol (% en masse).

Mélange initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
$\psi_{aq}$	$\psi_{org}$	coTA	TA	$\psi_{int}$	$\psi_{org}$	coTA	TA
33,37	43,79	18,02	4,80	4,00	63,09	25,96	6,92
31,77	41,68	20,58	5,94	7,20	56,70	28,00	8,09
30,31	39,77	22,92	6,98	8,61	52,16	30,05	9,16
28,86	37,87	24,94	8,31	10,85	47,46	31,25	10,41
27,66	36,29	26,88	9,16	11,30	44,49	32,96	11,23
26,65	34,96	28,78	9,59	11,75	42,06	34,63	11,54
25,43	33,36	30,21	10,98	12,44	39,17	35,47	12,90
24,64	32,33	30,60	12,41	13,24	37,22	35,23	14,29

Tableau (V.3) : Composition des systèmes réalisés avec le Dehymulus SMO et le butanol (% en masse).

comme émulsifiant. Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de la nature de l'alcool sur ces systèmes. Les résultats de cette étude sont regroupés sur le tableau (V.4) pour le pentanol et sur le tableau (V.5) pour l'hexanol.

Mélange Initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
$\varphi_{aq}$	$\varphi_{org}$	coTA	TA	$\varphi_{int}$	$\varphi_{org}$	coTA	TA
31,72	41,62	20,71	5,93	3,72	58,69	29,20	8,37
30,26	39,70	23,05	6,97	6,74	53,10	30,82	9,32
28,81	37,80	25,08	8,29	8,06	48,82	32,39	10,71
27,60	36,21	27,03	9,14	10,26	44,89	33,50	11,33
26,59	34,89	28,93	9,57	10,77	42,41	35,17	11,63
25,37	33,29	30,36	10,96	11,08	39,66	36,18	13,06

Tableau (V.4) : Composition des systèmes réalisés avec le Deymulus SMO et le pentanol (% en masse).

phase du butanol à l'hexanol.

Le domaine d'existence des microémulsions de type Winsor II se réduit avec l'augmentation de la chaîne carbonée de l'alcool ; ce domaine est plus large avec le butanol qu'avec le pentanol et l'hexanol.

Les systèmes réalisés Winsor III peuvent être transformés en systèmes Winsor II par augmentation de la chaîne de l'alcool.

Mélange initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
$\varphi_{aq}$	$\varphi_{org}$	coTA	TA	$\varphi_{int}$	$\varphi_{org}$	coTA	TA
30,31	39,77	22,92	6,98	3,49	55,08	31,74	9,67
28,86	37,87	24,94	8,31	6,33	49,87	32,84	10,94
27,66	36,29	26,88	9,16	7,65	46,32	34,32	11,69
26,65	34,96	28,78	9,59	9,82	42,96	35,41	11,79
25,43	33,36	30,21	10,98	10,20	40,16	36,41	13,22

Tableau (5) : Composition des systèmes réalisés avec le Dehymulus SMO et l'hexanol (% en masse).

comme tensioactif. Par ailleurs, nous avons examiné l'influence de la nature de l'alcool sur ces systèmes. Les résultats de cette étude sont regroupés sur le tableau (V.6) pour le pentanol et sur le tableau (V.7) pour l'hexanol.

Il ressort de cette étude que :

- Les systèmes comprenant le butanol décantent assez rapidement que ceux comprenant le pentanol et l'hexanol. D'autre part, le temps de décantation augmente quand la quantité de tensioactif augmente et diminue quand la quantité d'alcool augmente.
- Le volume de la phase interne de la microémulsion (phase aqueuse dispersée) augmente avec l'augmentation de la quantité de tensioactif et avec la diminution de la quantité d'alcool. Par contre, il diminue lorsque la chaîne hydrocarbonnée de l'alcool augmente, c'est-à-dire, lorsqu'on passe du butanol à l'hexanol.
- Le domaine d'existence des microémulsions de type Winsor II se rétrécit avec l'augmentation de la chaîne hydrocarbonnée de l'alcool; ce domaine est plus large avec le butanol qu'avec le pentanol et l'hexanol.
- Les systèmes triphasés Winsor III peuvent être transformés en systèmes Winsor II par augmentation de la quantité d'alcool.

Pour ces raisons, toutes les microémulsions utilisées en extraction comprennent le butanol comme cotensioactif.

Enfin, en vue d'utiliser les microémulsions pour l'extraction de l'uranium à partir d'un acide phosphorique à 50 % en  $P_2O_5$  et sachant que la phase interne de la microémulsion doit être de même nature que la phase aqueuse d'extraction, nous avons examiné l'effet de la concentration de la phase aqueuse de dispersion ( $H_3PO_4$  synthétique) sur le comportement des microémulsions .

Mélange Initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
aq	org	coTA	TA	int	org	coTA	TA
42,06	41,39	10,98	5,55	5,49	67,53	17,92	9,05
40,75	40,10	11,97	7,17	7,62	62,52	18,66	11,18
39,01	38,39	14,00	8,58	8,75	57,44	20,95	12,84
37,42	36,82	15,87	9,87	9,71	53,12	22,90	14,25
36,61	36,02	16,73	10,63	11,72	50,17	23,29	14,80
35,61	35,04	17,43	11,90	12,57	47,58	23,67	16,17
34,77	34,21	18,15	12,85	13,78	45,22	24,00	16,98

Tableau (V.6) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le pentanol (% en masse).

Mélange initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
aq	org	coTA	TA	int	org	coTA	TA
40,79	40,13	11,89	7,17	5,22	64,24	19,03	11,49
39,05	38,43	13,92	8,59	7,14	58,55	21,20	13,09
37,46	36,86	15,78	9,89	8,24	54,08	23,15	14,51
36,65	36,07	16,62	10,64	9,43	51,57	23,77	15,22
35,66	35,08	17,32	11,92	11,30	48,35	23,90	16,43
34,81	34,26	18,05	12,86	12,19	46,15	24,31	17,33

Tableau (V.7) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et l'hexanol (% en masse).

La concentration de l'acide synthétique à été variée entre 5,3 M (30 % en  $P_2O_5$ ) et 10,6 M (50 % en  $P_2O_5$ ), les résultat obtenus sont reportés sur le tableau (V.8).

Il en résulte de cette étude, que le domaine d'existence des microémulsions de type Winsor II se rétrécit avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique. En effet, en modifiant la concentration de l'acide, on a observé la transition des systèmes Winsor II en systèmes Winsor III, ce qui nous a poussé à augmenter la quantité d'alcool pour transformer les systèmes obtenus en systèmes Winsor II. Ceci a provoqué la diminution du volume de la phase interne de la microémulsion.

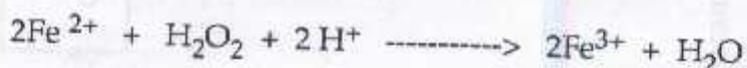
[ $H_3PO_4$ ] (M)	Mélange initial (% en masse)				Microémulsion (E/H) (% en masse)			
	$\varphi_{aq}$	$\varphi_{org}$	coTA	TA	$\varphi_{int}$	$\varphi_{org}$	coTA	TA
5,3 (30 % $P_2O_5$ )	42,10	41,42	10,91	5,55	8,02	65,81	17,33	8,82
	40,79	40,13	11,89	7,17	9,36	61,43	18,20	10,99
	39,05	38,43	13,92	8,59	10,34	56,53	20,47	12,64
	37,46	36,86	15,78	9,89	12,11	51,81	22,17	13,90
7	42,49	39,29	12,93	5,27	6,88	63,63	20,95	8,53
	41,23	38,13	13,81	6,82	8,35	59,46	21,54	10,63
	39,56	36,59	15,66	8,18	9,48	54,80	23,45	12,25
	38,03	35,16	17,36	9,43	10,92	50,53	24,95	13,58
8	42,14	37,83	14,94	5,07	5,50	61,79	24,41	8,28
	40,93	36,75	15,73	6,57	6,48	58,19	24,91	10,40
	39,34	35,31	17,44	7,89	8,32	53,37	26,36	11,93
	37,86	33,99	19,02	9,11	9,88	49,29	27,59	13,22
10,6 (50 % $P_2O_5$ )	42,82	35,11	17,34	4,71	4,30	58,78	29,03	7,88
	41,68	34,18	18,01	6,11	5,41	55,45	29,21	9,91
	40,17	32,94	19,52	7,36	7,45	50,95	30,19	11,39
	38,75	31,78	20,93	8,52	9,19	47,12	31,03	12,64

Tableau (V.8) : Composition des systèmes réalisés avec l'Arkopal N-090 et le butanol en fonction de la concentration de l'acide phosphorique (% en masse).

### 5- Extraction de l'uranium à l'aide des microémulsions

Dans cette étape, la charge aqueuse ( $H_3PO_4$  à 30% en  $P_2O_5$ ) contenant de l'uranium, est mise en contact avec la microémulsion formée au préalable.

La figure (V.3) montre comment le procédé d'extraction par microémulsion peut être intégré dans un organigramme pour la récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique de voie humide. Comme indiqué dans cette figure, l'acide phosphorique nécessite un certain nombre de traitements préalables à la récupération de l'uranium. Comme l'élimination des solides présents dans l'acide et résultant de la cristallisation du phosphogypse et de la fluorosilicate. Etant donné que le procédé au  $D_2EHPA/TOPO$  est choisi, l'uranium doit être oxydé à l'état  $U^{6+}$  avant l'étape d'extraction. Le choix de l'oxydant est imposé par le côté économique et la variétés des agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, les persulfates et le chlorate de sodium peut être prise en considération. L'acide phosphorique de voie humide contient aussi du fer et c'est le rapport  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  qui détermine l'état d'oxydation de l'uranium et par lequel la réaction d'oxydation est contrôlée. Une réaction typique d'oxydation devrait être :



#### 5.1- Prétraitement de l'acide phosphorique

Pour réaliser une extraction efficace de l'uranium par microémulsion en utilisant le mélange  $D_2EHPA/TOPO$  et comme mentionné plus haut, l'acide phosphorique de Annaba est soumis aux traitements suivants :

- Filtration simple : Pour éliminer les solides.
- Oxydation : Pour maintenir la valence de l'uranium à l'état  $U^{6+}$ . Pour cela, le peroxyde d'hydrogène a été utilisé comme agent d'oxydation en raison de sa cinétique d'oxydation et de sa disponibilité. LOUNIS [90], en s'intéressant à ce problème, a montré que la quantité de  $H_2O_2$  qu'il faut ajouter à l'acide phosphorique est de 0,75 g/l.

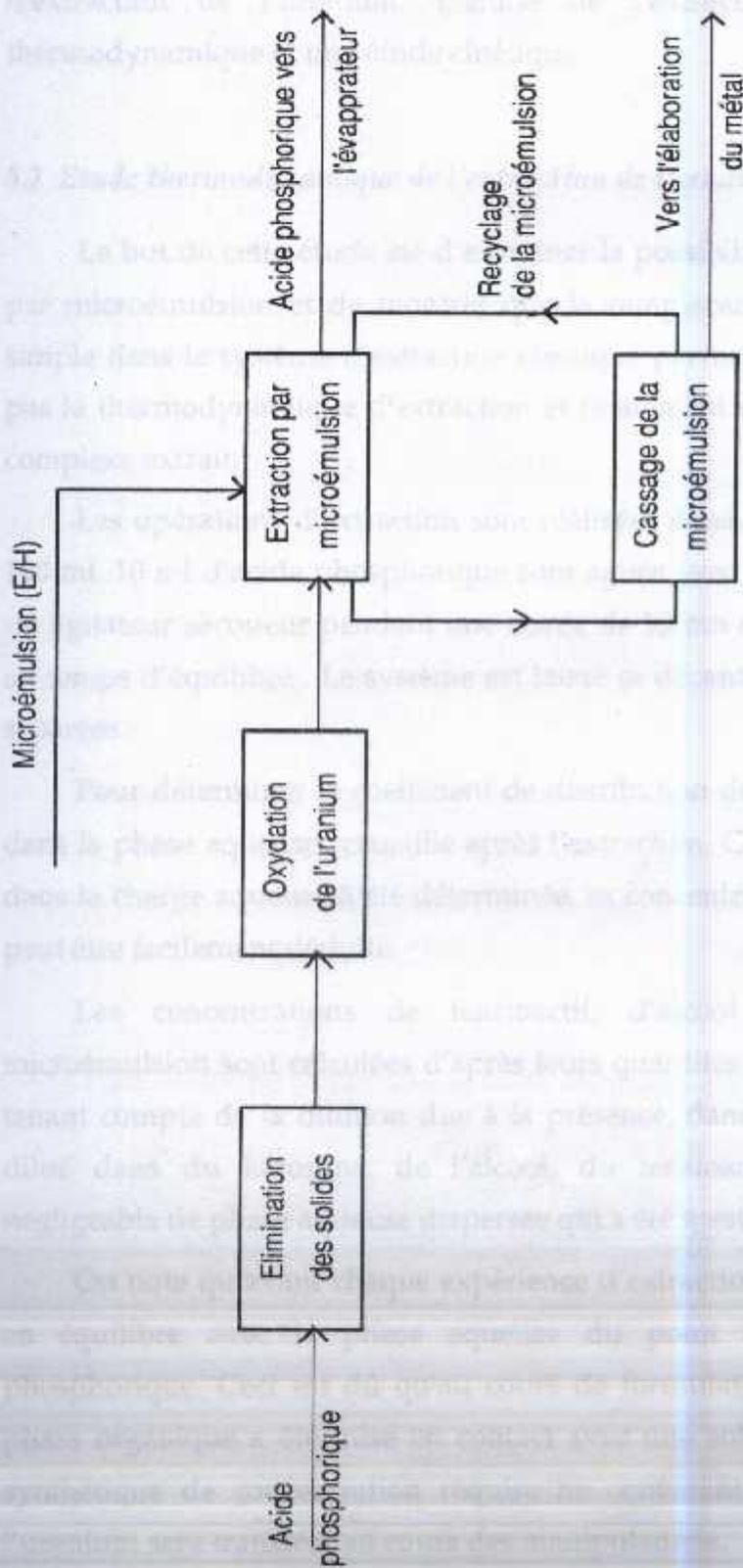


Figure (V.3) : Organigramme de l'extraction de l'uranium par microémulsion à partir de l'acide phosphorique.

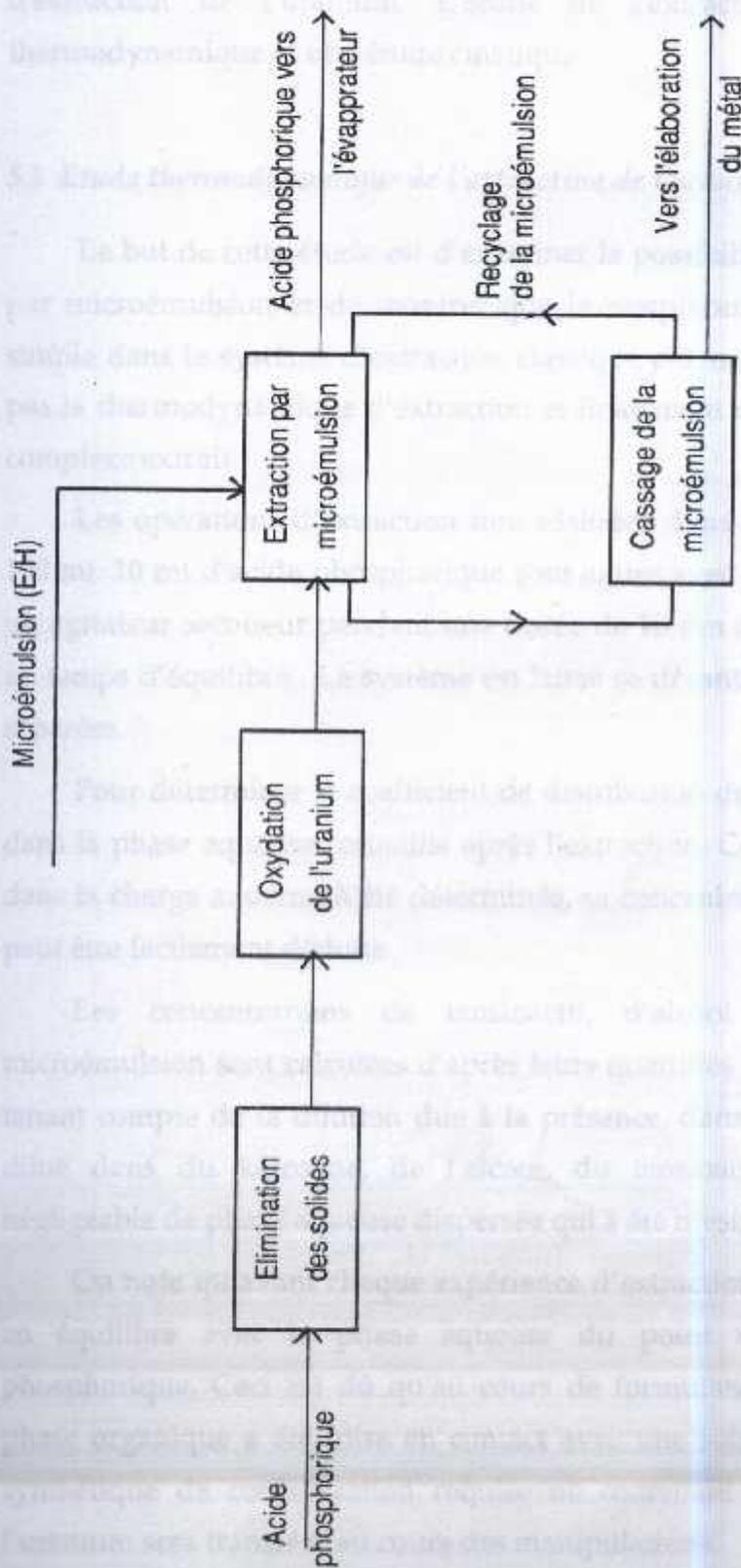


Figure (V.3) : Organigramme de l'extraction de l'uranium par microémulsion à partir de l'acide phosphorique.

Après ces traitements, l'acide phosphorique est prêt pour l'opération d'extraction de l'uranium. L'étude de l'extraction comprend une étude thermodynamique et une étude cinétique.

## 5.2 Etude thermodynamique de l'extraction de l'uranium

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'extraction de l'uranium par microémulsion et de montrer que le remplacement de la phase organique simple dans le système d'extraction classique par une microémulsion ne modifie pas la thermodynamique d'extraction et finalement de déterminer la formule du complexe extrait.

Les opérations d'extraction sont réalisées dans des ampoules à décanter de 100 ml. 10 ml d'acide phosphorique sont agités avec 10 ml de microémulsion sur un agitateur secoueur pendant une durée de 10 mn qui est nettement supérieure au temps d'équilibre. Le système est laissé se décanter puis les deux phases sont séparées.

Pour déterminer le coefficient de distribution de l'uranium, celui-ci est dosé dans la phase aqueuse recueillie après l'extraction. Comme la teneur en uranium dans la charge aqueuse a été déterminée, sa concentration dans la microémulsion peut être facilement déduite.

Les concentrations de tensioactif, d'alcool et d'extractant dans la microémulsion sont calculées d'après leurs quantités initialement introduites, en tenant compte de la dilution due à la présence, dans cette phase, de l'extractant dilué dans du kérosène, de l'alcool, du tensioactif et d'une quantité non négligeable de phase aqueuse dispersée qui a été mesurée.

On note qu'avant chaque expérience d'extraction, la microémulsion est déjà en équilibre avec la phase aqueuse du point de vue extraction d'acide phosphorique. Ceci est dû qu'au cours de formulation de la microémulsion, la phase organique a été mise en contact avec une solution d'acide phosphorique synthétique de concentration requise ne contenant pas d'uranium, donc seul l'uranium sera transféré au cours des manipulations.

Pour mener à bien cette étude, en plus de l'acide phosphorique de Annaba,

nous avons travaillé sur un acide synthétique à 30% en  $P_2O_5$  contenant 100 ppm d'uranium. cet acide est dénommé l'acide B alors que celui de Annaba sera appelé acide A.

### 5.2.1- Etude de la possibilité d'extraction de l'uranium par microémulsion

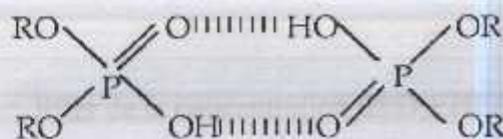
En vue d'examiner la possibilité d'extraction de l'uranium par microémulsion, nous avons étudié l'effet de la concentration de l'extractant sur le coefficient de distribution de l'uranium. L'efficacité de l'extraction est illustrée sur la figure (V.4).

On constate que le coefficient de distribution augmente avec la concentration de l'extractant. En effet, l'augmentation de la concentration de  $D_2EHPA$  de 0,15 M à 0,5 M permet d'augmenter le coefficient de distribution de 1,18 à 4,87. Un résultat similaire est observé pour l'acide B avec des valeurs légèrement plus élevées. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Hurst et al. [6] pour l'extraction classique.

Après avoir constaté que l'extraction de l'uranium par microémulsion est possible à partir de l'acide phosphorique, l'étape suivante, dans notre travail, consiste à étudier l'effet des différents paramètres sur le coefficient de distribution de l'uranium et de déterminer la formule du complexe extrait.

### 5.2.2- Détermination de la formule générale du complexe extrait

L'étude des propriétés physico-chimiques des extractants est très importante pour la détermination de la formule du complexe extrait. Ainsi, MIYAKE [32, 91] indique que les extractants de la famille des acides organophosphorés existent dans la phase organique, principalement, sous forme de dimère dû à la liaison intermoléculaire d'hydrogène.



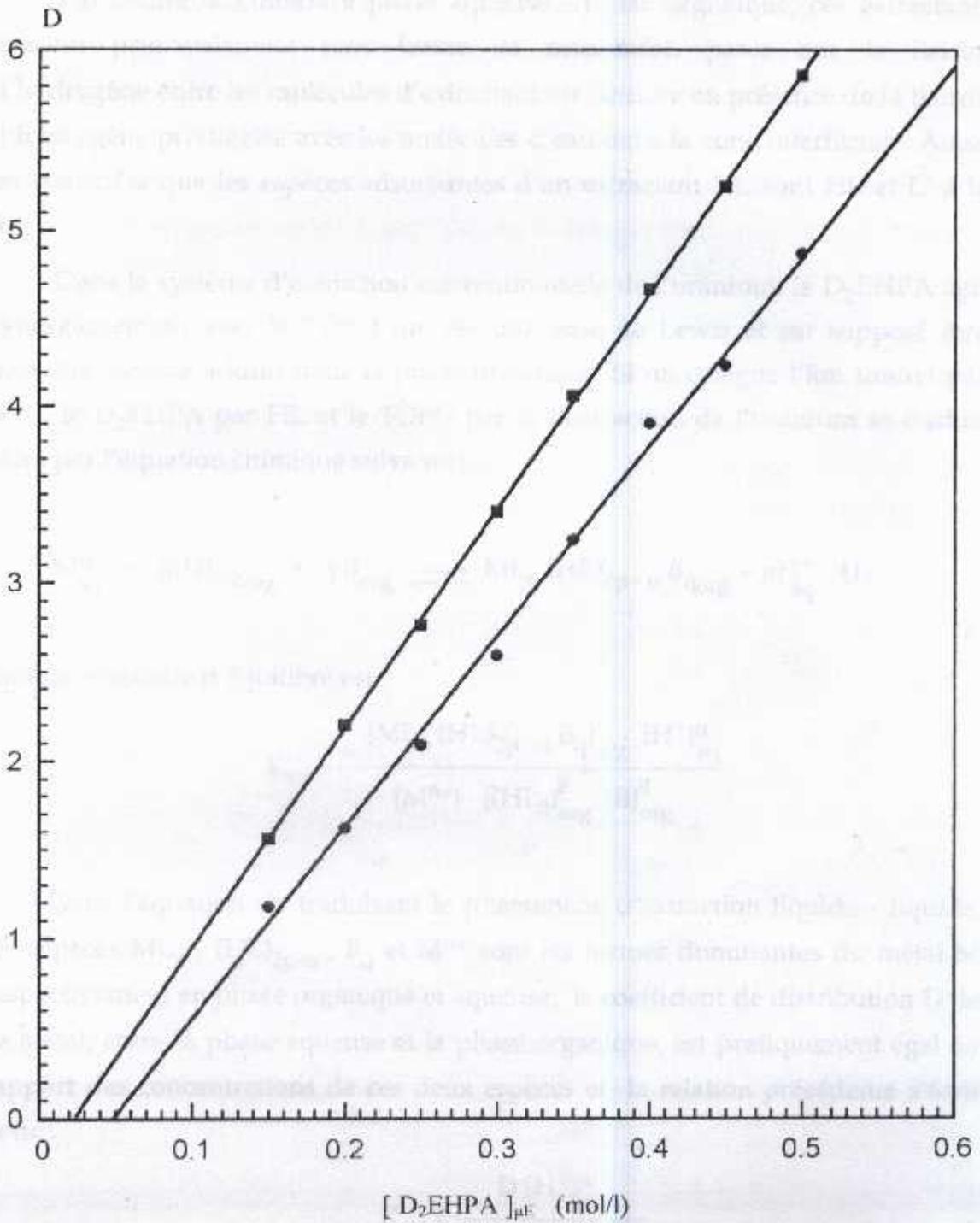
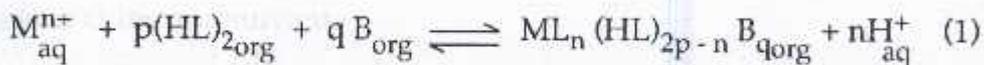


Figure (V.4) : Effet de la concentration de  $D_2EHPA$  sur le coefficient de distribution de l'uranium .

■ : Acide B ; ● : Acide A

Par contre, à l'interface phase aqueuse - phase organique, ces extractants existent principalement sous forme de monomère, parce que la liaison d'hydrogène entre les molécules d'extractant est détruite en présence de la liaison d'hydrogène privilégiée avec les molécules d'eau dans la zone interfaciale. Ainsi, on considère que les espèces adsorbantes d'un extractant HL sont HL et L<sup>-</sup> à la fois.

Dans le système d'extraction conventionnelle de l'uranium, le D<sub>2</sub>EHPA agit synergiquement avec le TOPO qui est une base de Lewis et est supposé être présente comme additif dans la phase organique. Si on désigne l'ion uranyl par Mn<sup>+</sup>, le D<sub>2</sub>EHPA par HL et le TOPO par B, l'extraction de l'uranium se traduit alors par l'équation chimique suivante :



dont la constante d'équilibre est :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_{2p-n} B_{qorg}] [H_{aq}^+]^n}{[M^{n+}] [(HL)_2]_{org}^p [B]_{org}^q}$$

Dans l'équation (1) traduisant le phénomène d'extraction liquide - liquide, les espèces ML<sub>n</sub>, (HL)<sub>2p-n</sub>, B<sub>q</sub> et M<sup>n+</sup> sont les formes dominantes du métal M respectivement en phase organique et aqueuse; le coefficient de distribution D de ce métal, entre la phase aqueuse et la phase organique, est pratiquement égal au rapport des concentrations de ces deux espèces et la relation précédente s'écrit donc :

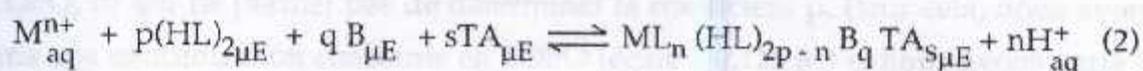
$$K_{ex} = \frac{D [H_{aq}^+]^n}{[(HL)_2]_{org}^p [B]_{org}^q}$$

c'est à dire :

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex} + p \text{ Log } [(HL)_2]_{org} + q \text{ Log } [B]_{org} - n \text{ Log } [H^+]_{aq}$$

Dans le cas de l'extraction de l'uranium par microémulsion, celle-ci qui remplace la phase organique dans le système d'extraction conventionnelle, en plus du mélange d'extractant ( $D_2\text{HPA}/\text{TOPO}$ ), elle contient aussi de l'alcool et du tensioactif. La présence d'alcool dans la microémulsion permet de créer un désordre dans le système, de fluidifier l'interface microscopique, de réduire la viscosité et d'éliminer les structures rigides telles que gels, précipités et cristaux liquides. Son rôle se limite donc, à la formation spontanée de la microémulsion. De ce fait, l'alcool n'intervient pas dans la formule du complexe extrait.

Quant au tensioactif, il est ajouté au système d'extraction afin d'améliorer la cinétique d'extraction. Afin d'étudier son action sur la thermodynamique de l'extraction, on considère que le tensioactif joue le rôle de la base de Lewis dans l'équation (1). Dans ce cas, il faut traduire l'extraction liquide - liquide par l'équation chimique suivante :



dont la constante d'équilibre est :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_n (\text{HL})_{2p-n} B_q \text{TA}_s]_{\mu\text{E}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n}{[M^{n+}]_{\text{aq}} [(\text{HL})_2]_{\mu\text{E}}^p [B]_{\mu\text{E}}^q [\text{TA}]_{\mu\text{E}}^s}$$

de la même manière, cette relation peut s'écrire :

$$K_{\text{ex}} = \frac{D [\text{H}^+]^n}{[(\text{HL})_2]_{\mu\text{E}}^p [B]_{\mu\text{E}}^q [\text{TA}]_{\mu\text{E}}^s}$$

c'est à dire :

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{\text{ex}} + p \text{Log } [(\text{HL})_2]_{\mu\text{E}} + q \text{Log } [B]_{\mu\text{E}} + s \text{Log } [\text{TA}]_{\mu\text{E}} - n \text{Log } [\text{H}^+]_{\text{aq}}$$

Pour connaître les valeurs des coefficients  $n$ ,  $p$ ,  $q$  et  $s$  donnant la formule du complexe extrait, il suffit d'étudier l'effet des différents paramètres sur le coefficient de distribution de l'uranium et de porter les variations de  $\log D$  en fonction de celles de  $\log [H_3PO_4]$ , de  $\log [D_2EHPA]_{\mu E}$ , de  $\log [TOPO]_{\mu E}$  et de  $\log [TA]_{\mu E}$  successivement, les autres paramètres étant maintenus constants. Ces courbes sont des droites de pentes respectives  $-n$ ,  $p$ ,  $q$  et  $s$ . Puisque ces valeurs correspondent à la structure du complexe extrait, ce sont forcément des nombres entiers.

#### A- Effet de la concentration de $D_2EHPA$

L'effet de la concentration de  $D_2EHPA$  sur le coefficient de distribution de l'uranium a déjà été étudié dans le paragraphe (5.2.1); mais avec un rapport  $D_2EHPA/TOPO$  constant (égal à 4), c'est à dire, à concentration variable en  $TOPO$ , ce qui ne permet pas de déterminer le coefficient  $p$ . Pour cela, nous avons pris une concentration constante en  $TOPO$  (égale à 0,125 M) et nous avons varié la concentration de  $D_2EHPA$  entre 0,15 M et 0,5 M.

La courbe représentant la variation du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium entre la phase aqueuse et la microémulsion en fonction du logarithme de la concentration de  $D_2EHPA$  dans la microémulsion est représentée sur la figure (V.5). Cette courbe est une droite dont la pente déterminée par régression linéaire est égale à 1,20.

Elle représente le coefficient  $p$  de l'équation chimique (2). En conséquence, cette pente est un nombre entier et la valeur de  $p$  est prise égale à 1.

#### B- Effet de la concentration de $TOPO$

L'addition de  $TOPO$  au  $D_2EHPA$  dans le système d'extraction de l'uranium augmente considérablement le coefficient de distribution tant pour l'extraction conventionnelle que pour l'extraction par microémulsion. Pour déterminer la relation entre le coefficient de distribution et la concentration de  $TOPO$ , nous avons suivi l'extraction de l'uranium en variant la concentration de  $TOPO$  dans la

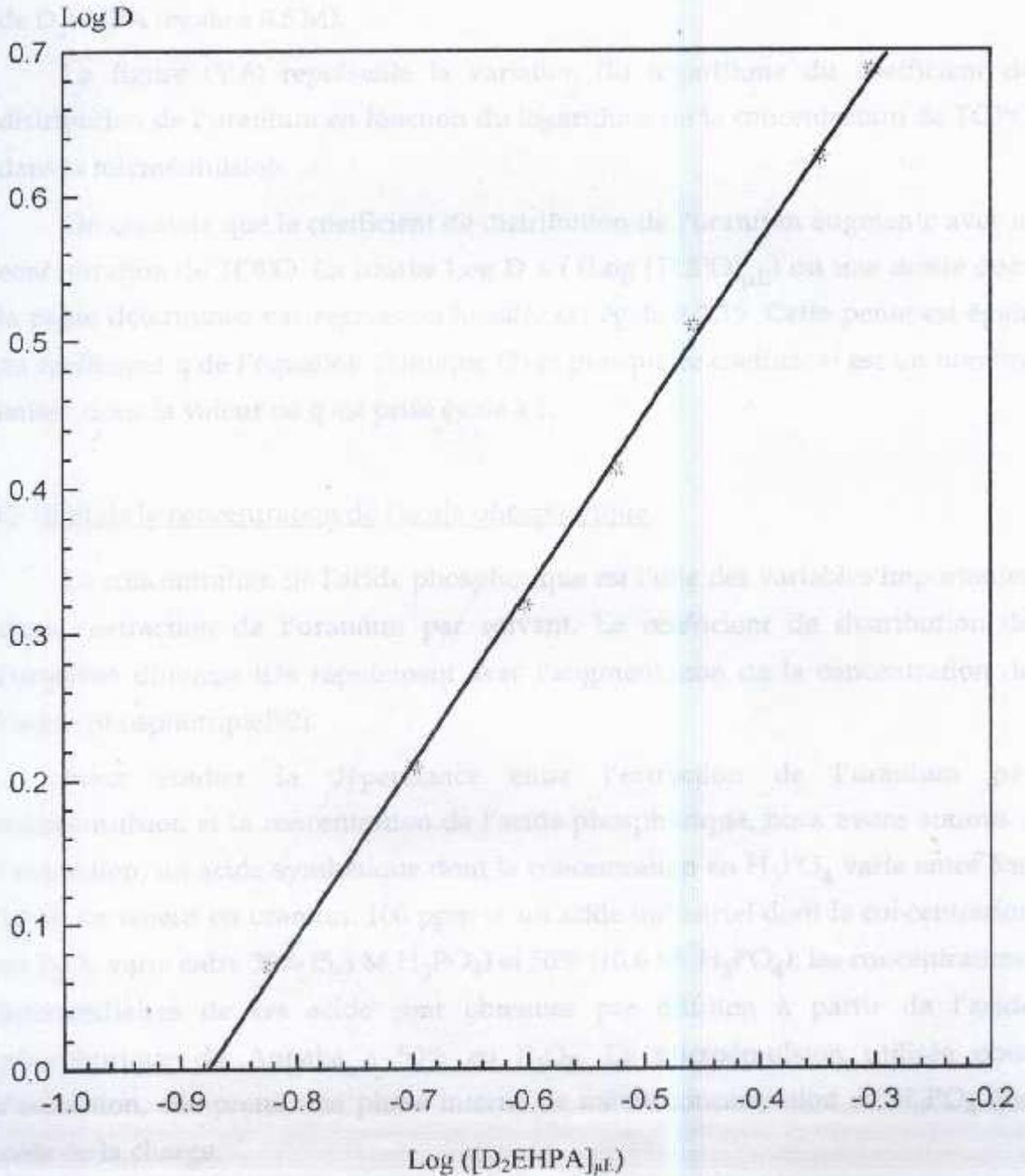


Figure (V.5) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de D<sub>2</sub>EHPA dans la microémulsion .

Microémulsion : [D<sub>2</sub>EHPA]<sub>µE</sub>=Variable ; [TOPO]<sub>µE</sub>=0,125 M ;

[TA]<sub>µE</sub>=1,93 . 10<sup>-1</sup> M ; [coTA]<sub>µE</sub>=7 . 10<sup>-2</sup> M .

Phase aqueuse : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 30 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .

microémulsion de 0,037 M à 0,125 M et en maintenant constante, la concentration de D<sub>2</sub>EHPA (égale à 0,5 M).

La figure (V.6) représente la variation du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de TOPO dans la microémulsion.

On constate que le coefficient de distribution de l'uranium augmente avec la concentration de TOPO. La courbe  $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{TOPO}]_{\mu\text{E}})$  est une droite dont la pente déterminée par régression linéaire est égale à 1,19. Cette pente est égale au coefficient  $q$  de l'équation chimique (2) et puisque ce coefficient est un nombre entier donc la valeur de  $q$  est prise égale à 1.

### C- Effet de la concentration de l'acide phosphorique

La concentration de l'acide phosphorique est l'une des variables importantes dans l'extraction de l'uranium par solvant. Le coefficient de distribution de l'uranium diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique[92].

Pour étudier la dépendance entre l'extraction de l'uranium par microémulsion et la concentration de l'acide phosphorique, nous avons soumis à l'extraction, un acide synthétique dont la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> varie entre 5 et 10 M, de teneur en uranium 100 ppm et un acide industriel dont la concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varie entre 30% (5,3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et 50% (10,6 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); les concentrations intermédiaires de cet acide sont obtenues par dilution à partir de l'acide phosphorique de Annaba à 50% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La microémulsion utilisée pour l'extraction, comprend une phase interne de même concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que celle de la charge.

La variation du coefficient de distribution de l'uranium en fonction de la concentration de l'acide phosphorique est représentée sur la figure (V.7).

Contrairement à l'extraction classique par solvant, on constate que le coefficient de distribution de l'uranium diminue faiblement avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique et l'extraction de l'uranium par microémulsion apparaît possible à partir d'un acide de concentration supérieure à 5 M (> 30% en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

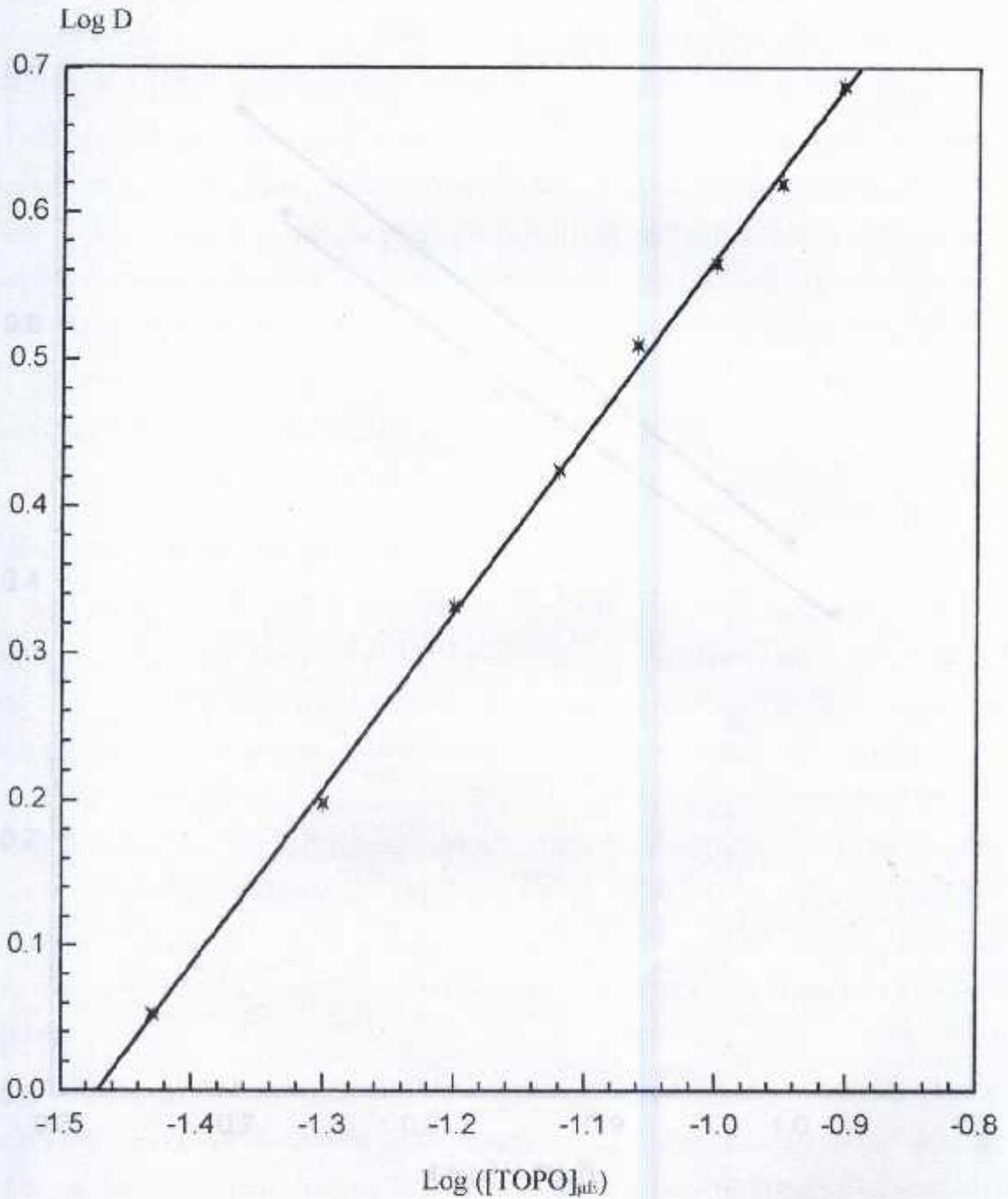


Figure (V.6) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de TOPO dans la microémulsion .

Microémulsion :  $[D_2EHPA]_{\mu E} = 0,5 \text{ M}$  ;  $[TOPO]_{\mu E} = \text{Variable}$  ;

$[TA]_{\mu E} = 1,93 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ;  $[coTA]_{\mu E} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  .

Phase aqueuse :  $H_3PO_4$  à 30 % en  $P_2O_5$  .

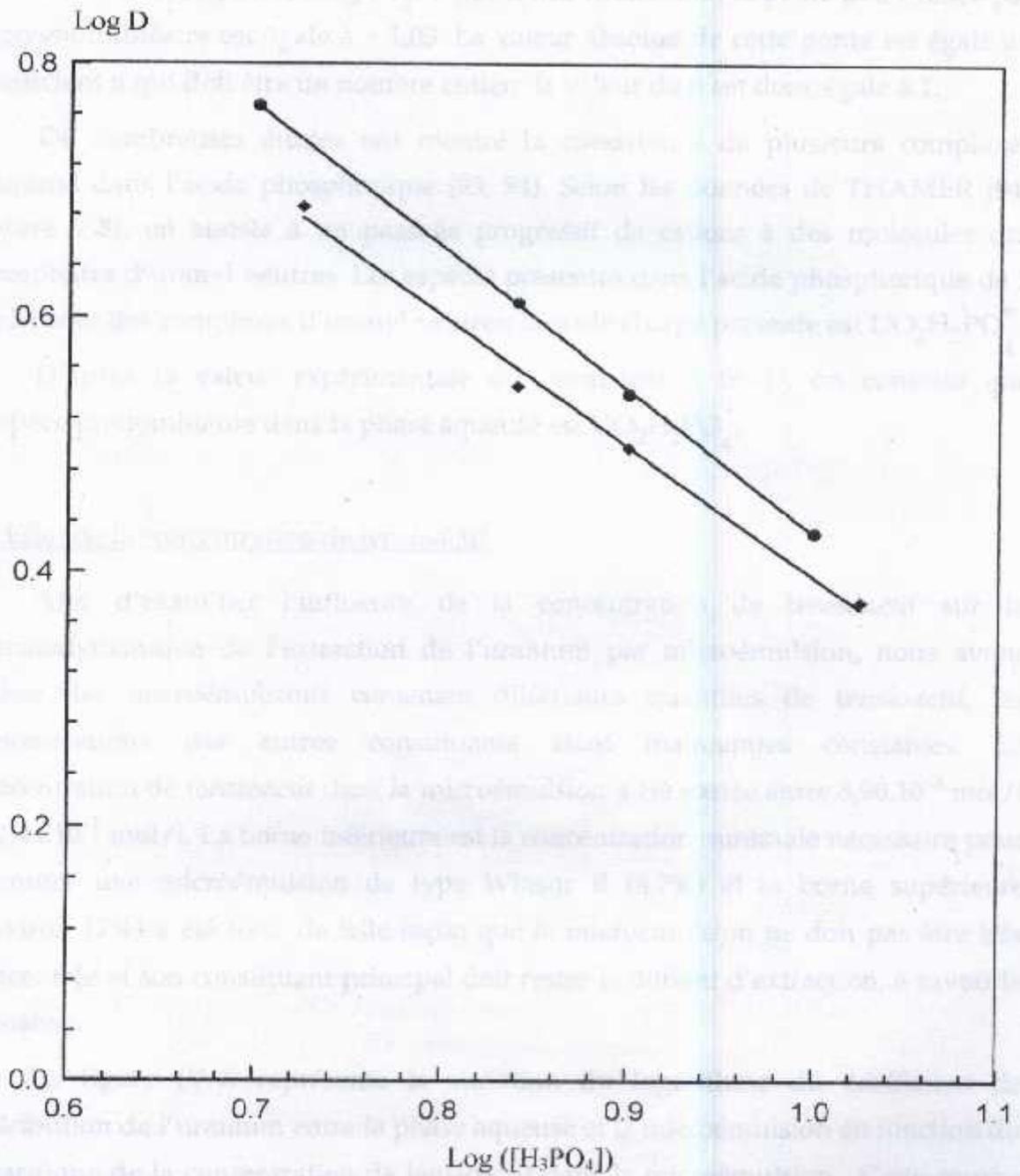


Figure (V.7) : Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Microémulsion : [D<sub>2</sub>EHPA]<sub>μE</sub> = 0,5 M ; [TOPO]<sub>μE</sub> = 0,125 M ;

[TA]<sub>μE</sub> = 1,93 · 10<sup>-1</sup> M ; [coTA]<sub>μE</sub> = 7 · 10<sup>-2</sup> M.

Phase aqueuse : ◆ : Acide A ; ● : Acide B

La courbe  $\text{Log } D = f(\text{Log } [\text{H}_3\text{PO}_4])$  est une droite dont la pente déterminée par régression linéaire est égale à  $-1,03$ . La valeur absolue de cette pente est égale au coefficient  $n$  qui doit être un nombre entier; la valeur de  $n$  est donc égale à 1.

De nombreuses études ont montré la coexistence de plusieurs complexes d'uranyl dans l'acide phosphorique [93, 94]. Selon les données de THAMER [94] (figure V.8), on assiste à un passage progressif de cations à des molécules des phosphates d'uranyl neutres. Les espèces présentes dans l'acide phosphorique de 5 à 6 M sont des complexes d'uranyl neutres; la seule charge présente est  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ .

D'après la valeur expérimentale du coefficient  $n$  ( $n=1$ ), on constate que l'espèce prédominante dans la phase aqueuse est  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ .

#### D- Effet de la concentration de tensioactif

Afin d'examiner l'influence de la concentration de tensioactif sur la thermodynamique de l'extraction de l'uranium par microémulsion, nous avons utilisé des microémulsions contenant différentes quantités de tensioactif, les concentrations des autres constituants étant maintenues constantes. La concentration de tensioactif dans la microémulsion a été variée entre  $8,90 \cdot 10^{-3}$  mol/l et  $2,44 \cdot 10^{-1}$  mol/l. La borne inférieure est la concentration minimale nécessaire pour formuler une microémulsion de type Winsor II (6,7%) et la borne supérieure (environ 17%) a été fixée de telle façon que la microémulsion ne doit pas être très concentrée et son constituant principal doit rester le diluant d'extraction, à savoir le kérosène.

La figure (V.9) représente la variation du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium entre la phase aqueuse et la microémulsion en fonction du logarithme de la concentration de tensioactif dans la microémulsion. Cette courbe est une droite dont la pente déterminée par régression linéaire est égale à 0,18, cette pente est égale au coefficient  $s$ . On constate que la pente est très différente de 1, par contre, elle peut être considérée nulle. La seule valeur entière du coefficient  $s$  compatible avec la valeur obtenue expérimentalement sur la figure (V.9) est zéro, qui montre qu'il n'y a pas de molécules de tensioactif fixées sur le complexe d'extraction de l'uranium.

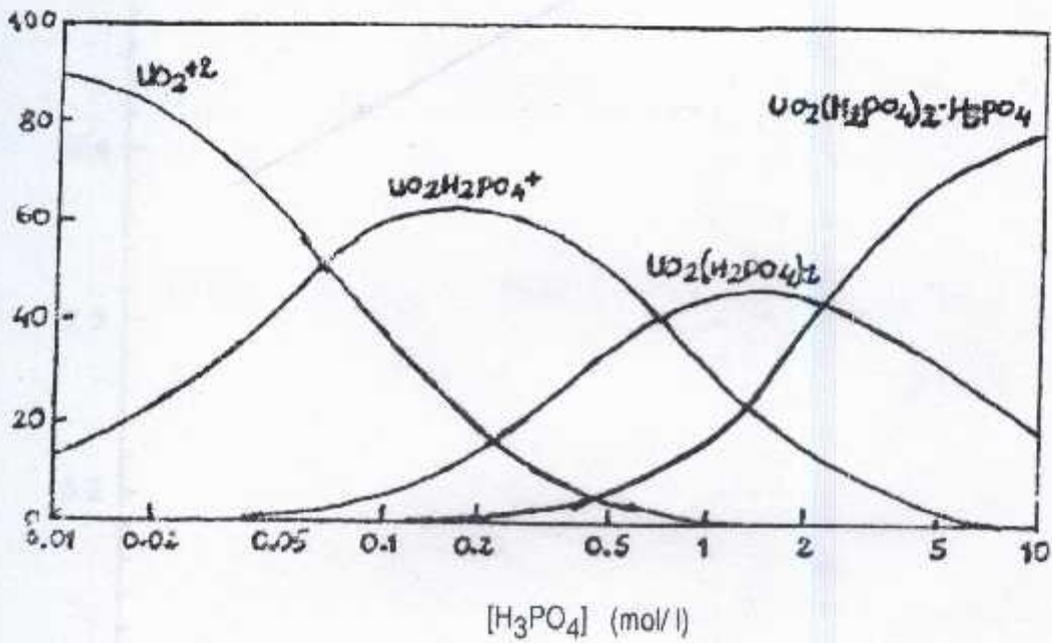


Figure (V.8) : Diagramme de répartition des espèces uranium - acide phosphorique [94]

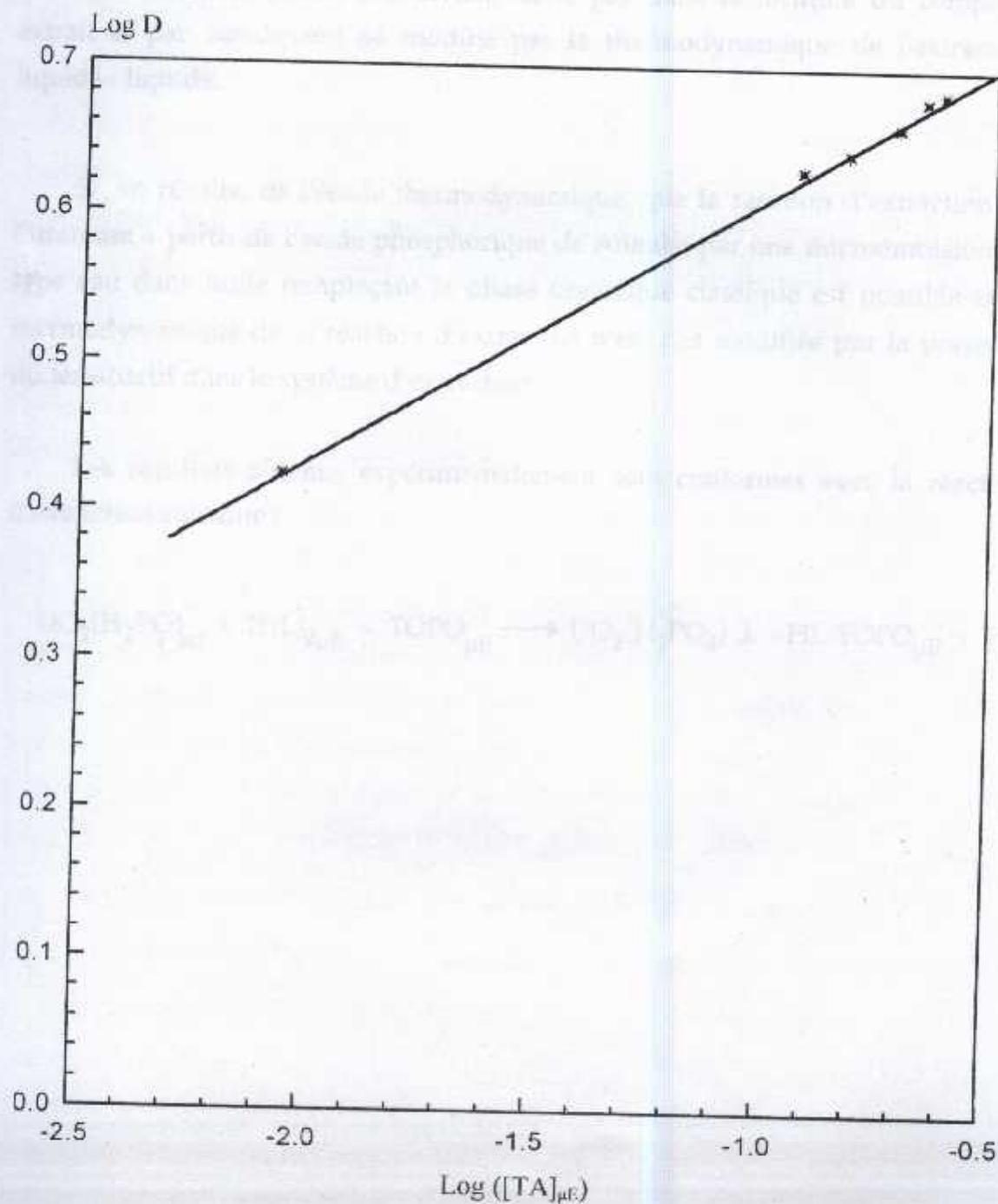


Figure (V.9): Logarithme du coefficient de distribution de l'uranium en fonction du logarithme de la concentration de tensioactif dans la microémulsion.

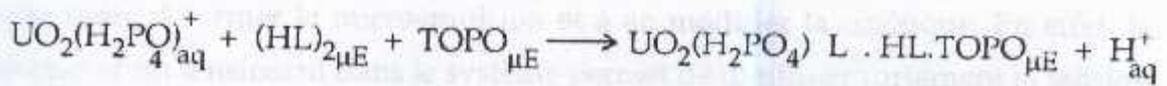
Microémulsion :  $[D_2EHPA]_{\mu f} = 0,5 \text{ M}$  ;  $[TOPO]_{\mu f} = 0,125 \text{ M}$  ;  
 $[TA]_{\mu f} = \text{Variable}$  ;  $[coTA] = \text{Variable}$ .

Phase aqueuse :  $H_3PO_4$  à 30 % en  $P_2O_5$ .

Le tensioactif utilisé n'intervient donc pas dans la formule du complexe extrait et par conséquent ne modifie pas la thermodynamique de l'extraction liquide - liquide.

Il en résulte, de l'étude thermodynamique, que la réaction d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique de Annaba par une microémulsion de type eau dans huile remplaçant la phase organique classique est possible et la thermodynamique de la réaction d'extraction n'est pas modifiée par la présence du tensioactif dans le système d'extraction.

Les résultats obtenus expérimentalement sont conformes avec la réaction d'extraction suivante :



### 5.3- *Etude cinétique de l'extraction de l'uranium*

#### 5.3.1- Généralités

Afin d'améliorer la cinétique de récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique par microémulsion, on a besoin de connaître la vitesse d'extraction de l'uranium et les variables affectant ce transfert. L'aspect cinétique d'un procédé d'extraction est donc un des points clés, ainsi, avec des cinétiques lentes, le temps d'agitation et de séjour est plus grand qu'avec des cinétiques rapides. L'influence de la cinétique d'extraction peut, parfois, intervenir au niveau de la sélectivité de l'extraction. Cela montre à quel point il est nécessaire de connaître la cinétique d'extraction d'un métal dans un système donné.

La présence d'un tensioactif non ionique dans un système d'extraction liquide - liquide ne modifiant pas la thermodynamique de l'extraction, son rôle se limite donc, à former la microémulsion et à en modifier la cinétique. En effet, la présence d'un tensioactif dans le système permet de diminuer fortement la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la microémulsion. Lorsque les deux phases sont agitées ensemble pour réaliser l'extraction, les gouttes de chacune des phases sont donc plus petites, ce qui permet d'augmenter la surface de contact entre les deux phases et donc d'augmenter la vitesse globale d'extraction.

Les techniques d'étude cinétique utilisées dans ce travail sont :

- cinétique d'extraction en ampoule ou en cellule à forte dispersion;
- cinétique d'extraction en cellule à aire d'interface constante.

#### 5.3.2- *Cinétique d'extraction en ampoule*

##### 5.3.2.1- Présentation de la méthode

10 ml de la phase aqueuse sont placés avec 10 ml de microémulsion dans une ampoule à décanter de 250 ml puis agités sur un agitateur secoueur pendant le temps désiré, à la fréquence de 80 coups par minute. Après l'arrêt de l'agitation, le mélange est laissé reposer pour décanter et on obtient ainsi, deux phases

parfaitement limpides. Des échantillons de la phase aqueuse sont prélevés pour doser le taux d'uranium y restant.

#### 5.3.2.2 - Influence de la concentration de tensioactif sur la cinétique d'extraction

Le tensioactif est ajouté à un système d'extraction en vue d'accélérer la cinétique d'extraction. En effet, les courbes cinétiques de la figure (V.10) montrent que le rendement de l'extraction de l'uranium augmente avec la concentration de tensioactif dans la microémulsion. Par ailleurs, plus la quantité de tensioactif présent dans le système est importante, plus rapide est l'extraction. Néanmoins, le tensioactif doit être présent dans le système en quantité suffisante, sachant qu'à la plus faible valeur de la concentration de tensioactif considérée dans la microémulsion ( $8.10^{-3}$  M) correspond un rendement d'extraction inférieur à celui observé en l'absence de tensioactif (Figure V.10).

En effet, le tensioactif présent dans le système en très faible concentration, a tendance à occuper l'interface entre la phase aqueuse et la microémulsion; il encombre ainsi, cet interface et freine le passage de l'uranium. Cet effet est plus important que celui de l'augmentation de la surface de contact; de ce fait, le rendement est faible et l'extraction est lente. Par contre, lorsque la concentration de tensioactif augmente, les effets s'inversent et la surface de contact entre les deux phases augmente. La présence du tensioactif non ionique dans un système d'extraction en quantité suffisante, rend donc, l'extraction de l'uranium plus rapide qu'elle ne l'est <sup>en</sup> l'absence de tensioactif.

Le phénomène de l'encombrement de l'interface, peut être, la raison pour laquelle l'extraction de l'uranium par solvant n'est réalisable qu'après l'élimination des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique. Ces matières organiques ont des propriétés moussantes et se placent, de préférence, à l'interface phase aqueuse - phase organique qu'elles encombrent, ce qui défavorise l'extraction.

Cependant, dans le cas de l'extraction de l'uranium par microémulsion, le tensioactif est présent dans le système en quantité suffisante, ce qui rend négligeable l'effet de l'encombrement de l'interface par les matières organiques.

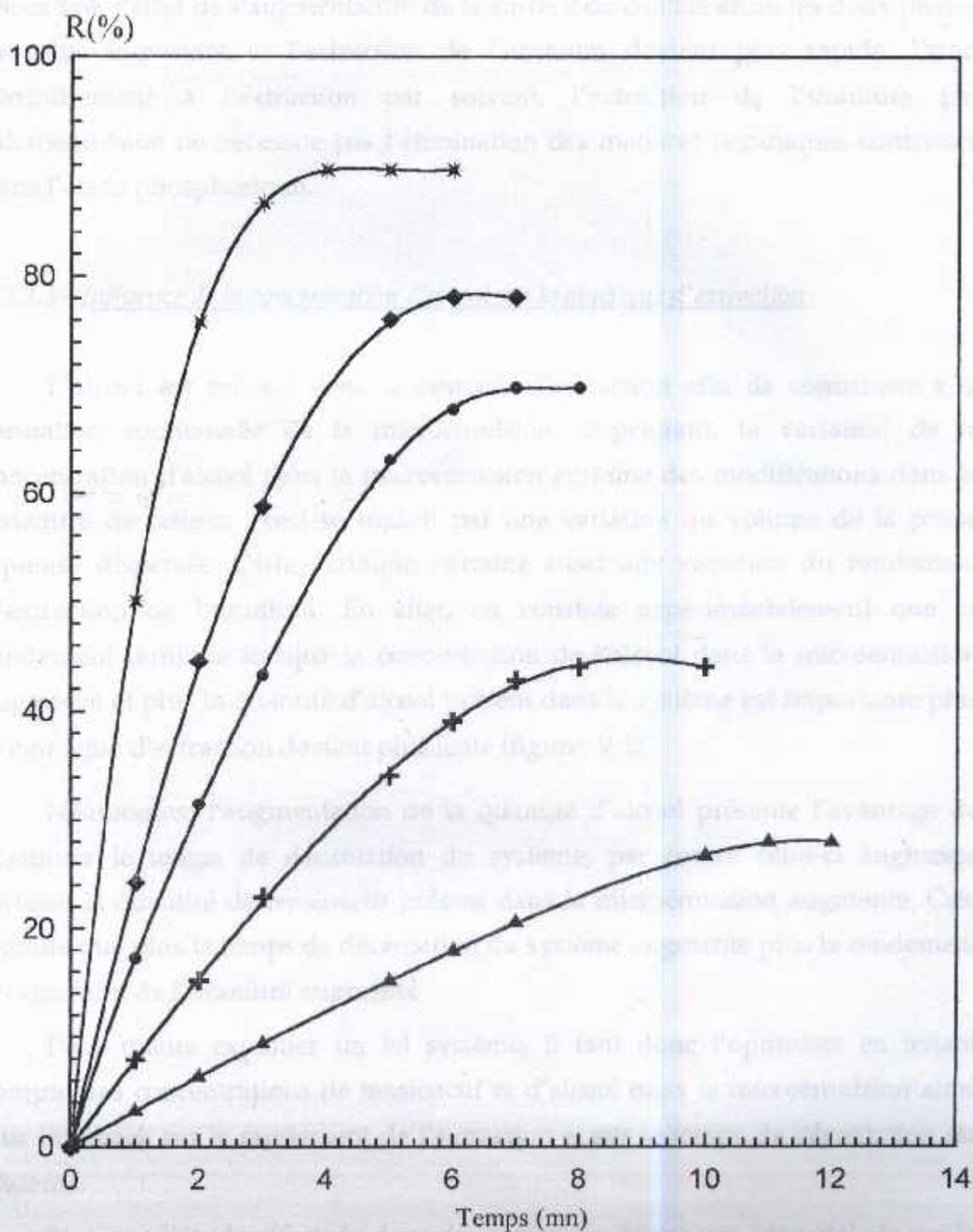


Figure (V:10) : Cinétique d'extraction de l'uranium en ampoules pour diverses quantités de tensioactif dans la microémulsion .

[TA]<sub>μE</sub> ( mol/l ) : \* : 2,6 · 10<sup>-1</sup> ; ◆ : 1,93 · 10<sup>-1</sup> ; ● : 1,3 · 10<sup>-1</sup> ;

▲ : 8 · 10<sup>-3</sup> ; + : 0

[coTA]<sub>μE</sub> = 7 · 10<sup>-2</sup> (mol/l) .

De ce fait, l'effet de l'augmentation de la surface de contact entre les deux phases est plus important et l'extraction de l'uranium devient plus rapide. Donc, contrairement à l'extraction par solvant, l'extraction de l'uranium par microémulsion ne nécessite pas l'élimination des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique.

### 5.3.2.3 - Influence de la concentration d'alcool sur la cinétique d'extraction

L'alcool est présent dans le système d'extraction afin de contribuer à la formation spontanée de la microémulsion. Cependant, la variation de la concentration d'alcool dans la microémulsion entraîne des modifications dans la structure de celle-ci ; ceci se traduit par une variation du volume de la phase aqueuse dispersée. Cette variation entraîne aussi une variation du rendement d'extraction de l'uranium. En effet, on constate expérimentalement que ce rendement diminue lorsque la concentration de l'alcool dans la microémulsion augmente et plus la quantité d'alcool présent dans le système est importante plus la cinétique d'extraction devient plus lente (figure V.11).

Néanmoins, l'augmentation de la quantité d'alcool présente l'avantage de diminuer le temps de décantation du système; par contre celui-ci augmente lorsque la quantité de tensioactif présent dans la microémulsion augmente. Cela signifie que plus le temps de décantation du système augmente plus le rendement d'extraction de l'uranium augmente

Pour mieux exploiter un tel système, il faut donc l'optimiser en tenant compte des concentrations de tensioactif et d'alcool dans la microémulsion ainsi leur influence sur le rendement de l'extraction et sur le temps de décantation du système.

Bien que l'étude effectuée dans des ampoules donne une idée globale sur la vitesse d'extraction, elle ne permet pas de contrôler la surface de contact entre les deux phases et donc ne renseigne pas sur le mécanisme d'extraction.

5.13- Cinétique d'extraction en ampoule à deux phases de l'uranium

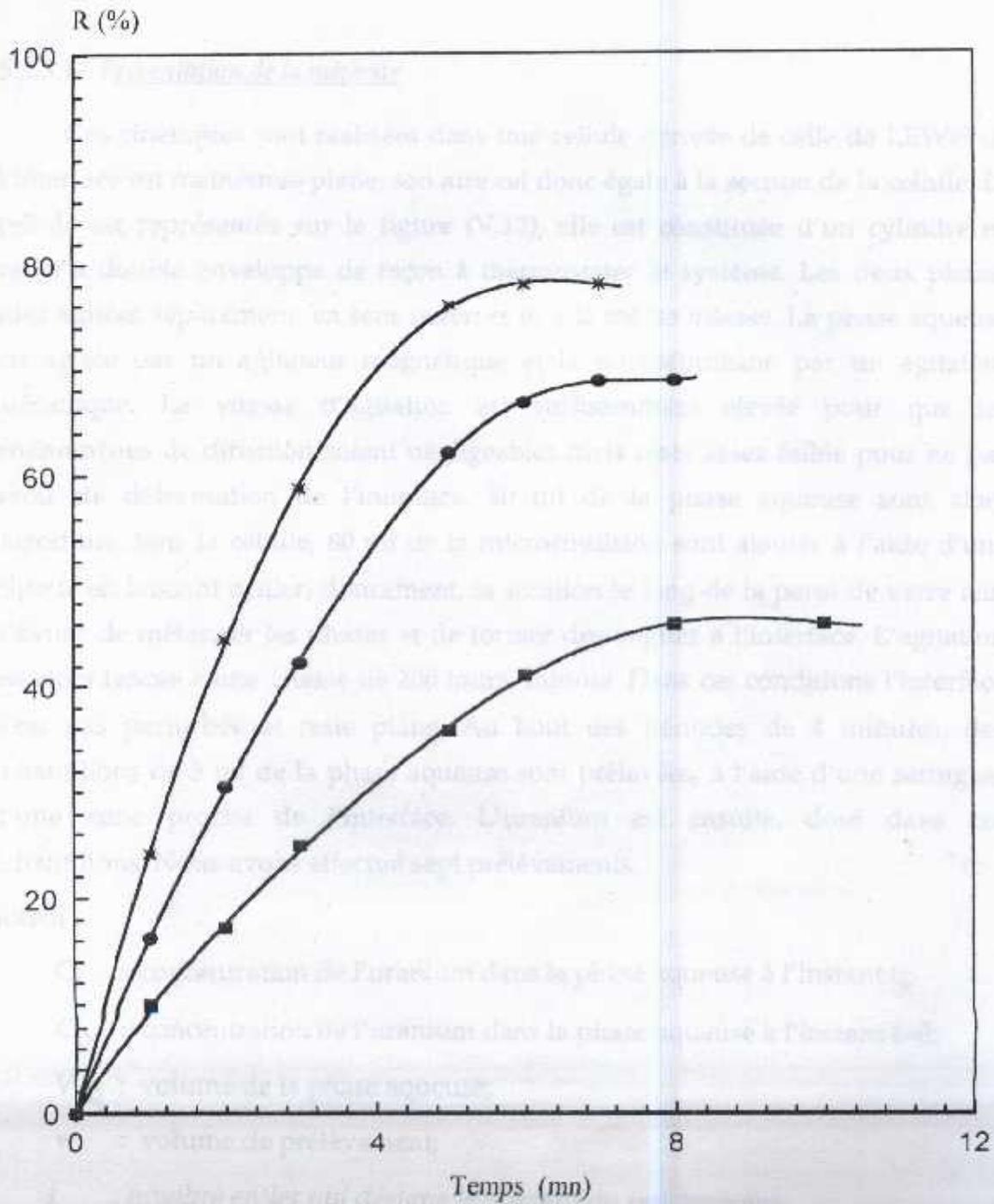


Figure (V.11) : Cinétique de l'extraction de l'uranium en ampoules pour diverses quantité d'alcool dans la microémulsion .

[Butanol]<sub>μE</sub> (M) : x : 7,1 · 10<sup>-2</sup> ; ● : 2,3 · 10<sup>-1</sup> ; ■ : 8,6 · 10<sup>-1</sup> .  
[TA]<sub>μE</sub> = 1,93 · 10<sup>-1</sup> M .

### 5.3.3- Cinétique d'extraction en cellule à aire d'interface constante

#### 5.3.3.1- Présentation de la méthode

Ces cinétiques sont réalisées dans une cellule dérivée de celle de LEWIS où l'interface est maintenue plane, son aire est donc égale à la section de la cellule. La cellule est représentée sur la figure (V.12), elle est constituée d'un cylindre en verre à double enveloppe de façon à thermostatier le système. Les deux phases sont agitées séparément, en sens inverses et à la même vitesse. La phase aqueuse est agitée par un agitateur magnétique et la microémulsion par un agitateur mécanique. La vitesse d'agitation est suffisamment élevée pour que les phénomènes de diffusion soient négligeables mais reste assez faible pour ne pas avoir de déformation de l'interface. 80 ml de la phase aqueuse sont alors introduits dans la cellule, 80 ml de la microémulsion sont ajoutés à l'aide d'une pipette en laissant couler, doucement, la solution le long de la paroi de verre afin d'éviter de mélanger les phases et de former des vagues à l'interface. L'agitation est alors lancée à une vitesse de 200 tours/minute. Dans ces conditions l'interface n'est pas perturbée et reste plane. Au bout des périodes de 4 minutes, des échantillons de 3 ml de la phase aqueuse sont prélevés, à l'aide d'une seringue, d'une zone proche de l'interface. L'uranium est ensuite, dosé dans ces échantillons. Nous avons effectué sept prélèvements.

Soient :

$C_i$  : concentration de l'uranium dans la phase aqueuse à l'instant  $t_i$ ;

$C_0$  : concentration de l'uranium dans la phase aqueuse à l'instant  $t=0$ ;

$V_{aq}$  : volume de la phase aqueuse;

$v$  : volume de prélèvement;

$i$  : nombre entier qui désigne le numéro du prélèvement;

avec :

$$C_0 = 96 \text{ ppm} ; V_{aq} = 80 \text{ ml} ; v = 3 \text{ ml}$$

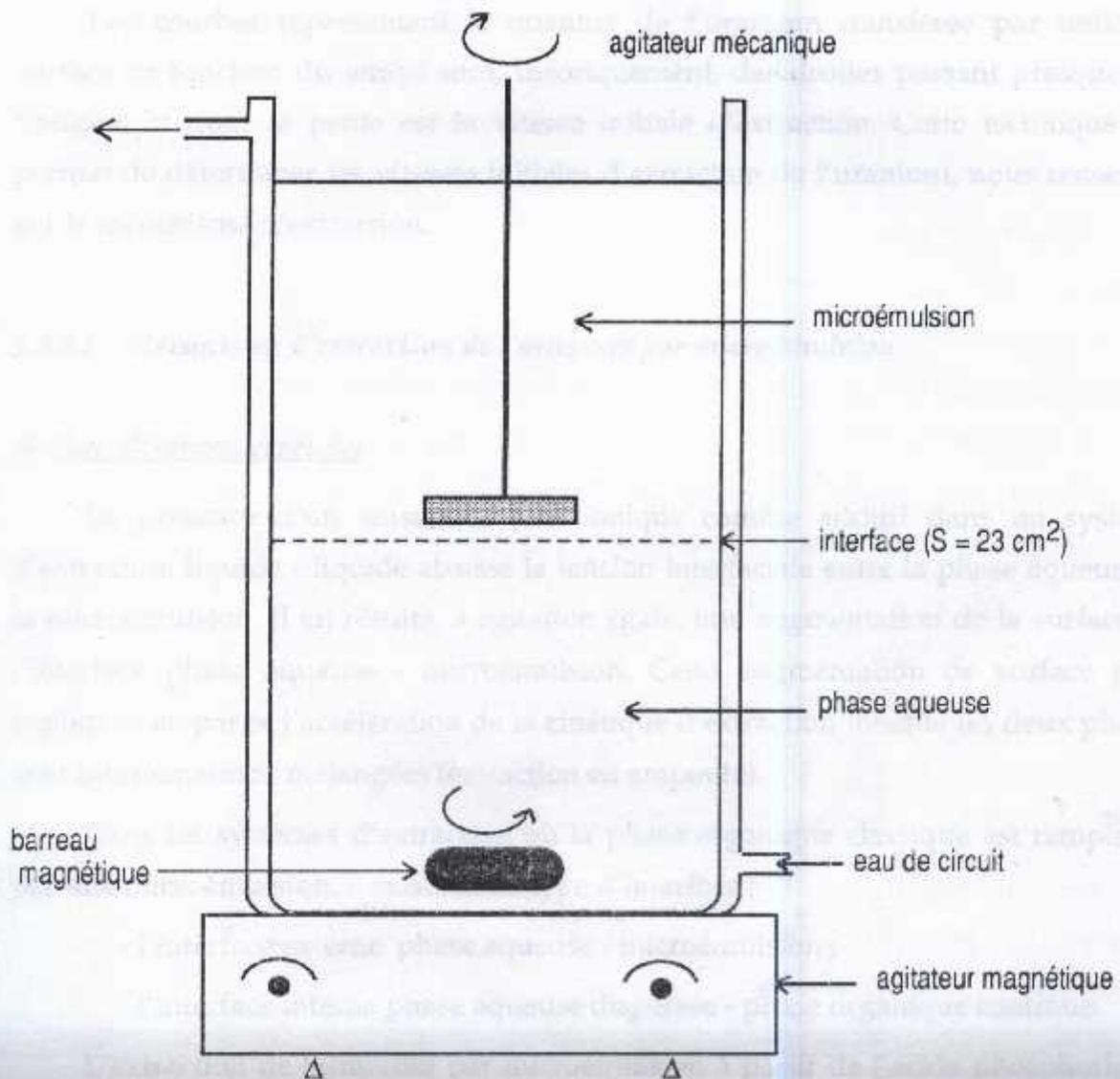


Figure (V.12) : Cellule utilisée pour l'étude cinétique de l'extraction.

La quantité  $Q_i$  de l'uranium à avoir traversé l'interface entre les instants  $t=0$  et  $t=t_i$  s'écrit :

$$Q_i = C_0 V_{aq} - C_i (V_{aq} - (i-1)v) - v \sum_{j=1}^{i-1} C_j$$

Les courbes représentant la quantité de l'uranium transférée par unité de surface en fonction du temps sont, théoriquement, des droites passant presque par l'origine et dont la pente est la vitesse initiale d'extraction. Cette technique qui permet de déterminer les vitesses initiales d'extraction de l'uranium, nous renseigne sur le mécanisme d'extraction.

### 5.3.3.2- Mécanisme d'extraction de l'uranium par microémulsion

#### A- Considérations générales

La présence d'un tensioactif non ionique comme additif dans un système d'extraction liquide - liquide abaisse la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la microémulsion. Il en résulte, à agitation égale, une augmentation de la surface de l'interface phase aqueuse - microémulsion. Cette augmentation de surface peut expliquer en partie l'accélération de la cinétique d'extraction lorsque les deux phases sont intimement mélangées (extraction en ampoule).

Dans les systèmes d'extraction où la phase organique classique est remplacée par une microémulsion, il existe deux type d'interface :

- l'interface externe phase aqueuse - microémulsion ;
- l'interface interne phase aqueuse dispersée - phase organique continue.

L'extraction de l'uranium par microémulsion à partir de l'acide phosphorique, implique une série de cinq étapes pour transporter l'ion uranyl de la phase aqueuse jusqu'à la phase interne (figure V.1) :

- transport de l'ion uranyl de la phase aqueuse jusqu'à l'interface externe ;
- complexation de l'ion uranyl à l'interface externe ;
- diffusion du complexe formé à travers la membrane ;
- dissociation du complexe d'uranyl à l'interface interne avec réduction de  $U^{6+}$  en  $U^{4+}$  (réextraction) ;
- transport de l'ion uraneux ( $U^{4+}$ ) à l'intérieur de la phase interne.

La présence d'un réducteur dans la phase interne provoque la dissociation du complexe d'uranyl et convertit  $U^{6+}$  en  $U^{4+}$ ; l'ion uraneux ( $U^{4+}$ ) n'est pas complexé et se trouve donc piégé et concentré dans la phase interne. Ainsi la concentration de l'ion uranyl dans la phase interne est négligeable, le gradient de concentration résultant à travers la membrane fournit donc une force motrice effective pour l'extraction de l'ion uranyl à partir de l'acide phosphorique.

L'étude du mécanisme d'extraction de l'uranium consiste à déterminer et localiser l'étape limitant la vitesse d'extraction. Pour cela, nous avons examiné l'influence des différents paramètres sur la vitesse initiale d'extraction de l'uranium. Les vitesses d'extraction sont déterminées à partir des courbes donnant le nombre de moles d'uranium transférées en microémulsion par unité de surface en fonction du temps. Ces courbes sont des droites du type de celle représentée sur la figure (V.13) et dont la pente est égale à la vitesse initiale d'extraction de l'uranium ( $N_0$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). On constate que la droite de cette figure ne passe pas par l'origine comme le prévoit la théorie. Ceci est dû au fait que l'extraction commence pendant l'introduction de la microémulsion dans la cellule.

#### B- Influence de la concentration de l'agent complexant sur la vitesse d'extraction

Dans le cas de l'extraction de l'uranium par solvant, l'agent complexant ( $D_2$ EHPA - TOPO) est employé pour extraire l'ion uranyl de la phase aqueuse et le stocker dans la phase organique. L'efficacité de la séparation et du stockage de l'ion uranyl dans une phase organique est très dépendante de la concentration du mélange  $D_2$ EHPA-TOPO [6]. Par contre, dans le système d'extraction de l'uranium par microémulsion, l'agent complexant n'est pas employé comme agent de stockage; son rôle se limite donc, à complexer l'ion uranyl à l'interface externe et de faciliter son transport à travers la membrane organique jusqu'à l'interface interne où il est dissocié et l'ion uranyl est converti en ion uraneux insoluble dans la membrane. Par conséquent, la concentration du mélange  $D_2$ EHPA - TOPO nécessaire est beaucoup plus faible que dans le cas de l'extraction par solvant.

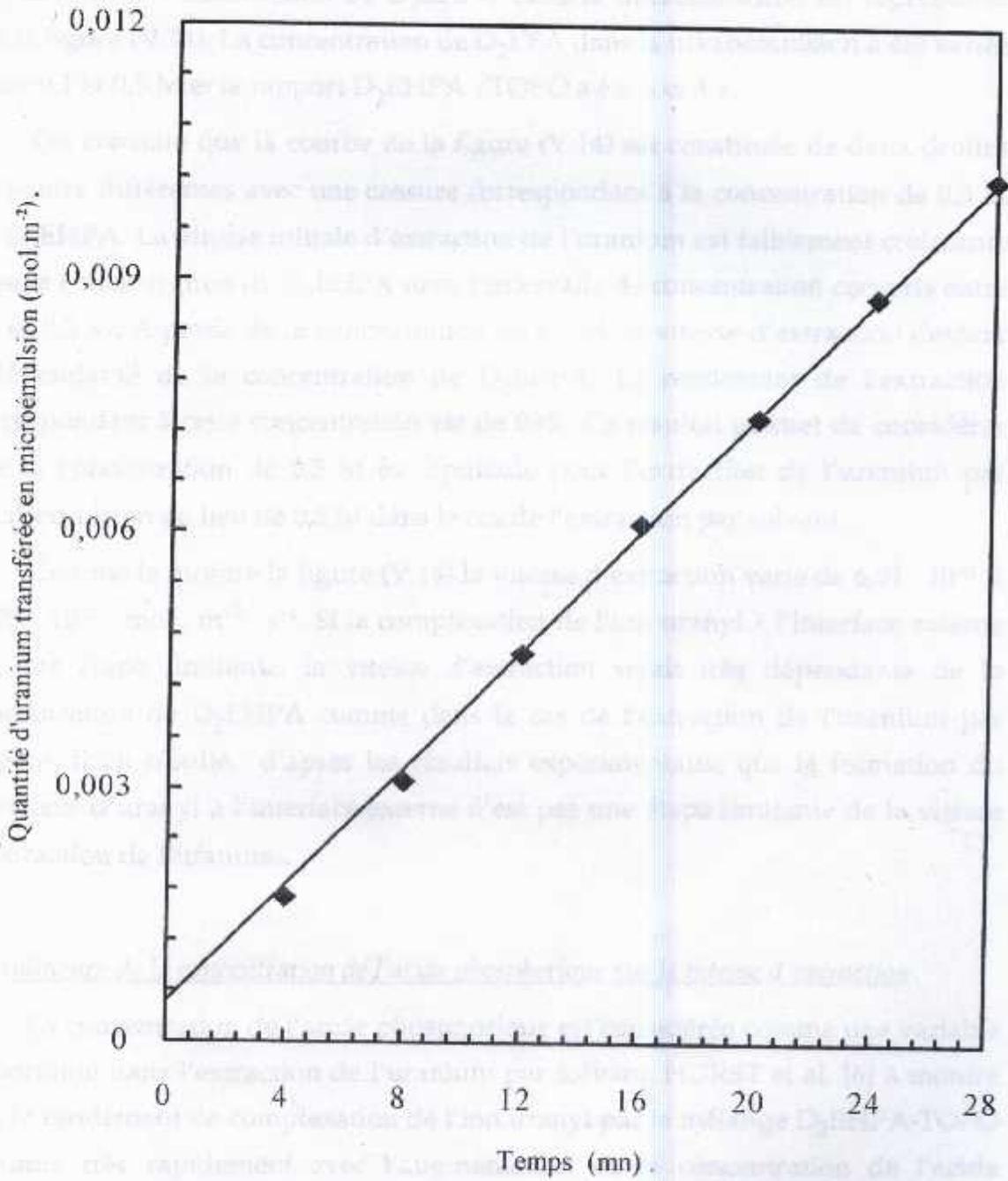


Figure (V.13) : Variation de la quantité d'uranium transférée en microémulsion en fonction du temps

La courbe donnant la variation de la vitesse d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration de  $D_2EHPA$  dans la microémulsion est représentée sur la figure (V.14). La concentration de  $D_2EPA$  dans la microémulsion a été variée entre 0,1 et 0,5 M et le rapport  $D_2EHPA / TOPO$  a été fixé à 4.

On constate que la courbe de la figure (V.14) est constituée de deux droites de pentes différentes avec une cassure correspondant à la concentration de 0,3 M de  $D_2EHPA$ . La vitesse initiale d'extraction de l'uranium est faiblement croissante avec la concentration de  $D_2EHPA$  dans l'intervalle de concentration compris entre 0,1 et 0,3 M. A partir de la concentration de 0,3 M, la vitesse d'extraction devient indépendante de la concentration de  $D_2EHPA$ . Le rendement de l'extraction correspondant à cette concentration est de 89%. Ce résultat permet de considérer que la concentration de 0,3 M est optimale pour l'extraction de l'uranium par microémulsion au lieu de 0,5 M dans le cas de l'extraction par solvant.

Comme le montre la figure (V.14) la vitesse d'extraction varie de  $6,51 \cdot 10^{-6}$  à  $7,075 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si la complexation de l'ion uranyl à l'interface externe est une étape limitante, la vitesse d'extraction serait très dépendante de la concentration de  $D_2EHPA$  comme dans le cas de l'extraction de l'uranium par solvant. Il en résulte, d'après les résultats expérimentaux, que la formation du complexe d'uranyl à l'interface externe n'est pas une étape limitante de la vitesse d'extraction de l'uranium.

### C- Influence de la concentration de l'acide phosphorique sur la vitesse d'extraction

La concentration de l'acide phosphorique est considérée comme une variable importante dans l'extraction de l'uranium par solvant. HURST et al. [6] à montré que le rendement de complexation de l'ion uranyl par le mélange  $D_2EHPA$ -TOPO diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'acide phosphorique.

Pour examiner l'influence de cette concentration sur l'extraction de l'uranium par microémulsion, nous avons soumis à l'extraction, un acide synthétique dont la concentration en  $H_3PO_4$  varie entre 5 et 10 M, de teneur en uranium 100 ppm et un acide industriel de Annaba dont la concentration varie

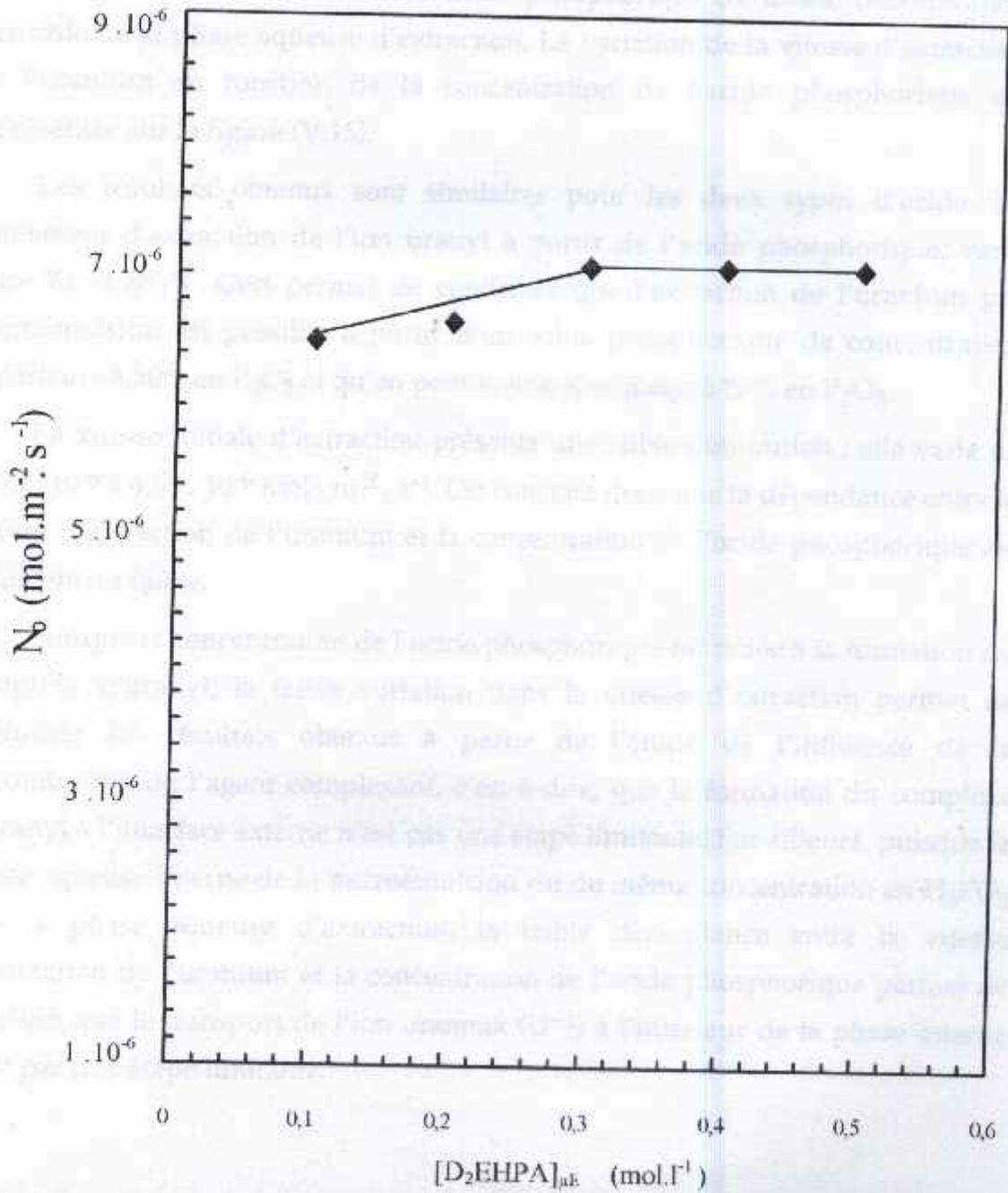


Figure (V.14) : Variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration de D<sub>2</sub>EHPA .

Microémulsion : D<sub>2</sub>EHPA/TOPO=4 ; [TA]<sub>μk</sub>=2,6 · 10<sup>-1</sup> M ;

[coTA]<sub>μk</sub>=7 · 10<sup>-2</sup> M .

Phase aqueuse : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 30 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .

entre 5,3 M (30% en  $P_2O_5$ ) et 10,6 M (50% en  $P_2O_5$ ). La phase interne de la microémulsion est constituée d'un acide phosphorique de même concentration que celle de la phase aqueuse d'extraction. La variation de la vitesse d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration de l'acide phosphorique est représentée sur la figure (V.15).

Les résultats obtenus sont similaires pour les deux types d'acide. Le rendement d'extraction de l'ion uranyl à partir de l'acide phosphorique, varie entre 74 et 89 %. Ceci permet de confirmer que l'extraction de l'uranium par microémulsion est possible à partir d'un acide phosphorique de concentration supérieure à 30% en  $P_2O_5$  et qu'on peut même aller jusqu'à 50% en  $P_2O_5$ .

La vitesse initiale d'extraction présente une faible diminution ; elle varie de  $7,075 \cdot 10^{-6}$  à  $4,65 \cdot 10^{-6}$  mol . m<sup>-2</sup> . s<sup>-1</sup>. On constate donc que la dépendance entre la vitesse d'extraction de l'uranium et la concentration de l'acide phosphorique est notablement faible.

Puisque la concentration de l'acide phosphorique est reliée à la formation du complexe d'uranyl, la faible variation dans la vitesse d'extraction permet de confirmer les résultats obtenus à partir de l'étude de l'influence de la concentration de l'agent complexant, c'est-à-dire, que la formation du complexe d'uranyl à l'interface externe n'est pas une étape limitante. Par ailleurs, puisque la phase aqueuse interne de la microémulsion est de même concentration en  $H_3PO_4$  que la phase aqueuse d'extraction, la faible dépendance entre la vitesse d'extraction de l'uranium et la concentration de l'acide phosphorique permet de conclure que le transport de l'ion uraneux ( $U^{+4}$ ) à l'intérieur de la phase interne n'est pas une étape limitante.

#### D- Influence de la température sur la vitesse d'extraction

La température est, également, une variable importante dans l'extraction de l'uranium par solvant. Le coefficient de distribution de l'uranium est inversement proportionnel à la température ; il augmente très rapidement lorsque la température diminue [92].

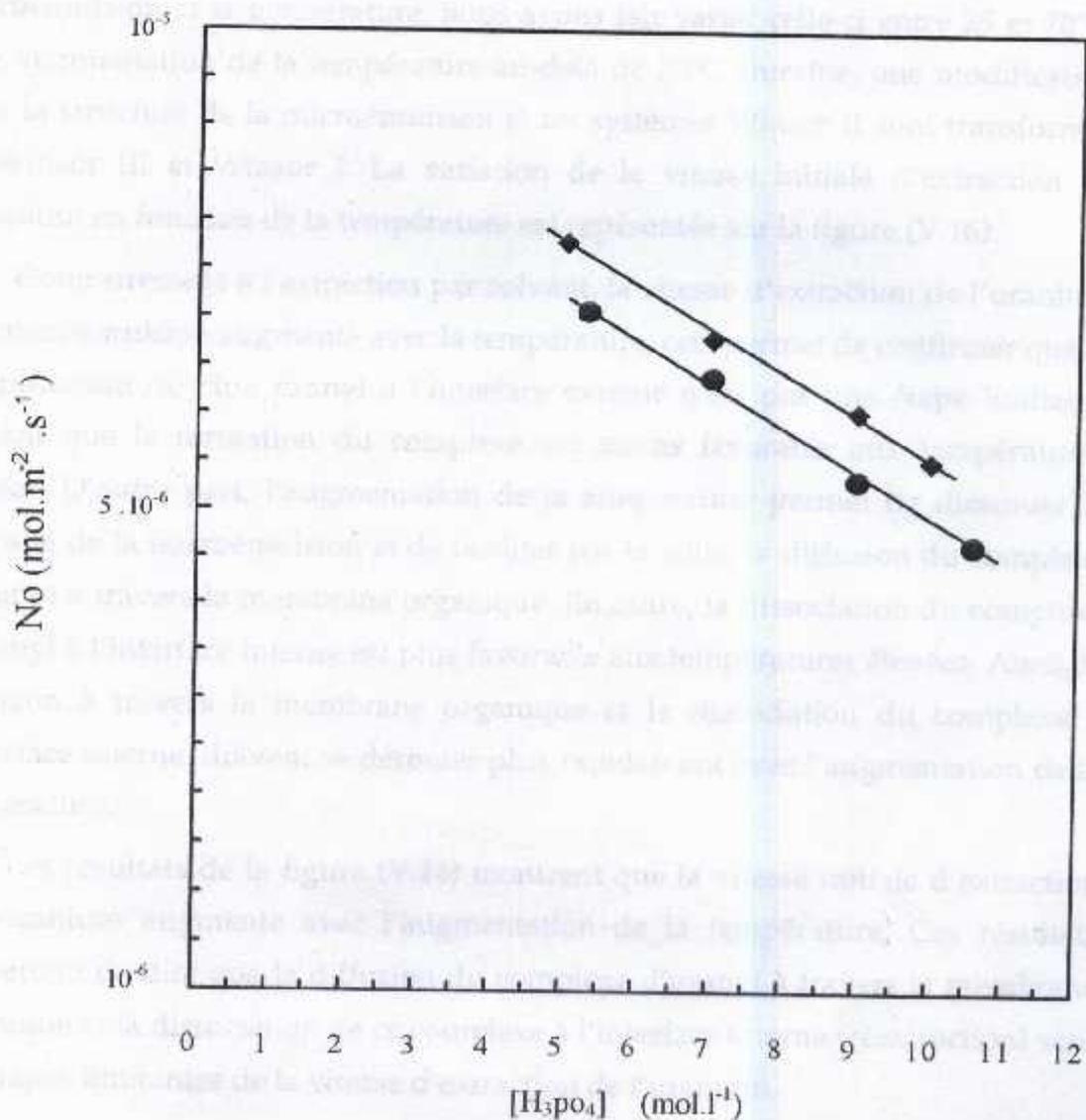


Figure (V.15) : Variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la concentration de l'acide phosphorique.

Microémulsion :  $[D_2EHPA]_{\mu E} = 0,3 \text{ M}$  ;  $D_2EHPA/TOPO = 4$  ;

$[TA]_{\mu E} = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ;  $[CoTA]_{\mu E} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Phase aqueuse : ● : Acide A ; ◆ : Acide B.

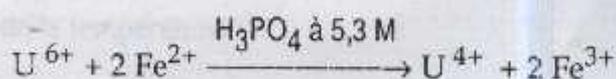
Pour étudier la dépendance entre l'extraction de l'uranium par microémulsion et la température, nous avons fait varier celle-ci entre 25 et 70°C. Une augmentation de la température au-delà de 70°C entraîne, une modification dans la structure de la microémulsion et les systèmes Winsor II sont transformés en Winsor III et Winsor I. La variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la température est représentée sur la figure (V.16).

Contrairement à l'extraction par solvant, la vitesse d'extraction de l'uranium par microémulsion augmente avec la température, ceci permet de confirmer que la complexation de l'ion uranyl à l'interface externe n'est pas une étape limitante sachant que la formation du complexe est moins favorable aux températures élevées. D'autre part, l'augmentation de la température permet de diminuer la viscosité de la microémulsion et de faciliter par la suite, la diffusion du complexe d'uranyl à travers la membrane organique. En outre, la dissociation du complexe d'uranyl à l'interface interne est plus favorable aux températures élevées. Ainsi, la diffusion à travers la membrane organique et la dissociation du complexe à l'interface interne, doivent se dérouler plus rapidement avec l'augmentation de la température.

Les résultats de la figure (V.16) montrent que la vitesse initiale d'extraction de l'uranium augmente avec l'augmentation de la température. Ces résultats permettent de dire que la diffusion du complexe d'uranyl à travers la membrane organique et la dissociation de ce complexe à l'interface interne (réextraction) sont des étapes limitantes de la vitesse d'extraction de l'uranium.

Il résulte de l'étude cinétique en cellule à aire d'interface constante, que la vitesse initiale d'extraction de l'uranium est limitée par les étapes suivantes :

- diffusion du complexe d'uranyl à travers la membrane organique ;
- dissociation du complexe d'uranyl à l'interface interne (réaction de réextraction) qui peut se traduire par l'équation chimique suivante :



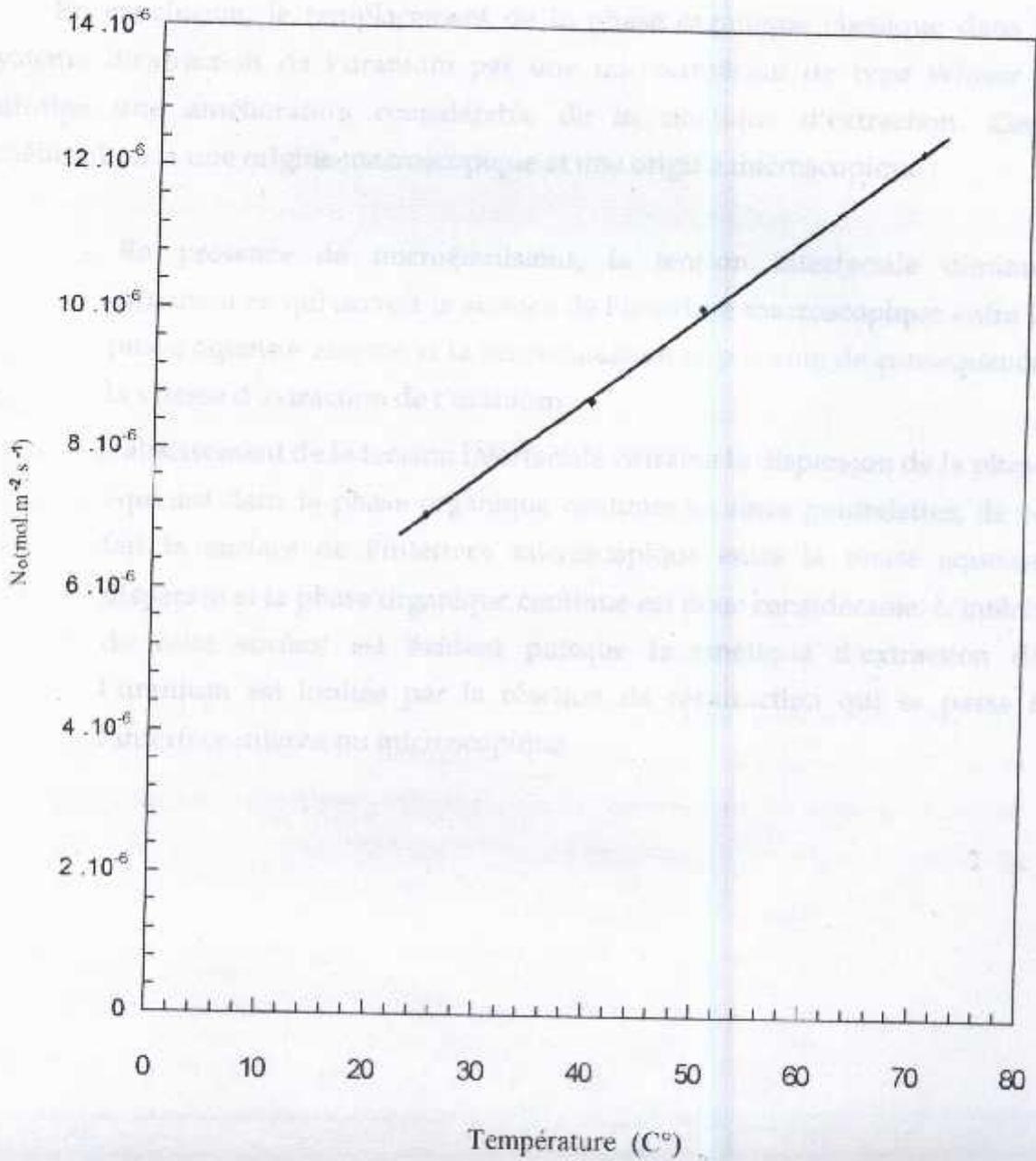


Figure (V.16) : Variation de la vitesse initiale d'extraction de l'uranium en fonction de la température .

Microémulsion :  $[\text{D}_2\text{EHPA}]_{\mu\text{E}}=0,3 \text{ M}$  ;  $\text{D}_2\text{EHPA}/\text{TOPO}=4$  ;

$[\text{TA}]_{\mu\text{E}}=2,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ;  $[\text{coTA}]_{\mu\text{E}}=7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  .

Phase aqueuse :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 30 % en  $\text{P}_2\text{O}_5$  .

En conclusion, le remplacement de la phase organique classique dans le système d'extraction de l'uranium par une microémulsion de type Winsor II entraîne une amélioration considérable de la cinétique d'extraction. Cette amélioration a une origine macroscopique et une origine microscopique :

- En présence de microémulsions, la tension interfaciale diminue fortement ce qui accroît la surface de l'interface macroscopique entre la phase aqueuse externe et la microémulsion et par voie de conséquence, la vitesse d'extraction de l'uranium.
- L'abaissement de la tension interfaciale entraîne la dispersion de la phase aqueuse dans la phase organique continue en fines gouttelettes; de ce fait la surface de l'interface microscopique entre la phase aqueuse dispersée et la phase organique continue est donc considérable. L'intérêt de cette surface est évident puisque la cinétique d'extraction de l'uranium est limitée par la réaction de réextraction qui se passe à l'interface interne ou microscopique.

Rapport des phases $(V_{aq}/V_{org})$	2/1	4/1	8/1	10/1	12/1
Rendement d'extraction (%)	30	37	64	83	86

Tableau II.2 - Rendement de rapport des phases  $(V_{aq}/V_{org})$  sur le rendement d'extraction de l'uranium.

Ces résultats montrent que le rendement d'extraction de l'uranium diminue faiblement avec l'augmentation du rapport des phases  $(V_{aq}/V_{org})$ . Ainsi, pour un rapport de 12/1, le rendement d'extraction de l'uranium à partir de l'actinopléromique est de 86%. Ceci tend à prouver que nous avons atteint un rapport optimal. Ceci fait valoir l'intérêt de l'usage de microémulsion de type Winsor II dans le rendement d'extraction.

#### 5.4 Détermination du nombre d'étages théoriques :

La détermination du nombre d'étages théoriques nécessaires à l'épuisement de la phase aqueuse pour un système d'extraction à contre-courant d'un métal, peut être réalisée par l'utilisation du diagramme de McCabe -Thiele. Pour cela, il est nécessaire de construire, graphiquement, l'isotherme d'extraction et la droite opératoire.

L'isotherme d'extraction de l'uranium par microémulsion consiste en une représentation graphique de la concentration de l'uranium dans la microémulsion en fonction de celle en équilibre avec elle dans la phase aqueuse. Quant à la droite opératoire, c'est une représentation graphique du bilan de masse; cette droite qui passe par le point d'abscisse correspondant à la concentration d'épuisement de la phase aqueuse (d'ordonnée nulle), est de pente égale au rapport des volumes des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ). La concentration d'épuisement de la phase aqueuse est fixée, expérimentalement, à 10 ppm, il reste à choisir le rapport des phases.

Pour la plupart des procédés d'extraction, il est souhaitable de travailler avec un rapport élevé des phases afin de minimiser la taille des équipements et les pertes des produits chimiques utilisés. Pour fixer ce rapport, on a étudié son effet sur le rendement d'extraction de l'uranium. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau ( V.9) :

Rapport des volumes des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ )	2 / 1	4 / 1	6 / 1	8 / 1	10 / 1	12 / 1
Rendement d'extraction en (%)	90	87	84	83	80	78

Tableau (V.9) : Influence du rapport des volumes des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ) sur le rendement d'extraction de l'uranium.

Ces résultats montrent que le rendement d'extraction de l'uranium diminue faiblement avec l'augmentation du rapport des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ). Ainsi, pour un rapport de 12/1, le rendement d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique est de 78%. Ceci nous a permis de choisir ce rapport comme rapport optimal. Cette faible influence du rapport ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ) sur le rendement d'extraction

de l'uranium est due au fait que dans le système d'extraction de l'uranium par microémulsion, l'agent complexant est employé pour faciliter le transport de l'ion uranyl à travers la membrane organique et non pas comme agent de stockage. Le mélange D<sub>2</sub>EHPA - TOPO nécessaire par volume de charge est donc plus faible pour l'extraction par microémulsion que pour l'extraction classique par solvant qui exige un rapport des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ) égal à 2.

Une fois le rapport des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ) fixé, on construit, sur le même graphe, l'isotherme d'extraction et la droite opératoire de pente 12/1. A partir du point situé sur la droite opératoire et dont l'abscisse est égale à la teneur initiale en uranium de la phase aqueuse (96 ppm), on trace une courbe en escalier jusqu'à atteindre la concentration d'épuisement de la phase aqueuse. Le nombre d'intersection avec l'isotherme d'extraction représente le nombre d'étages théoriques. Le diagramme de McCabe -Thiele pour l'extraction de l'uranium par microémulsion est représenté sur la figure (V.17).

En utilisant l'acide phosphorique de Annaba avec les conditions suivantes :

- $[U]_{aq} = 96 \text{ ppm}$  ;
- $V_{aq}/V_{\mu E} = 12/1$  ;
- $[D_2EHPA]_{\mu E} = 0,3 \text{ M}$  ;
- $D_2EHPA / TOPO = 4/1$  ;
- $[TA]_{\mu E} = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  ;
- $[coTA]_{\mu E} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

le diagramme de McCabe -Thiele indique qu'environ 90% de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique peut être récupéré dans trois étages théoriques.

On note que dans le système d'extraction de l'uranium par microémulsion, les opérations d'extraction et de réextraction sont réalisées simultanément, tandis que dans le système d'extraction classique par solvant, ces opérations sont réalisées séparément et chaque opération nécessite quatre étages théoriques.

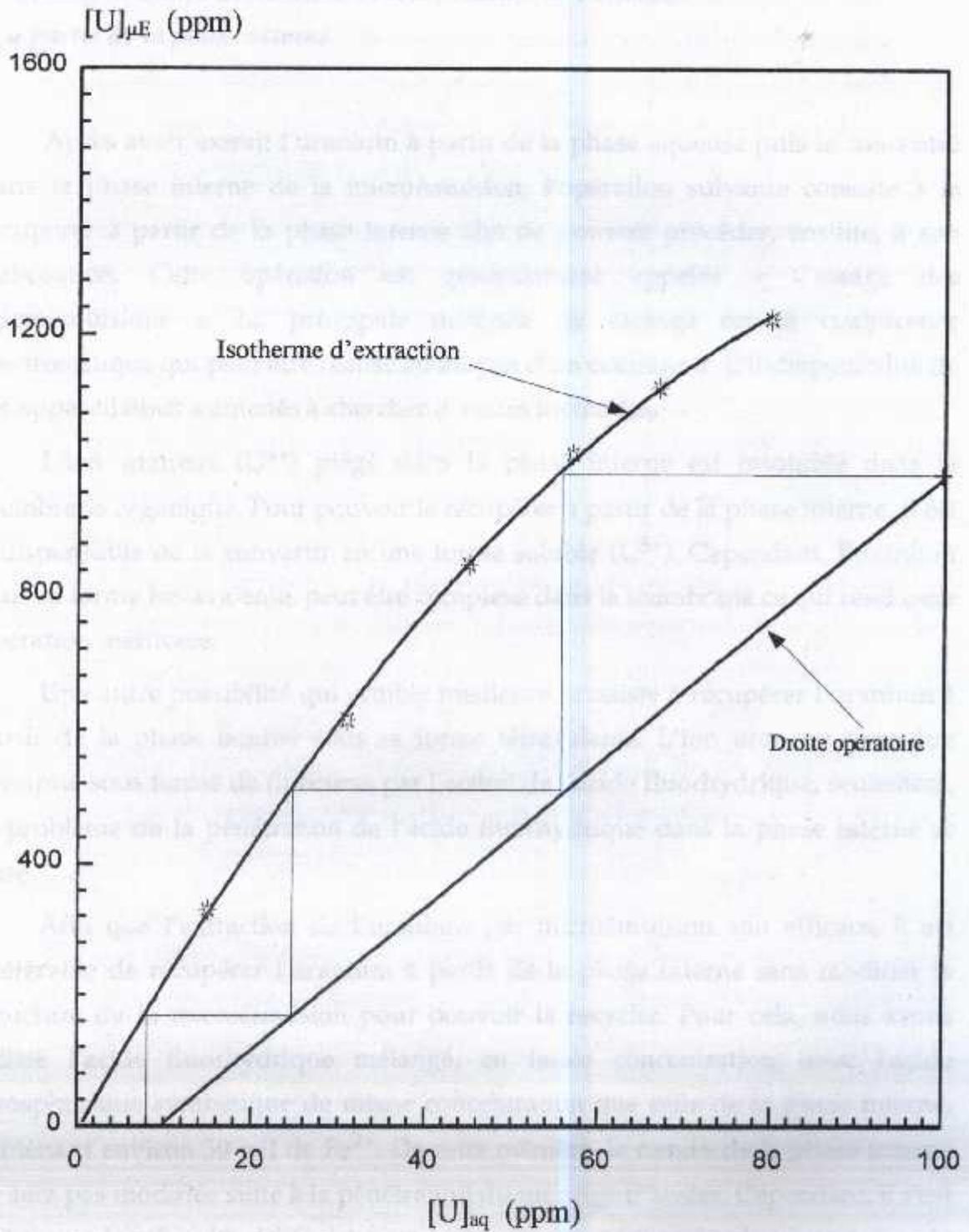


Figure (V.17) : Diagramme de McCabe-Thiele pour l'extraction de l'uranium par microémulsion .

## 6- Cassage des microémulsions et récupération de l'uranium à partir de la phase interne

Après avoir extrait l'uranium à partir de la phase aqueuse puis le concentré dans la phase interne de la microémulsion, l'opération suivante consiste à le récupérer à partir de la phase interne afin de pouvoir procéder, ensuite, à son élaboration. Cette opération est généralement appelée « Cassage des microémulsions ». La principale méthode de cassage est la coalescence électrostatique qui peut être réalisé au moyen d'un coalesseur. L'indisponibilité de cet appareil nous a amenés à chercher d'autres méthodes.

L'ion uraneux ( $U^{4+}$ ) piégé dans la phase interne est insoluble dans la membrane organique. Pour pouvoir le récupérer à partir de la phase interne, il est indispensable de le convertir en une forme soluble ( $U^{6+}$ ). Cependant, l'uranium sous sa forme hexavalente, peut être complexé dans la membrane ce qui rend cette opération inefficace.

Une autre possibilité qui semble meilleure, consiste à récupérer l'uranium à partir de la phase interne sous sa forme tétravalente. L'ion uraneux peut être précipité sous forme de fluorures par l'action de l'acide fluorhydrique, seulement, le problème de la pénétration de l'acide fluorhydrique dans la phase interne se pose.

Afin que l'extraction de l'uranium par microémulsion soit efficace, il est préférable de récupérer l'uranium à partir de la phase interne sans modifier la structure de la microémulsion pour pouvoir la recycler. Pour cela, nous avons utilisé l'acide fluorhydrique mélangé, en faible concentration, avec l'acide phosphorique synthétique de même concentration que celle de la phase interne, contenant environ 30 g/l de  $Fe^{2+}$ . De cette manière, la nature de la phase interne ne sera pas modifiée suite à la pénétration du mélange d'acides. Cependant, il s'est avéré que la microémulsion est saturée par la phase interne et le contact avec le mélange d'acides n'aboutit à aucune pénétration. Pour résoudre ce problème, nous avons ajouté un tensioactif comme dans le cas de formulation des microémulsions; celui-ci doit être le même que celui utilisé dans la formulation

afin d'éviter la modification de la structure de la microémulsion. L'addition du tensioactif permet de diminuer la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase aqueuse contenant le mélange d'acides, ce qui entraîne la dispersion de cette phase dans la microémulsion et assure une pénétration de l'acide fluorhydrique à l'intérieur de la phase interne.

La procédure suivie dans la récupération de l'uranium à partir de la phase interne consiste à mélanger ensemble, dans un tube à vis, la microémulsion chargée en uranium, la phase aqueuse ( $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$  synthétique) contenant environ 30 g /l de  $\text{Fe}^{2+}$  et le tensioactif (Arkopal N-090). Le mélange est agité puis laissé se décanter, après quoi, on constate l'apparition d'un précipité blanc au fond du tube ; c'est le fluorure d'uranium ( $\text{UF}_4$ ). Si la microémulsion reste trouble après la décantation, on ajoute du butanol jusqu'à ce qu'elle devienne limpide sans qu'il y ait apparition d'une troisième phase. Les deux phases sont ensuite séparées, la microémulsion est recyclée et la phase aqueuse est filtrée pour récupérer le précipité de fluorure d'uranium. Cette phase aqueuse peut être recyclée à son tour pour une nouvelle récupération de l'uranium. Plusieurs expériences ont été effectuées en vue de récupérer l'uranium à partir de la phase interne de la microémulsion. Celles-ci nous ont permis de fixer les conditions suivantes :

- la phase aqueuse :  $\text{HF}$  à 6% +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  synthétique à 30% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  contenant environ 30 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  ;
- le tensioactif (Arkopal N-090) est en quantité variables suivant le système considéré; néanmoins; le rapport du volume de la phase interne de la microémulsion au volume dispersé du mélange d'acides ne doit pas dépasser 4/1.

Après la récupération de l'uranium à partir de la phase interne, la composition de la microémulsion est modifiée du fait de l'addition du tensioactif et la dispersion de la phase aqueuse. Pour pouvoir recycler cette microémulsion, il suffit de réajuster sa composition en ajoutant les différents constituants de la microémulsion en quantités convenables. Plusieurs manipulations d'extraction de l'uranium ont été effectuées avec des microémulsions recyclées. Les résultats sont les mêmes que ceux obtenus auparavant.

La récupération de l'uranium à partir de la phase interne semblait, au début, un obstacle majeur à l'application des microémulsions à l'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique. Cependant, la précipitation de l'uranium sous forme de fluorures, qui est une méthode facilement réalisable, nous a permis de franchir cet obstacle et de ce fait, le procédé d'extraction de l'uranium par microémulsion devient possible et très efficace.

### 7- Comparaison entre l'extraction de l'uranium par microémulsion et l'extraction classique par solvant :

A la fin de cette étude, il est très intéressant de faire une comparaison entre l'extraction de l'uranium par microémulsion et l'extraction classique par solvant. Les principales différences entre ces deux procédés peuvent se résumer comme suit :

- a) Dans l'étape de prétraitement de l'acide phosphorique, le procédé d'extraction par microémulsion nécessite l'élimination des solides et l'oxydation de l'uranium tandis que le procédé d'extraction par solvant nécessite en plus, l'élimination des matières organiques.
- b) Dans le procédé par microémulsion, les opérations d'extraction et de réextraction sont effectuées simultanément dans trois étages. Par contre, dans le procédé par solvant, ces opérations sont effectuées séparément et chacune dans quatre étages.
- c) Sachant que dans le procédé par microémulsion, la membrane organique est un milieu de transport de l'uranium et non pas un milieu de stockage, le rapport des volumes des phases ( $V_{aq}/V_{\mu E}$ ) est égal à 12/1, quant au procédé par solvant le rapport des volumes des phases ( $V_{aq}/V_{org}$ ) est égal à 2/1. Pour la même raison, la concentration des mélanges d'extractants dans la membrane organique est, approximativement, la moitié de celle employée dans le procédé d'extraction par solvant.
- d) Contrairement à l'extraction par solvant, le procédé par microémulsion est capable de traiter un acide phosphorique à 50 % en  $P_2O_5$  et peut ainsi, être appliqué à l'acide produit par le procédé à l'hémihydrate.
- e) Le procédé par microémulsion est capable de traiter l'acide phosphorique à une température de  $60^\circ C$  tandis que le procédé d'extraction par solvant, nécessite le refroidissement de l'acide à  $40-45^\circ C$  et de ce fait, ce dernier doit être réchauffé à la sortie de la batterie d'extraction ce qui est évitable pour le procédé d'extraction par microémulsion.

## CONCLUSION

Dans le cadre d'amélioration de la méthode classique d'extraction de l'uranium à partir de l'acide phosphorique, nous nous sommes proposés au remplacement de la phase organique simple dans le système d'extraction conventionnelle par une microémulsion de type eau dans huile.

L'application des microémulsions à l'extraction de l'uranium ne modifie pas la thermodynamique de l'extraction liquide - liquide, elle influence cependant la cinétique de l'extraction. En effet, la présence d'une microémulsion dans le système d'extraction de l'uranium améliore considérablement la cinétique d'extraction en augmentant la surface de contact entre les deux phases lors de l'agitation et par voie de conséquence, la vitesse d'extraction de l'uranium.

L'étude du mécanisme d'extraction de l'uranium par microémulsion permet de suggérer que le transport de l'uranium, à partir de la charge aqueuse jusqu'à la phase interne de la microémulsion, est contrôlé par la diffusion du complexe d'uranyl à travers la membrane organique et par la réaction de décomplexation à l'interface interne.

Les résultats d'extraction par microémulsion montrent qu'environ 90 % de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique peut être récupéré dans trois étages théoriques d'extraction et de réextraction avec un rapport des volumes des phases égal à 12/1.

La récupération de l'uranium piégé dans la phase interne par précipitation sous forme de fluorures est une méthode efficace pour la régénération et le recyclage de la microémulsion.

Les nombreux avantages, que présente l'extraction de l'uranium par microémulsion, faisaient de celle-ci une technique concurrente de la méthode d'extraction conventionnelle par solvant et conduisent ainsi, à une importante réduction dans le coût de récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique.

Enfin, ce travail montre que la microémulsion est une technique très efficace pour l'amélioration des différentes méthodes de séparation. Cette technique, qui peut être également appliquée à d'autres éléments présents dans l'acide phosphorique, offre un nouveau progrès vers la récupération des métaux précieux à partir des solutions de lixiviation et l'élimination des métaux lourds à partir des eaux usées et des effluents industriels. En fait, toute opération hydrométallurgique employant la technique d'extraction conventionnelle par solvant, présente un domaine potentiel pour l'application de la technologie des microémulsions.



## 2.2.2.2.2.2.

Acide di (2 - méthyl - 5) phosphorique (D<sub>2</sub>EMPA) (OH)  
Chlorure de triéthylamine (TEAO)

## 2.2.2.2.2.2.

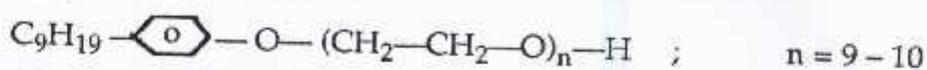
Résumé : ce produit de densité égale à 0,93, a été obtenu par la raffinerie de Barraki.

## ANNEXE

### A- Produits chimiques utilisés

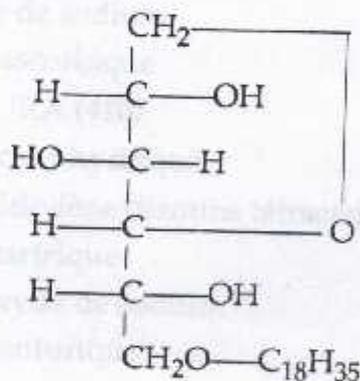
#### 1- Tensioactifs

- Nonylphénol polyglycoléther : ce composé de formule développée



nous a été fourni par la société Hoechst (Algérie) qui le commercialise sous le nom Arkopal N-090, la densité de ce produit est égale à 1,10

- Monooléate de sorbitanne : ce composé de formule développée



nous a été fourni par la société Henkel (Algérie) qui le commercialise sous le nom Dehymuls SMO, la densité de ce produit est égale à 1,08.

#### 2- Extractants

- Acide di (2 - éthylhexyl) phosphorique (D<sub>2</sub>EHPA) : BDH
- Oxyde de trioctylphosphine (TOPO) : Merck

#### 3- Diluant

- Kérosène : ce produit de densité égale à 0,79, nous a été fourni par la raffinerie de Barraki.

#### 4- Alcools

- Butanol - 1 : Panreac
- Pentanol - 1 : Fluka
- Hexanol -1 : Fluka

#### 5- Pour la phase aqueuse dispersée

- Acide phosphorique : Cheminova
- Sulfate de fer : Panreac

#### 6- Pour la dosage

- Arsénazo I : Riedel de Haën
- Sulfate d'uranyl : Merck
- Chlorate de sodium : Merck
- Sulfate de sodium : Panreac
- Acide ascorbique : BDH
- Résine IRA (420) : Rohm and Haas
- Acide chlorhydrique : Fluka
- Acide éthylène diamine tétracétique : Purum
- Acide tartrique : GmbH
- Hydroxyde de sodium : NTL
- Acide sulfurique : Panreac

#### 7- Divers

- Eau oxygénée : Fluka
- Acide fluorhydrique : Panréac

#### B- Matériel utilisé

- Agitateur Secoueur Universel
- pH - mètre Gerhart Schot
- Spectrophotomètre UV - Visible (Spekol 11) Karl Zeiss

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **HOWARD L. WHITE**  
"Introduction to Industrial Chemistry", Wiley Interscience, New York (1986)
- [2] **E. IONESCU**  
"Deuxième congrès international des composés phosphatés", Boston, 7 (1980)
- [3] **N. LOUNAMA, L. N. NUNIMAKA**  
"Second colloque international des composés phosphatés", ID/WG, Kiev (1971)
- [4] **R. DUMON, S.A. HEURTY**  
Information Chimie, N° 172, 185 (1977)
- [5] **I. EZAHR**  
Ind. Min. Tech., 4, 367 (1984)
- [6] **F. G. HURST, D.J. CROUSE, K. B. BROWN**  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 122 (1972)
- [7] **F. G. HURST, D.J. CROUSE**  
U.S. Patent 3, 711,591 (1973)
- [8] **J. FRANCOIS, E. SIALINO**  
Brevet français 77-20552 (1977)
- [9] **P. MICHEL, G. RANGER, P. COROMPT, P. BON**  
Int. Sol. Ext. Conf. , Liège (1980)
- [10] **M. BERGERET, PECHINEY-UGINE KUHLMANN**  
Information Chimie, N° 214, 181 (1981)
- [11] **F. J. HURST, D. J. CROUSE**  
Ind.Eng.Process Des.Develop. , 13, 286 (1974)
- [12] **M. BENIDICT**  
" Nuclear Chemical Handbook" , Second Ed. Mc Graw Hill, USA (1981)

- [13] J. Y. GRIAS  
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1984)
- [14] P. FOURRE  
Thèse de Docteur ès Science, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1984)
- [15] P.A. SCHWEITZER  
"Hand Book of Separation Technics for Chemical Engineers",  
Mc Graw Hill, New york (1979)
- [16] G. M. RITCEY, A.W. ASHBROOK  
"Solvent extraction", Part I, Elsevier, Amesterdam (1984)
- [17] J. HALA  
dans "Ion Exchange ans solvent extraction", Vol. 10, P. 239,  
Ed. J.A. MARINSKY et Y. MARCUS, Marcel Dekker, New York (1988)
- [18] Z. KOLARIK  
Reviews in Inorganic Chemistry, **10**, 27 (1989)
- [19] J.L. SABOT  
Thèse de Docteur ès Sciences, Université de Paris (VI) (1979)
- [20] J. W. FRANKENFELD, R. P. CAHN, N. N. LI  
*Sep. Sci. Technol.* , **16**, 385 (1981)
- [21] B. M. KIM  
*J. Membr. Sci.* , **21**, 5 (1984)
- [22] M. BOUMEZIOUD, H. S. KIM, C. TONDRE  
*Colloids and surfaces*, **41**, 255 (1989)
- [23] P. FOURRE, D. BAUER, J. LEMERLE  
*Anal. Chem.* , **55**, 662 (1983)
- [24] P. FOURRE, D. BAUER  
*C. R. Hebd. Seances, Acad. Sci. II*, **292**, 1077 (1981)
- [25] R. F. CALTON, P. PRICE, P. M. QUAN  
*Int. Solv. Ext. Conf.* , 189 (1983)
- [26] R. J. WHEWELL  
*Chemistry and Industry*, **18**, 755 (1977)

[27] G. M. RITCEY, A. W. ASHBROOK

"Solvent Extraction", Part II, Elsevier, Amsterdam (1979)

[28] H. FREISER

Int. Solv. Ext. Conf. , 1, Paper 80-II (1980)

[29] V. V. TARASOV, G. A. YAGODIN, A. PICHUGIN, S. IVAKHNO

Abstracts Int. Solv. Ext. Conf. , Am. Inst. Chem. Eng. , Denver, P. 299 (1983)

[30] K. KONDO, S. TAKAHASHI, T. TSUNEYUKI, F. NAKASHIO

J. Chem. Eng. Japan, 11, 193 (1987)

[31] M. A. HUGHES, K. IPINMOROTI

Abstracts Int. Solv. Ext. Conf. , Am. Inst. Chem. Eng. , Denver, P. 305 (1983)

[32] Y. MIYAKE, M. HARADA

Reviews in Inorganic Chemistry, 10, 65 (1989)

[33] N. M. RICE, M. NEDVED

Hydrometallurgy, 1, 139 (1975)

[34] G. F. VANDERGRIFT, E. P. HOWITH

J. Inorg. Nucl. Chem. , 39, 1425 (1977)

[35] V. V. TARASOV, G. A. YAGODIN

dans "Ion Exchange and solvent extraction", Vol. 10, P. 141,

Ed. J.A. MARINSKY et Y. MARCUS, Marcel Dekker, New York (1988)

[36] D. S. FLETT, D. N. OKUHARA, D. R. SPINK

J. Inorg. Nucl. Chem. , 35, 2471 (1973)

[37] P. R. DANESI, C. CIANETTI

Sep. Sci. Technol. , 17, 961 (1982)

[38] A. DEROUCHE, C. TONDRE

Colloids and Surfaces, 48, 243 (1990)

[39] M. ISMAEL, C. TONDRE

J. Membr. Sci, 72, 181 (1992)

[40] C. TONDRE, A. XENAKIS

Faraday Disc. Chem. Soc. , 77, 115 (1984)

- [41] **K. SHINODA, S. FRIBERG**  
"Emulsions and solubilization", Wiley Interscience, New York (1986)
- [42] **B. VINCENT, S.S. DAVIS**  
dans "Colloid Science", Vol. 3, P. 193, Ed. D. H. EVERETT,  
Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London (1979)
- [43] **R. LEUNG, M. J. HOU, D. O. SHAH**  
dans "Surfactants in Chemical Process Engineering", Surfactant. Sci. Ser. ,  
Vol. 28 P. 315 Ed. D. T. WASAN, M. E. GINN, Marcel Dekker, New York (1988)
- [44] **L. M. PRINCE**  
dans "Emulsions and Emulsion Technology", Part I, P. 125, Ed. K. J. LISSANT,  
Marcel Dekker, New York (1974)
- [45] **L. M. PRINCE**  
dans "Microemulsion, Theory and Practice", P. 1. Ed. L. M. PRINCE,  
Academic Press New York (1977)
- [46] **K. SHINODA, H. KUNIEDA**  
J. Colloid Interface Sci. , 42, 381 (1973)
- [47] **S. FRIBERG**  
dans "Microemulsion, Theory and Practice", P. 133. Ed. L. M. PRINCE,  
Academic Press New York (1977)
- [48] **L. M. PRINCE**  
dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1, P. 45,  
Ed. K. L. MITTAL Plenum Press, New York (1977)
- [49] **A. XENAKIS**  
Thèse de Docteur ès Sciences, Université de Nancy I (1985)
- [50] **A. BERTHOD**  
Journal de Chimie Physique, 80, 407 (1983)
- [51] **L. M. PRINCE**  
J. Colloid Interface Sci. , 52, 182 (1975)

- [52] W. GERBACIA, H. L. ROSANO  
J. Colloid Interface Sci. , 44, 242 (1973)
- [53] E. SJÖBLOM, S. FRIBERG  
J. Colloid Interface Sci. , 67, 16 (1978)
- [54] W. GERBACIA,  
dans "Colloid and Interface Science", Vol. II, P. 245, Ed. M.KERKER, Academic  
Press, New York (1976)
- [55] E. RUCKENSTEIN  
dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 2, P. 755,  
Ed. K. L. MITTAL Plenum Press, New York (1977)
- [56] C. A. MILLER, L. E. SCRIVEN  
J. Colloid Interface Sci. , 33, 271 (1970)
- [57] K. J. LISSANT  
dans "Emulsions and Emulsion Technology", Part I, P. 71, Ed. K. J. LISSANT,  
Marcel Dekker, New York (1974)
- [58] F. J. OVEJERRO - ESCUDERO, H. ANGELINO, G. CASAMATTA  
ISEC - 86, II- 139 (1986)
- [59] R. OBER, C. TAUPIN  
J. Phys. Chem. , 84, 2418 (1980)
- [60] K. SHINODA, H. TAKEDA  
J. Colloid Interface Sci. , 32, 642 (1970)
- [61] A. VAN DALEN, K. W. GERRITSMA, J. WIJKSTRA  
J. Colloid Interface Sci. , 48, 122 (1974)
- [62] D. F. C. MORRIS  
J. Colloid Interface Sci. , 51, 52 (1975)
- [63] M. L. ROBBINS  
dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 2, P. 713,  
Ed. K. L. MITTAL Plenum Press, New York (1977)
- [64] C. HUH  
J. Colloid Interface Sci. , 71, 408 (1979)

- [65] S. YIV, R. ZANA  
J. Colloid Interface Sci. , 65, 286 (1978)
- [66] A. J. CALJE, W. G. M. AGTEROF, A. VRIJ  
dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 2, P. 779,  
Ed. K. L. MITTAL, Plenum Press New York (1977)
- [67] P. G. DE GENNES, C. TAUPIN  
J. Phys. Chem. , 86, 2943 (1986)
- [68] P. G. DE GENNES, C. TAUPIN  
J. Phys. Chem. , 86, 2294 (1982)
- [69] A. XENAKIS, C. TONDRE  
J. Colloid Interface Sci. , 117, 422 (1987)
- [70] A. XENAKIS, C. SELVE, C. TONDRE  
Talanta, 34, 509(1987)
- [71] W. J. GETTINS, J. E. RASSING, E. WYN-JONES  
dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1, P. 347,  
Ed. K. L. MITTAL, Plenum Press New York (1977)
- [72] R. A. MACKAY, C. HERMANISKY, R. AGARWAL  
dans "Colloid and Interface Science", Vol. II, P. 289, Ed. M. KERKER, Academic  
Press, New York (1976)
- [73] V.K.BANSAL, D.SHAH, J.P.O'CONNEL  
J. Colloid Interface Sci., 75, 462 (1980)
- [74] M. CLAUSSE, R. J. SHEPPARD. C. BONED, C. G. ESSEX  
dans "Colloid and Interface Science", Vol. II, P. 233, Ed. M. KERKER, Academic  
Press, New York (1976)
- [75] G. B. THURSTON, J. L. SA LAGER, R. S. SCHECHTER  
J. Colloid Interface Sci., 70, 517 (1979)
- [76] H. F. EICKE, R. KUBIC, H. HAMMERICH  
J. Colloid Interface Sci., 90, 27 (1982)
- [77] L. M. PRINCE  
dans "Microemulsion, Theory and Practice", P. 21. Ed. L. M. PRINCE,  
Academic Press New York (1977)

[78] V. K. BANSAL, D. O. SHAH

[78] V. K. BANSAL, D. O. SHAH

[78] V. K. BANSAL, D. O. SHAH  
dans "Microemulsions, Theory and Practice", P. 149. Ed. L. M. PRINCE,  
Academic Press New York (1977)

[79] Y. S. LEONG, G. REISS, F. CANDAU

J. Phys. Chem. , 78, 279 (1981)

[80] A. T. FLORENCE

dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1, P. 55,  
Ed. K. L. MITTAL, Plenum Press New York (1977)

[81] A. JAYAKRISHNAN, K. KALAIARASI, D. O. SHAH

J. Soc. Cosmet. Chem. , 34, 355 (1983)

[82] R. A. MACKAY, K. LETTS, C. JONES

dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 2, P. 807,  
Ed. K. L. MITTAL, Plenum Press New York (1977)

[83] J. KIWI, M. GRATZEL

J. Am. Chem. Soc. , 100, 6314 (1978)

[84] J. M WIENCEK, S. QUTUBUDDIN

Colloids and Surfaces, 29, 119 (1988)

[85] M. HARADA, N. SHINBARA, M. ADACHI, Y. MIYAKE,

J. Chem. Eng. Japan, 23, 50 (1990)

[86] Fiche Technique (ASMIDAL), Annaba

[87] M. BOUFATIT, A. BENHASSAINE

"Etude spectrophotométrique des réactions de l'arsnazo III- application à l'analyse  
des solutions uranifères", 1<sup>er</sup> Colloque National de Chimie, Alger (1982)

[88] F. T. AWADALLA, F. HABASHI

Fresenius Z Anal. Chem, 324, 33 (1986)

[89] A. BENHASSAINE

" Une nouvelle source d'excitation : les plasmas ",

1<sup>er</sup> Colloque National de Chimie, Alger (1982)

[90] A. LOUNIS

Thèse de Magister, C. E. N, Alger (1983)

[91] Y. MIYAKE, H. MATSUYAMA, MNISHIDA

*Hydrometallurgy*, 23, 19 (1990)

[92] I. BRCIC, I. FATOVIC, S. MELES

*Hydrometallurgy*, 18, 117 (1987)

[93] C. F. BAES

*J. Phys. Chem.*, 60, 878 (1956)

[94] B. J. THAMER

*J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4298 (1957)