

UNE DESCRIPTION COMPLÈTE DU MÉCANISME DE CO-EXTRACTION DE L'URANIUM (VI) ET DU TECHNÉTIUM (VII) PAR DEHIBA

P. Moeyaert^a, C. Sorel^a, M. Miguiditchian^a, T. Dumas^a, D. Guillaumont^a, Ph. Moisy^a
J.-F. Dufrière^b, S. De Sio^c

^a- CEA, DEN, Marcoule, Département de Radiochimie et Procédés, F-30207 Bagnols sur Cèze, France
^b- ICSM, F-30207 Bagnols sur Cèze, France
^c- AREVA NC, BU Recyclage, F-92084 Paris La Défense Cedex, France

INTRODUCTION

Le multi-recyclage de l'uranium et du plutonium

Enjeu du multi-recyclage :

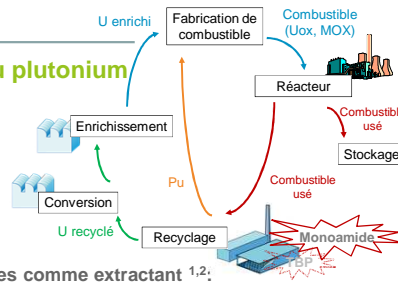
- Développer un procédé de séparation par extraction liquide-liquide pour :
 - Limiter le recours à l'usage d'uranium naturel
 - Mieux gérer le plutonium

Avantages d'un procédé utilisant les monoamides comme extractant 1,2 :

- Procédé simplifié
- Traitement de combustibles plus riches en Pu que ceux actuellement retraités

But de l'étude

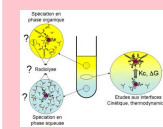
- Identifier le mécanisme d'extraction du technétium par le monoamide DEHIBA
- Modéliser les phénomènes mis en jeu
- Utilisation du code de simulation PAREX pour construire un schéma de procédé



Démarche : du tube à essai à la modélisation des procédés

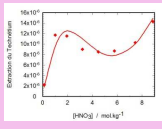
- Mesure de coefficients de distribution
- Acquisition de données thermodynamiques

- Modélisation physico-chimique des équilibres d'extraction

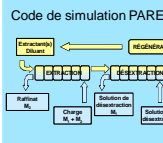


Échelle macroscopique

Modélisation physico-chimique

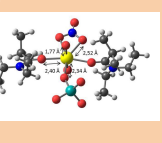


Objectifs : D, FS, % récupération



Modélisation de procédés

Échelle moléculaire



- Développement de schémas de procédés
- Optimisation des paramètres

- Stoechiométrie des complexes
- Compréhension des mécanismes d'extraction

MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE

L'extraction liquide-liquide

Phase aqueuse :

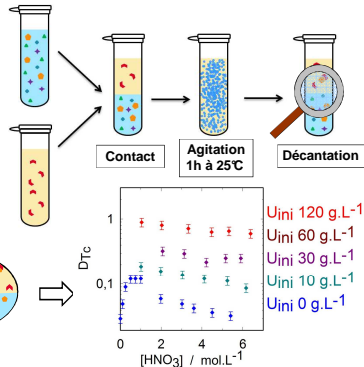
- H₂O
- HNO₃ 0,1-6 M
- UO₂(NO₃)₂ 0-120 g.L⁻¹
- H₂TcO₄ 10⁻³ M + traceur γ^{99m}Tc

Phase organique :

DEHIBA / TPH

Analyses :

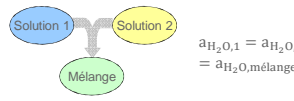
- Potentiométrie
- Spectrométrie γ
- Spectrophotométrie UV-vis



Caractérisation des écarts à l'idéalité

Solutions de dissolution = mélanges complexes d'électrolytes avec concentrations élevées et variables

La théorie des solutions simples



$$a_{H_2O,1} = a_{H_2O,2} = a_{H_2O,mélange}$$

Relation de Mikulin

$$Y_1 = \frac{v_1 \cdot \gamma_1^{bi} \cdot m_1^{bi}}{\sum m_i \cdot v_i}$$

Application de la relation de Mikulin au cas de l'acide pertechnétique H₂TcO₄

$$Y_{H_2TcO_4} = \frac{v_{H_2TcO_4} Y_{H_2TcO_4}^{bi} m_{H_2TcO_4}^{bi}}{v_{H_2TcO_4} Y_{H_2TcO_4}^{bi} m_{H_2TcO_4}^{bi} + v_{HNO_3} m_{HNO_3} + v_{UO_2(NO_3)_2} m_{UO_2(NO_3)_2}}$$

Mesure de l'activité d'eau

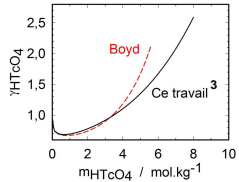
$$a_{H_2O} = \exp\left(\frac{\phi - 1}{m}\right)$$

Calcul du coefficient osmotique

$$\phi = - \frac{\ln a_{H_2O}}{m M_{H_2O}}$$

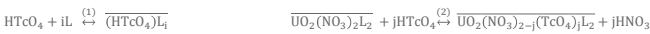
Calcul du coefficient d'activité par intégration de la relation de Gibbs-Duhem

$$\ln \gamma = \phi - 1 + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} dm$$



Modélisation physico-chimique

Proposition des mécanismes d'extraction prépondérants :



$$K_{(HTcO_4)_i L_i} = \frac{[(HTcO_4)_i L_i]}{[L]^i [HTcO_4]^i} \quad Y_{(HTcO_4)_i L_i} = \frac{[(HTcO_4)_i L_i]}{[HTcO_4]^i}$$

$$K_{UO_2(NO_3)_2 + jHTcO_4} = \frac{[UO_2(NO_3)_{2-j}(TcO_4)_j L_2] [HNO_3]^j}{[UO_2(NO_3)_2] [HTcO_4]^j} \quad Y_{UO_2(NO_3)_2 + jHTcO_4} = \frac{[UO_2(NO_3)_{2-j}(TcO_4)_j L_2] [HNO_3]^j}{[UO_2(NO_3)_2] [HTcO_4]^j}$$

Méthode :

Résolution de bilans de matière pour :

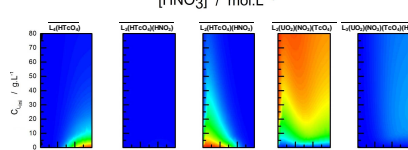
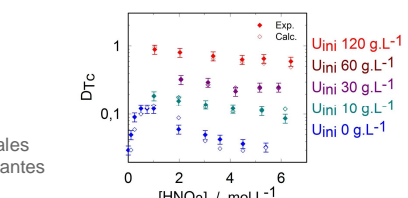
- U, Tc, H, H₂O en phase aqueuse
- l'extractant en phase organique

Minimisation de la différence entre concentrations organiques expérimentales et calculées par optimisation des constantes d'extraction K :

$$\min \sum \left(\frac{[X]_{calc} - [X]_{exp}}{[X]_{exp}} \right)^2$$

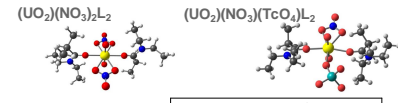
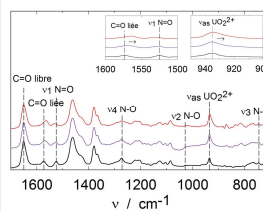
5 complexes retenus :

- 3 majoritaires en l'absence d'U(VI)
- 2 majoritaires en présence d'U(VI)



Caractérisation structurale du complexe L₂(UO₂)(NO₃)(TcO₄)

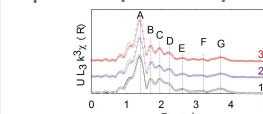
Spectroscopie infrarouge couplée à des calculs de chimie théorique (DFT)



Type de vibration	ν / cm ⁻¹			
	v C=O liée	v C=O liée	v _{as} UO ₂ ²⁺	v _s UO ₂ ²⁺
UO ₂ (NO ₃) ₂	1573	1587	935	933
UO ₂ (NO ₃)(TcO ₄) ₂	-	1576	-	930

→ Modifications en 1^{ère} sphère de coordination de l'U en présence de Tc
→ Proposition d'une structure préférentielle du complexe UO₂(NO₃)(TcO₄)₂= base pour l'ajustement des spectres EXAFS

Spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS)



	NC-U-O _{eq}	d _{U-O_{eq}} / Å
1	6	2,48
2	5,7	2,47
3	5,3	2,45

→ Substitution d'un NO₃⁻ par un TcO₄⁻
→ TcO₄⁻ coordonné de façon monodentate à l'uranyle

CONCLUSION & PERSPECTIVES

- Échelle macroscopique : mise en évidence du phénomène de co-extraction U(VI)-Tc(VII) et modélisation avec prise en compte des effets de milieu
- Échelle moléculaire : identification du mode de coordination et validation du mécanisme de co-extraction proposé
- Approche multi-échelle appliquée à d'autres systèmes (TBP, Ru ...)

RÉFÉRENCES

1. N. Condamin, Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) par des N,N-dialkylamides, 1989.
2. N. Condamin, Étude de l'extraction du technétium à l'état d'oxydation (VII) par des molécules à fonction amide. État d'avancement. Note Interne - NT94-11, CEA, 1994.
3. P. Moeyaert, L. Abiad, C. Sorel, J. F. Dufrière, P. Moisy, A. Ruas and M. Miguiditchian, The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015.
4. P. Moeyaert, T. Dumas, D. Guillaumont, M. Miguiditchian, C. Sorel, J. F. Dufrière and Ph. Moisy, Inorganic Chemistry, 2016.