N° d'ordre : 41569

#### **Thèse**

Présentée à

## L'université de Lille I - Sciences et Technologies

par

#### **Nathalie MABILE**

en vue d'obtenir le grade de

#### Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies Filière : molécules et matière condensée

# Compréhension et optimisation de la décontamination des oxydes d'uranium lors de leur conversion en peroxyde

Rapporteur	M. Marc Dubois	Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand
Rapporteur	M. Nicolas Clavier	Chargé de Recherche CNRS – ICSM Marcoule
Examinateur	M. Gérard Cote	Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
Examinateur	M. Marc Leblanc	Professeur à l'Université du Mans
Examinateur	M. Bertrand Morel	Responsable R&D AREVA NC
Examinateur	M. Mehdi Arab	Ingénieur de Recherche AREVA NC
Co-encadrante	Mme. Murielle Rivenet	Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Directeur de thèse	M. Francis Abraham	Professeur à l'Université Lille 1

Thèse préparée au sein du laboratoire UCCS - UMR CNRS 8181 École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

#### Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Francis Abraham, professeur à l'USTL et madame Murielle Rivenet, maître de conférences à l'ENSCL pour leur encadrement tout au long de ces trois années de thèse ainsi que pour leurs idées et conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie également messieurs Bertrand Morel et Mehdi Arab du Hall de Recherche de Pierrelatte pour leur disponibilité, leur implication et les nombreux échanges tout au long de ces travaux ainsi que pour m'avoir permis d'ajouter cette dimension industrielle qui m'est si chère à un travail un peu plus fondamental.

Mes remerciements sincères aux membres du jury. Tout d'abord à messieurs Marc Dubois, professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et Nicolas Clavier, chargé de recherches CNRS à l'ICSM Marcoule pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi qu'à messieurs Gérard Cote, professeur à l'ENSCP et Marc Leblanc, professeur à l'Université du Mans pour avoir accepté de prendre part à ce jury et pour leurs remarques qui me seront utiles pour la suite.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe Chimie du Solide de l'UCCS pour leur accueil et les nombreux échanges qui ont fait de ces trois ans des années agréables. À cette occasion, je souhaite remercier tout particulièrement mesdames Laurence Burylo, Nora Djelal et Elise Berrier ainsi que messieurs Frédéric Capet, Maxence Wandewalle et Philippe Devaux pour les nombreuses analyses et la gestion pratique de la vie scientifique du laboratoire.

Mes remerciements également à messieurs Laurent Delevoye, Marc Bria et Bertrand Revel pour leur disponibilité et leur aide précieuse dans la réalisation des expériences et l'interprétation des résultats obtenus en RMN.

Un grand merci à tous les post-doctorants, thésards et masters que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années de thèse pour leur bonne humeur, les bons moments ainsi que les grands débats « hautement scientifiques » qui ont pu en découler. Merci donc à Almaz, Ana, Anne-Lise, Blaise, Clément, Denis, Esperanza, Florence, Florent, Giuliano, Guillaume G, Guillaume PS, Ibtissem, Jacob, Manon, Margot, Marine, Nacho, Nicolas, Prashant, Rénald, RIdvan, Sandra, Tanguy, Thomas, Vadim, Vincent, Xavier.

Egalement merci aux amis rencontrés sur les terrains de volley lillois et aux autres qui me soutiennent depuis plusieurs années déjà.

Enfin, je tiens tout particulièrement remercier ma famille : mes parents et mes sœurs ainsi que mon compagnon Jérémy, pour leur soutien indéfectible depuis tant d'années et sans qui je n'en serais probablement pas là aujourd'hui.

Merci.

# TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
CHAPITRE I : Contexte de l'étude et état de l'art	5
I. Résumé des travaux précédents	5
I.A. Procédé industriel actuel et en développement	5
I.B. Conversion des oxydes en peroxydes d'uranium	11
II. Vanadium	13
II.A. Le vanadium à l'état solide	13
II.A.1. Oxydes de vanadium	13
II.A.2. Vanadates	21
II.A.3. Les composés uranium-vanadium	21
II.B. Système Vanadium - Eau	24
II.C. Décontamination du vanadium	26
II.C.1. Etude des procédés industriels	26
II.C.2. Complexation du vanadium	28
III. Titane et Zirconium	32
III.A. Composés solides comportant titane et zirconium	32
III.A.1. Les oxydes de titane et de zirconium	32
III.A.2. Les fluorures de titane et de zirconium	35
III.B. Réactivité des éléments (IV) en milieu aqueux	37
III.B.1. Cas du titane	37
III.B.2. Cas du zirconium	38
III.C. Réactivité des éléments (IV) en milieux complexant	41
III.C.1. En milieu H2O2	41

III.C.2. En milieu fluorures	42
III.D. Décontaminations de l'uranium des éléments +IV	45
III.D.1. Cas du titane	45
III.D.2. Cas du zirconium	47
IV. Conclusion de l'étude bibliographique	50
CHAPITRE II : Etude de la décontamination en vanadium	53
I. Présentation, synthèse et caractérisation des différents matériaux utilisés	53
I.A. NaVO <sub>3</sub> et V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53
I.A.1. Spectroscopie infrarouge	53
I.A.2. Spectroscopie RMN <sup>51</sup> V	54
$I.B. \ K_2(UO_2)_2V_2O_8$	57
I.B.1. Synthèse	57
I.B.2. Caractérisation par spectroscopie IR	58
I.B.3. Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>51</sup> V	59
$I.C.\ U_2V_2O_{11}$	60
I.C.1. Synthèse	60
I.C.2. Caractérisation par spectroscopie IR	61
I.C.3. Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>51</sup> V	62
I.D. LH-Carnotite	64
I.E. Caractérisation du concentré minier Langer-Heinrich	65
I.E.1. LH-650°C	66
I.E.2. LH-200°C	68
I.F. U3O8-Mac Arthur	69
II. Etudes préliminaires sur le système vanadium-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69
II.A. Solubilisation dans le milieu de la conversion	69
II.B. Etude des espèces par spectroscopie Raman et RMN 51 V	72

II.B.1. Etude par spectroscopie Raman	72
II.B.2. Etude par spectroscopie RMN <sup>51</sup> V	76
II.C. Conclusion	78
III. Etude des paramètres expérimentaux de la conversion	79
III.A. Réactivité des différents composés uranifères	79
III.A.1. Réactivité des différents composés uranifères - conditions expériments Thomas [THOM-2011]	•
III.B. Influence de l'acide : utilisation de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	82
III.B.1. Conversion de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Prolabo)	82
III.B.2. Conversion de $U_2V_2O_{11}$ et de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$	84
III.B.3. Influence des ions phosphate en quantité infime	86
III.C. Influence de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90
III.D. Influence du pH	93
III.D.1. Simulât LH-Carnotite	93
III.D.2. U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> et K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	94
III.E. Analyse de la réactivité de $U_2V_2O_{11}$	99
III.E.1. U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Evolution	100
III.E.2. U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Continu	102
III.E.3. U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Reprécipitation	103
III.E.4. U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Reprécipitation bis	106
III.E.5. Conclusion de l'analyse de la réactivité de $U_2V_2O_{11}$	107
III.F. Conclusion	108
IV. Etude de la conversion du concentré minier Langer-Heinrich	109
IV.A. Réactivité de LH-650°C et LH-200°C	109
IV.B. Etude des conditions expérimentales de conversion de LH-200°C	111
IV.B.1. Modification du rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /U	111
IV.B.2. Modification du rapport SO <sub>4</sub> /U	113
IV.C. Influence du pH	116

IV.C.1. Influence du pH sur la conversion du LH-650°C	116
IV.C.2. Conversion de LH-200°C à pH 2,5	122
IV.D. Conversion en conditions « industrielles »	124
IV.E. Etude de la conversion en continu	125
IV.E.1. Description du montage	125
IV.E.2. Etude sur U3O8 et UO3	126
IV.E.3. Etude de la décontamination de LH-200°C	130
IV.E.4. Conclusion du passage au mode continu	132
IV.F. Conclusion	132
CHAPITRE III : Décontamination en présence de complexants.	137
I. Décontamination du vanadium	
I.A. Utilisation de la 8-Hydroxyquinoline	137
I.A.1. Etude de la réactivité de la 8HQ	138
I.A.2. Résultats en conversion	142
I.A.3. Structure du complexe Uranyle/8HQ en présence de chlorures	146
I.B. Utilisation de l'acide hydroxamique	148
I.B.1. Etude de la réactivité de l'AHA	148
I.B.2. Résultats en conversion	149
I.B.3. Cristallographie des complexes formés avec l'AHA	151
I.C. Utilisation de l'acide N-hydroxyiminodiacétique, H3-hida	155
I.C.1. Etude de la réactivité du H3-hida	156
I.C.2. Résultats en conversion	156
I.D. Conclusion de l'étude de la décontamination en V avec ligand	159
II. Décontamination du titane et du zirconium	160
II.A. Influence de HF et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la solubilité de Ti et Zr	160
II.A.1. Etude de la solubilité du titane	161
II.A.2. Etude de la solubilité du zirconium	162

II.B. Influence de HF sur la conversion en UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O	163
II.B.1. Essais de conversion de concentrés miniers riches en zirconium	163
II.B.2. Etude de la décontamination en éléments (IV) lors de la précipitation forme d'UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O	
II.C. Conclusion de l'étude de la décontamination en Ti et Zr	184
Conclusion générale	189
Références bibliographiques	195
Annexes	201

# **LISTE DES ILLUSTRATIONS**

Figure 1 : Procédé industriel actuel et procédé voie courte tel qu'envisagé par AREVA NC 5
Figure 2 : Cinétique d'hydrofluoration de différents concentrés miniers
Figure 3 : Comparaison de l'action de différents agents réactivant la cinétique
d'hydrofluoration du concentré minier Mac Arthur
Figure 4 : Intégration du recyclage des imbrulés de fluoration à la voie courte
Figure 5 : Structure de l'oxyde de vanadium (+II) VO (a) et environnement du vanadium (b)
Figure 6 : Structure de l'oxyde de vanadium (+III) (a) et environnement du vanadium(b), (c)
Figure 7 : Structures de l'oxyde de vanadium (+IV) et de l'environnement du vanadium -
Monoclinique (a), (b) et Quadratique (c), (d)
Figure 8 : Diagramme de bandes des formes (a) haute température et (b) basse température de
VO <sub>2</sub>
Figure 9 : Structure de l'oxyde de vanadium (+V) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) et environnement du vanadium (b)
Figure 10 : Structure de α-NaVO <sub>3</sub> (a) et environnement du vanadium (b)
Figure 11 : Structure de β-NaVO <sub>3</sub> (a) et environnement du vanadium (b)
Figure 12 : Structure de Na <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (a) et environnement du vanadium (b)
Figure 13 : Structure de la Carnotite de potassium (a) et environnement du vanadium (b) 22
Figure 14 : Chaînes d'uranyles dans $U_2V_2O_{11}$
Figure 15 : Structure de $U_2V_2O_{11}$ et environnement du vanadium
Figure 16 : Diagramme E/pH du système vanadium-eau ([V] <sub>tot</sub> = 1g/L) [POST-1976] 25
Figure 17 : Structures des ions oxovanadium +V aqueux déprotonés [CRAN-1998]25
Figure 18 : Relations entre les ions oxo et peroxo de vanadium (V) en solution aqueuse
[CONN-1964]28
Figure 19 : Réactions et constantes de complexation du vanadium avec l'acide phosphorique
[GRES-1986]29
Figure 20: Ethanolamine (a), 8-Hydroxyquinoline (b), Acide Hydroxamique (c), Amavadin
(d)
Figure 21 : Structure de la rutile TiO <sub>2</sub> (a) et environnement du titane (b)
Figure 22 : Structure de l'anatase TiO <sub>2</sub> (a) et environnement du titane (b)
Figure 23 : Structure de la brookite TiO <sub>2</sub> (a) et environnement du titane (b)
Figure 24 : Structures de ZrO <sub>2</sub> - Monoclinique (a), Quadratique (b) et Cubique (c)34
Figure 25 : Structure de TiF <sub>4</sub> (a) et environnement du titane (b)
Figure 26 : Structure de α-ZrF <sub>4</sub> (a) et environnement du zirconium (b)
Figure 27 : Structure de β-ZrF <sub>4</sub> (a) et environnement du zirconium (b)
Figure 28 : [TiO <sup>2+</sup> ] libre en fonction du pH pour [Ti]tot = 1 g/L - Calculs réalisés d'après
[EINA-1981] avec le logiciel Speciation - Calculation and Display
Figure 29 : Structure de [Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> ] <sup>8+</sup> [QIN-2006]

Figure 30 : [Zr <sup>4+</sup> ] libre en fonction du pH pour [Zr]tot = 1 g/L // (F.I.=1) - Calculs réalit	isés
avec le logiciel Speciation - Calculation and Display	. 40
Figure 31 : Répartition des complexes fluorés du titane en fonction de la concentration en i	ons
fluorure. [Ti]tot = 0,6 g/L Calculs réalisés d'après le Tableau 14 avec le logiciel Speciat	tion
- Calculation and Display.	. 43
Figure 32 : Répartition des complexes fluorés du zirconium en fonction de la concentration	ı en
ions fluorure. [Zr]tot = 0,6 g/L Calculs réalisés d'après le Tableau 15avec le logie	ciel
Speciation - Calculation and Display.	. 44
Figure 33 : Répartition de l'uranium et du titane en leurs différents complexes fluorés	en
fonction de la concentration en fluor. [U]tot = 50 g/L, [Ti]tot = 0,6 g/L. Calculs réalisés a	vec
le logiciel Speciation - Calculation and Display.	. 46
Figure 34 : Acide Octylhydroxamique (HOHX)	. 48
Figure 35 : Lauryl Sulfate de Sodium (NaLS) (a) et Bromure de Cétyl(triméthyl)ammoni	ium
(CTAB) (b)	. 48
Figure 36 : Acide tartrique	. 49
Figure 37 : Spectres IR de NaVO <sub>3</sub> (noir) et V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (rouge)	. 54
Figure 38 : Spectre RMN <sup>51</sup> V de NaVO <sub>3</sub>	. 55
Figure 39 : Spectre RMN <sup>51</sup> V de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. 55
Figure 40 : Evolution de l'anisotropie de déplacement chimique en fonction de la coordinat	tion
du vanadium [ANDRIEU-1997]	. 56
Figure 41 : Structures cristallographiques de $\alpha$ -NaVO $_3$ (a) et $\beta$ -NaVO $_3$ (b)	. 57
Figure 42 : Diffractogrammes DRX de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ synthétisé (rouge) et calculé d'après	les
résultats de l'étude structurale [APPL-1965] (noir)	. 58
Figure 43 : Spectrogramme IR de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$	. 58
Figure 44 : Spectrogrammes RMN $^{51}$ V de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ (bleu) et de $V_2O_5$ (rouge)	. 59
Figure 45 : Analyses DRX des poudres obtenues lors de la synthèse de $U_2V_2O_{11}$ après	s le
premier cycle de calcination (rouge) et le sixième cycle de calcination (vert)	. 61
Figure 46 : Spectrogramme IR de $1'U_2V_2O_{11}$	. 61
Figure 47 : Spectrogramme RMN $^{51}$ V de $U_2V_2O_{11}$	. 62
Figure 48 : Structure de UV <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	. 64
Figure 49: Diffractogrammes RX de LH-Carnotite (noir), $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ (vert), les	s ☆
marquent les pics caractéristiques de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
Figure 50 : Spectres IR du Langer-Heinrich (rouge) et de la phase UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O (rose)	. 65
Figure 51 : Analyse par DRX HT du concentré minier Langer-Heinrich	. 66
Figure 52 : Diffractogramme RX de LH-650°C	. 67
Figure 53 : Spectrogrammes RMN $^{51}$ V de LH-650°C (rouge) et $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ (bleu)	. 67
Figure 54 : Spectre IR de LH (orange), LH-200°C (bleu) et LH-650°C (noir)	. 68
Figure 55 : Spectrogrammes RMN $^{51}$ V de LH-200°C (vert) et $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ (rouge)	. 69
Figure 56 : Cinétique de dissolution de NaVO3 en fonction du pH et de la présence ou re	non
d'eau oxygénée 1M	. 70
Figure 57 : Cinétique de dissolution de $V_2O_5$ en fonction du pH et de la présence ou non d'	eau
oxygénée 1M	.71

Figure 58: Comparaison des surnageants obtenus à pH (de d. à g.) 0,5 - 1,5 - 2,5 par
dissolution de $NaVO_3$ (a) et $V_2O_5$ (b) et des échantillons (g.) et de leur surnageant (d.) à pH
1,5 de NaVO <sub>3</sub> (c) et $V_2O_5$ (d)
Figure 59 : Concentration maximale en vanadium dissous en milieu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1M72
Figure 60 : Evolution des spectres Raman en fonction de la concentration en NaVO3 dissous
$dans \ H_2O_2 \ 1M \ \grave{a} \ pH \ 2,5 \hspace{1.5cm} 73$
Figure 61 : Evolution des spectres Raman en fonction de la concentration en V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dissous
dans H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1M à pH 2,5
Figure 62 : Evolution des spectres Raman de l'échantillon NaVO <sub>3</sub> à 10g/L en fonction du pH
75
Figure 63 : Spectre IR et attribution des bandes d'absorption pour la poudre obtenue par
$conversion \ de \ U_2V_2O_{11} \\ 81$
Figure 64 : Spectres IR de $UO_4$ •4 $H_2O$ (orange), KUVO (bleu) et $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ (vert) 81
Figure 65 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues après conversion de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> en
présence de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Figure 66 : Observations MEB de $U_3O_8$ - $H_2O_2$ - $H_2SO_4$ (a) et $U_3O_8$ - $H_2O_2$ - $H_3PO_4$ (b)
Figure 67 : Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) entre la poudre et les phases
aqueuses à l'issue des conversions menées sur $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ et $U_2V_2O_{11}$ en présence ou non
d'ions phosphates
Figure 68 : Spectres IR des poudres obtenues pour les conversions UVO (rouge) et UVO-P
(vert)86
Figure 69 : Diagrammes DRX des poudres obtenues après conversion de $U_2V_2O_{11}$ en fonction
du rapport $PO_4/(U\ ou\ V)$
Figure 70 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de $U_2V_2O_{11}$ en fonction du
rapport PO <sub>4</sub> /U
Figure 71 : Diagrammes DRX des poudres obtenues après conversion de LH-Carnotite en
fonction du rapport PO <sub>4</sub> /V89
Figure 72 : Analyse DRX des poudres obtenues par conversion de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ en fonction
$du \ rapport \ H_2O_2/U 91$
Figure 73 : Répartition du vanadium en fonction du rapport $H_2O_2/U$
Figure 74 : Répartition du vanadium après conversion du LH-Carnotite en fonction du pH
initial94
Figure 75 : Evolution de la concentration en vanadium soluble lors de la conversion à pH 2,5
$\label{eq:conditional} \text{de } K_2(UO_2)_2V_2O_8 \text{ avant ajout d'}\\ H_2O_2 \text{ (rouge) et après ajout d'}\\ H_2O_2 \text{ (bleu)}\\ \dots \dots$
Figure 76 : Image MEB de la poudre obtenue après conversion de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ à pH 2,5 . 96
Figure 77 : Evolution du pH de la conversion de $U_2V_2O_{11}$ à pH 2,596
Figure 78 : Evolution de la concentration en vanadium soluble lors de la conversion de
$U_2V_2O_{11}$ à pH 2,5 en fonction du temps et du moment de la prise d'échantillon : avant (-) et
après (+) les ajouts d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Figure 79 : Evolution de la concentration en uranium soluble lors de la conversion de
$U_2V_2O_{11}$ à pH 2,5 en fonction du temps et du moment de la prise d'échantillon : avant (-) et
après (+) les ajouts d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Figure 80 : Image MEB de la poudre obtenue après conversion de $U_2V_2O_{11}$ à pH 2,599
Figure 81 : Suivi de [U], [V] et [O <sub>2</sub> ] libres en fonction du temps pour U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Evolution . 100

Figure 82 : Spectres IR de UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O (orange), U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Evolution (bleu) et U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (vert)
Figure 83 : Spectres IR entre 400 et $620 \text{cm}^{-1}$ des poudres $U_2 V_2 O_{11}$ -Continu (rouge) et $U_2 V_2 O_{11}$ -Evolution (bleu)
Figure 84 : Suivi de [U], [V] et $[O_2]$ libres en fonction du temps pour $U_2V_2O_{11}$ -Continu 102
Figure 85 : Spectres IR des poudres $U_2V_2O_{11}$ -Continu (rouge) et $U_2V_2O_{11}$ -Evolution (bleu)
Figure 86 : Spectre IR de la poudre $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation
Figure 87 : RMN $^{51}$ V comparative des conversions de $U_2V_2O_{11}$
Figure 88 : Evolution du $\delta_{iso}$ du vanadium soluble par RMN $^{51}$ V liquide pour $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation bis
Figure 89 : Evolution du pH des réactions de conversion de LH-650°C et LH-200°C, avant
$(\diamond, \circ)$ et après $(\Box)$ ajout d' $H_2O_2$
Figure 90 : Images MEB de la poudre issue de la conversion de LH-200°C (a) et LH-650°C
(b)
Figure 91 : Image MEB de la poudre obtenue après conversion de LH-650°C pendant 24h 111
Figure 92 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues à l'issue des conversions A, A' et B
Eigure 02 - Anglysa DDV das novdras obtanyas novelas conversions C. D. et E
Figure 93 : Analyse DRX des poudres obtenues pour les conversions C, D et E
Figure 95: Evolution des diffractogrammes DRX des poudres obtenues par conversion de
LH-650°C en fonction du pH du milieu réactionnel
Figure 96 : Répartition du vanadium entre la poudre et les phases aqueuses (a) et évolution de
la concentration résiduelle en vanadium dans le peroxyde d'uranium (b) en fonction du pH de
conversion
Figure 97 : Suivi de la concentration en vanadium dissout lors des conversions de LH-650°C
à pH 1 (a) et pH 2,5 (b) - et après remontée du pH à 3 (vert)
Figure 98 : Suivi du pH (bleu pâle av. $H_2O_2$ - foncé ap. $H_2O_2$ ) et de la concentration en vanadium dissout (orange pâle av. $H_2O_2$ - foncé ap. $H_2O_2$ ) en fonction du temps réactionnel
Figure 99 : Suivi de concentration en vanadium soluble pendant la conversion de LH-650°C à
45°C
Figure 100 : Suivi de la concentration en vanadium dissout pendant les conversions de LH-
650°C (orange) et LH-200°C (bleu) à pH 2,5
Figure 101 : Schéma du montage de conversion en mode continu
Figure 102 : Evolution du milieu réactionnel : J1 (a), J2 avant reprise (b), J2 après reprise de
la conversion (c)
Figure 103 : Images MEB des poudres obtenues après conversion en mode continu $deU_3O_8$ : Soutirage (a) et Réacteur J3 (b)
Figure 104: Image MEB de UO <sub>3</sub> issu de la calcination de UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O obtenu par conversion
continue de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Figure 105 : Soutirage (a) et analyse MEB de la poudre obtenue par conversion continue de
UO <sub>3</sub> (b)

#### Listes des illustrations et tableaux

Figure 106 : Analyses DRX des poudres obtenues à l'issue des conversions en mode continu
de l' $U_3O_8$ et l' $UO_3$
Figure 107 : Analyses DRX des poudres obtenues par conversion en mode continu de LH-
200°C131
Figure 108: Spectres IR des poudres obtenues par conversion en mode continu de LH-
$200^{\circ}\text{C}$ : LH- $200^{\circ}\text{C}$ (noir) - $SO_4/U = 0$ [Soutirage (bordeaux) et réacteur J3 (rouge)] - $SO_4/U = 0$
0 [Soutirage (bleu) et réacteur J3 (lilas)]
Figure 109 : Images MEB des poudres obtenues par soutirage lors des conversions en mode
continu de LH-200°C pour les rapports $SO_4/U = 0$ (a) et $SO_4/U = 0,01$ (b)
Figure 110: 8-Hydroxyquinoline (8HQ)
Figure 111 : Analyses IR de la 8HQ, précipité 8HQ-VO <sub>3</sub> et NaVO <sub>3</sub>
Figure 112 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de $U_2V_2O_{11}$ en présence de $8HQ$
Figure 113 : Analyse IR des poudres issues des conversions 24h de K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en
présence de 8HQ
Figure 114 : Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) après conversion du LH-
Carnotite en présence de 8HQ
Figure 115 : Structure du cristal obtenu dans le système 8HQ/U en présence de chlorures (a)
et entité $[(UO_2)(NO_3)Cl_3]^{2-}$ (b)
Figure 116 : Connections entre les ions $[(UO_2)(NO_3)Cl_3]^{2-}$ et $[8HQ-H]^+$
Figure 117 : Délocalisation des doublets de la 8HQ protonée
Figure 118 : Acide Acétylhydroxamique (AHA)
Figure 119 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues par conversion de $U_2V_2O_{11}$ en
présence d'AHA
Figure 120 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> en présence
d'AHA
Figure 121: Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) après conversion de LH-
Carnotite en présence d'AHA
Figure 122 : Motif du cristal obtenu dans le système AHA-Uranium
Figure 123 : Structure (a) et motifs (b) (c) du cristal obtenu dans le système AHA-Vanadium
Figure 124 : Acide N-hydroxyiminodiacétique (H3-hida)
Figure 125 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de LH-Carnotite en présence
d'H3-hida
Figure 126 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues par conversion de LH-Carnotite
en présence d'H3-hida
Figure 127 : Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) à l'issue des conversions de LH-
Carnotite en présence d'H3-hida
Figure 128 : Evolution de la concentration en titane en fonction du pH et du milieu à temps de
contact court (a) et long (b)
Figure 129 : Evolution de la concentration en zirconium soluble en fonction du pH et du
milieu à temps de contact court (a) et long (b)
Figure 130 : Diffractogrammes DRX des concentrés Cominak (bleu) et Somair (rouge) - U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
(cal.) (noir)

Figure 131 : Diffractogrammes DRX des différentes conversions menées sur Cominak-650°C
Figure 132 : Images MEB du système U-Ti pour F/U=0, pH1 (a) ; F/U=0, pH2,5 (b) ; F/U=1,
pH1 (c); F/U=1, pH3 (d); F/U=2, pH1 (e); F/U=2, pH3 (f)
Figure 133 : Micrographies MEB du système U-Zr pour : F/U=0, pH1 (a) ; F/U=0, pH2,5 (b) ;
F/U=1, pH1 (c); F/U=1, pH3 (d); F/U=2, pH1 (e); F/U=2, pH3 (f)
Figure 134 : Evolution des diffractogrammes RX en fonction du pH à $F/U = 0$ en présence de
titane
Figure 135 : Evolution des diffractogrammes DRX en fonction du pH à F/U = 2 en présence
de titane
Figure 136 : DXHT sous air de la poudre U-Ti - $F/U = 2$ - $pH 3$
Figure 137 : Analyse DRX de la poudre U-Ti - F/U = 2 - pH 3 à 575°C
Figure 138 : Spectre IR, système uranium-zirconium, F/U = 0, pH 1 (rouge) et pH 3 (bleu) 173
Figure 139 : Evolution des spectres IR en fonction du pH pour F/U = 1 pour le système
uranium-zirconium
Figure 140: Spectres IR, système uranium-zirconium, F/U = 2, pH 1 (rouge) et pH 3 (bleu)
Figure 141 : Spectres IR de la poudre U-Zr - F/U = 2 - pH3 en fonction de la température . 175
Figure 142 : Spectres IR de la poudre U-Zr - $F/U = 2$ - pH 3 à température ambiante (bleu) et
à 210°C (rouge)
Figure 143: Analyse thermogravimétrique de l'échantillon F/U = 2, pH 3 du système
uranium-zirconium
Figure 144 : Répartition du titane après conversion en fonction du pH et des rapports $F/U = 0$
(a), $F/U = 0.1$ (b), $F/U = 1$ (c) et $F/U = 2$ (d)
Figure 145 : Fuites en uranium à l'issue des conversions en présence de titane en fonction du
pH et du rapport F/U
Figure 146 : Répartition du zirconium après conversion en fonction du pH et des rapports F/U
= 0 (a), $F/U = 0.1$ (b), $F/U = 1$ (c) et $F/U = 2$ (d)
Figure 147 : Répartition du zirconium et de l'uranium en fonction de la concentration en ions
fluorure - [Zr]tot = 0,6 g/L, [U]tot = 50 g/L. Calculs réalisés avec le logiciel Speciation -
Calculation and Display - les phénomènes d'hydrolyse ne sont pas pris en compte
Figure 148 : Fuites en uranium à l'issue des conversions en présence de zirconium en fonction
du pH et du rapport F/U
Figure 149 : Spectres RMN <sup>51</sup> V liquide de Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> à pH 0,5 en fonction de la concentration
en vanadium
Figure 150 : Spectres RMN <sup>51</sup> V liquide de Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> à pH 1,25 en fonction de la concentration
en vanadium
Figure 151 : Spectres RMN <sup>51</sup> V liquide de Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> à pH 2,5 en fonction de la concentration
en vanadium
Figure 152 : Spectres RMN <sup>51</sup> V liquide de Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> (rose), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (marron) et NaVO <sub>3</sub> (bleu)
pour [V] = 350 mg/L à pH 0,5 (a) et pH 2,5 (b)
Figure 153: Spectres RMN <sup>51</sup> V liquide de Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> (rose), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (marron) et NaVO <sub>3</sub> (bleu)
pour [V] = 1,8 g/L à pH 0,5 (a) et pH 2,5 (b)

Figure	154:	Phénomènes	secondaires	issus	de	l'interaction	des	électrons	incidents	avec	le
matéria	111									20	09

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Devenir des impuretés lors d'une réaction de conversion9
Tableau 2 : Influence de divers paramètres expérimentaux sur la décontamination du
concentré Mac Arthur9
Tableau 3: Equations bilans de la conversion des oxydes d'uranium
Tableau 4 : Les oxydes de vanadium
Tableau 5 : Equation et constante de solubilité de VO dans l'eau d'après Sadiq [SADIQ-1988]
Tableau 6 : Equation et constante de solubilité de V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans l'eau d'après Sadiq [SADIQ-
1988]
Tableau 7 : Equation et constante de solubilité de VO <sub>2</sub> dans l'eau d'après Sadiq (Sadiq 1988)
Tableau 8: Equation et constante de solubilité de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans l'eau d'après Sadiq (Sadiq 1988)
Tableau 9 : Equations et constantes de solubilité de NaVO <sub>3</sub> , Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> et Na <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> d'après
Sadiq [SADI-1988]21
Tableau 10 : Liste des composés de type uranyle-vanadates naturels [LEBR-2009]21
Tableau 11 : Potentiels redox du vanadium et de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Tableau 12 : Constantes de formation successives des complexes fluorés des ions uranyle et
vanadyle d'après Ahrland et Kullberg [AHRL-1971]
Tableau 13: Constantes d'hydrolyse du zirconium (a)[PERS-2002], (b) [VEYL-1998] 39
Tableau 14 : Equilibres et constantes de formation des complexes fluorotitane, Kleiner (*),
Caglioti (†)
Tableau 15 : Constantes de complexation du zirconium avec les ions [PERSH-2002] 44
Tableau 16: Répartition des complexes d'uranium et de titane aux rapports F/U = 1 et 2 45
Tableau 17 : Données RMN <sup>51</sup> V de NaVO <sub>3</sub> et V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tableau 18 : Résumé et attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre IR de
$K_2(UO_2)_2V_2O_8$
Tableau 19 : Données RMN $^{51}$ V de $V_2O_5$ et $K_2(UO_2)_2V_2O_8$
Tableau 20 : Attribution des bandes d'absorption IR de U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>
Tableau 21 : Données RMN 51V de NaVO <sub>3</sub> et de U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>
Tableau 22 : Concentrations en vanadium dans le Langer-Heinrich
Tableau 23 : Résumé et attribution des bandes d'absorbance Raman observées pour NaVO <sub>3</sub> et
$V_2O_5$ en milieu $H_2O_2$ 1M à pH 2,5 - attribution d'après [FONT-2000] et [BHAT-1989] 74

Tableau 24 : Espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration en
vanadium pour Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>
Tableau 25 : Espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration en
vanadium pour NaVO <sub>3</sub>
Tableau 26 : Espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration en
vanadium pour $V_2O_5$
Tableau 27 : Comparaison des réactivités des différents composés uranifères80
Tableau 28 : Conditions expérimentales et résultats des conversions menées avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 84
Tableau 29 : Résultats des conversions de $U_2V_2O_{11}$ en fonction du rapport $PO_4/(U-V)$ 87
Tableau 30 : Attribution des bandes d'absorption IR des poudres obtenues par conversion de
$U_2V_2O_{11}$ en fonction du rapport $PO_4/U$
Tableau 31 : Résultats des conversions de LH-Carnotite en fonction du rapport PO <sub>4</sub> /V 90
Tableau 32 : F.D. en fonction de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /U
Tableau 33 : Résultats des conversions de LH-Carnotite à pH initial fixé
Tableau 34 : Conditions expérimentales des conversions de U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> pour l'analyse de sa
réactivité
Tableau 35 : Résumé et attribution des bandes d'absorption IR des différentes conversions de
$U_2V_2O_{11}$
Tableau 36 : Résultats de l'étude de réactivité de LH-650°C et LH-200°C en réaction de
conversion
Tableau 37 : Conditions expérimentales et résultats de l'influence du rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /U sur la
conversion de LH-200°C
Tableau 38 : Conditions expérimentales et résultats de l'influence du rapport SO <sub>4</sub> /U sur la
conversion de LH-200°C
Tableau 39 : Conditions expérimentales et résultats des conversions de LH-650°C en fonction
du pH réactionnel
Tableau 40 : Conditions expérimentales et résultats des conversions de LH-650°C en fonction
de la température
Tableau 41 : Conditions expérimentales et résultats quantitatifs des conversions de LH-650°C
et LH-200°C à pH 2,5
Tableau 42 : Conditions expérimentales et résultats des conversions de LH-200°C à [U] = 300
g/L
Tableau 43 : Conditions expérimentales de la conversion en mode continu de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Tableau 44 : Conditions expérimentales de la conversion en mode continu de UO <sub>3</sub>
Tableau 45 : Conditions expérimentales et résultats des conversions en mode continu de LH-
200°C
Tableau 46 : Expériences préliminaires sur la 8HQ
Tableau 47 : Conditions expérimentales et résultats des conversions en présence de 8HQ en
solution aqueuse
Tableau 48 : Conditions expérimentales des tests en conversion de la 8HQ en solution
organique
Tableau 49 : Evolution du système 8HQ-Uranium en présence de chlorures
Tableau 50 : Expériences préliminaires sur l'AHA
Tableau 51 : Conditions expérimentales et résultats des conversions en présence d'AHA 149

#### Listes des illustrations et tableaux

Tableau 52 : Evolution du système AHA-Uranium
Tableau 53 : Mode de coordination monodentate du complexe AHA-uranium
Tableau 54 : Mode de coordination bidentatae du complexe AHA-uranium
Tableau 55 : Evolution du système AHA-Vanadium
Tableau 56 : Expériences préliminaires sur l' H3-hida
Tableau 57 : Conditions expérimentales et résultats des conversions en présence d'H3-hida
Tableau 58 : Résultats des mesures de surface spécifique par BET et images MEB des
concentrés miniers
Tableau 59 : Conditions expérimentales et résultats des conversions de Cominak-650°C et
Somaïr-650°C
Tableau 60 : Attribution des différentes pertes de masses observées lors de l'ATG de U-Zr -
F/U = 2 - pH 3
Tableau 61 : F.D. des conversions en présence de titane en fonction du pH et du rapport F/U
Tableau 62 : F.D. des conversions en présence de zirconium en fonction du pH et du rapport
F/U
Tableau 63 : Conditions expérimentales des conversions du système uranium-titane/zirconium
Tableau 64 : Résumé des différentes espèces de vanadium en solution et leurs déplacements
chimiques respectifs

# **NOTATIONS ET COMMENTAIRES**

**DRX**: Diffraction des Rayons X

**DRXHT**: Diffraction X Haute Température

Concentration en ppm/U : 1 ppm/U = 1 mg d'élément dosé/kg d'uranium

**Conversion**: Transformation de l'uranium sous forme peroxyde d'uranium UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O par action de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Fuites en uranium : Quantité d'uranium restant dans le filtrat après conversion

**MEB**: Microscopie à Electronique à Balayage

**Réactivité** : Il s'agit ici de la manière dont réagit le réactif solide à la présence d' $H_2O_2$  dans le milieu de la conversion. Une grande réactivité peut être soit un temps de conversion en peroxyde très court, soit une destruction rapide de la phase solide initiale à l'ajout d' $H_2O_2$ .

SO<sub>4</sub>/U, PO<sub>4</sub>/U, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U, Ligand/U, etc... sont ici des rapports molaires

#### Facteur de Décontamination (F.D). :

Vanadium	Titane et zirconium
F.D. = $\frac{[Impureté]_{initiale}^{poudre}}{[Impureté]_{initiale}}$	$F.D. = \frac{[Impureté]_{initiale}^{solution} (ppm/U)}{Impureté}$
[Impureté] <sup>poudre</sup> <sub>finale</sub> (ppm/U)	$[Impureté]_{finale}^{poudre}$ (ppm/U)

#### **Erreurs sur les dosages par ICP-AES :**

Les concentrations dans les poudres données ici ont été arrondies à la dizaine de ppm/U. Les erreurs moyennes observées à l'issue des dosages par ICP-AES sont données ci-après.

- [V] (ppm/U) des poudres : erreur moyenne entre 15 et 20%
- [Ti] ou [Zr] (ppm/U) des poudres : erreur moyenne entre 5 et 12%
- Filtrats et Lavages (mg/L) : erreur moyenne < 1%

**Lecture des résultats** : De par le calcul même du F.D. et des erreurs lors des dosages par ICP-AES, lorsque les concentrations résiduelles en impureté dans les poudre deviennent faibles, il est préférable de faire abstraction des F.D. (qui peuvent alors varier énormément) et de s'en tenir aux concentrations données en ppm/U.

## **INTRODUCTION GENERALE**

La production d'électricité en France est assurée à 80% par les 58 réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP), répartis sur 19 sites de production. Différents types de combustibles peuvent être utilisés. Ainsi, 34 réacteurs utilisent comme combustible de l'uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO<sub>2</sub>, enrichi en isotope <sup>235</sup>U à hauteur de 3,7 à 4,5% (30 de ces réacteurs fonctionnent avec de l'uranium issu des mines, et 4 avec de l'uranium de retraitement). Les 24 réacteurs restants fonctionnent avec un combustible mixte, appelé combustible MOX qui est un mélange de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub>.

Pour obtenir un uranium de grade suffisant pour une utilisation en réacteur nucléaire, un certain nombre d'opérations sont réalisées entre son extraction dans les mines jusqu'à sa mise en forme de pastilles de UO<sub>2</sub>. En France, ces étapes sont réalisées par AREVA et regroupées dans le schéma du cycle du combustible nucléaire sous l'appellation « amont du cycle ».

Les premières opérations de traitement de l'uranium sont réalisées directement sur les sites miniers. Toutes les mines n'ayant pas le même mode opératoire, les concentrés miniers envoyés à AREVA pour leur transformation en combustible nucléaire sont de natures variées : diuranates (Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), oxydes (UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) ou peroxydes d'uranium (UO<sub>4</sub>•nH<sub>2</sub>O). En plus de ces diverses formes, ces concentrés miniers ont également des compositions différentes en fonction de la mine dont ils proviennent et peuvent contenir des impuretés à très forte teneurs telles que molybdène, tungstène, vanadium, arsenic, zirconium, titane ou encore thorium.

Reçus à l'usine Comurhex de Malvési, ces concentrés miniers vont subir plusieurs traitements chimiques et thermiques successifs afin d'être convertis en UO<sub>3</sub> puis en UF<sub>4</sub> (réaction d'hydrofluoration). Cet UF<sub>4</sub> est ensuite envoyé à l'usine Comurhex de Pierrelatte pour y être converti en UF<sub>6</sub> (réaction de fluoration), composé qui permet l'enrichissement de l'uranium en isotope 235 réalisé par diffusion gazeuse dans l'usine Georges Besse 1 d'Eurodif jusqu'en 2012 puis via un procédé de centrifugation dans l'usine Georges Besse 2 qui a pris le relai.

L'UF<sub>6</sub> enrichi en <sup>235</sup>U est alors transformé en UO<sub>2</sub> et conditionné sous forme de pastilles qui rempliront les crayons des assemblages de combustible nucléaire.

Afin d'obtenir un uranium le plus pur possible avant les étapes d'hydrofluoration et de fluoration, les concentrés miniers sont purifiés par un procédé constitué d'une dissolution dans de l'acide nitrique suivi d'une purification par extraction sélective de l'uranium par du tributylphosphate (TBP) dilué dans du dodécane. L'uranium ainsi purifié est ensuite extrait de la phase organique puis précipité sous forme de diuranate d'ammonium (ADU : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Ce composé est ensuite calciné de manière à obtenir UO<sub>3</sub> qui est converti en UF<sub>4</sub> par action de l'acide fluorhydrique, puis en UF<sub>6</sub> lors de l'étape finale de fluoration.

Ce procédé de préparation de l'uranium avant son enrichissement est robuste : il permet de traiter n'importe quel concentré minier, quelles que soient sa nature ou ses impuretés, l'UF<sub>6</sub> ainsi produit est pur et prêt à être utilisé pour l'étape d'enrichissement. Cependant, les étapes de dissolution et de purification par extraction liquide-liquide génèrent beaucoup d'effluents et de déchets nitrés. Ces déchets sont habituellement stockés dans des lagunes, mais cette solution ne convient plus d'un point de vue environnemental et économique.

Pour pallier à ces problèmes, une voie dite "courte" de conversion des concentrés uranifères en UF<sub>6</sub> a été développée par le Hall de Recherche de Pierrelatte (AREVA). Ce nouveau procédé prévoit la suppression des étapes de dissolution et d'extraction liquide-liquide et leurs remplacements par une étape de décomposition thermique afin de les transformer en oxyde. Une étape de réduction de ces oxydes sous forme d'UO<sub>2</sub> est alors réalisée avant celles d'hydrofluoration et de fluoration permettant l'obtention de l'uranium sous forme UF<sub>6</sub>. Cependant certaines impuretés suivent l'uranium jusqu'en fin de procédé et une étape de purification par distillation de UF<sub>6</sub> doit être nécessairement ajoutée afin d'obtenir un produit conforme aux normes de puretés pour l'étape d'enrichissement.

Tous les concentrés miniers n'ayant pas la même réactivité face à l'étape d'hydrofluoration, une opération supplémentaire de réactivation a été insérée entre les étapes de décomposition en oxyde et de réduction. Cette étape a été développée notamment par Rudy Thomas au cours de sa thèse [THOM-2011], [THOM-2012]. Elle consiste en une réaction des concentrés miniers avec de l'eau oxygénée afin de former du peroxyde d'uranium UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O, l'optimisation des conditions de cette réaction a permis d'obtenir une augmentation significative de la réactivité vis-à-vis de l'hydrofluoration.

Cette étape permet également d'éliminer certaines impuretés, mais d'autres restent présentes en grande quantité dans le peroxyde d'uranium et donc jusqu'à l'étape de fluoration.

Parmi les impuretés suivant l'uranium à de fort taux, on trouve le vanadium, le thorium, le zirconium, le titane.

Cette thèse a pour but de comprendre les mécanismes qui contribuent à la présence de ces éléments en fin d'étape de réactivation afin d'optimiser les paramètres expérimentaux pour une meilleure décontamination. Les éléments étudiés durant cette thèse sont le vanadium, le titane et le zirconium.

Dans une première partie, les mécanismes du procédé voie courte seront détaillés et les travaux de Rudy Thomas [THOM-2011] sur le devenir des impuretés seront rappelés. Une étude bibliographique sera ensuite analysée sur les éléments d'intérêt et présentera ces éléments sous leurs formes solides usuelles ainsi que leur spéciation dans une matrice aqueuse contenant ou non des peroxydes ou des fluorures. Ceci permettra de dégager des orientations d'étude pour réaliser la décontamination de ces éléments lors de la réaction de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium.

Dans une seconde partie, l'étude de la décontamination du vanadium sera abordée, dans un premier temps sur des composés types synthétisés en laboratoire puis sur un concentré minier reçu par AREVA, le concentré minier de la mine de Langer-Heinrich, située en Namibie. Cette partie traitera l'influence des paramètres expérimentaux de la conversion sur la décontamination du vanadium.

Enfin, dans une dernière partie sera abordée l'utilisation de ligands organiques et inorganiques pour la décontamination en vanadium, titane et zirconium. Les études décrites dans cette partie permettront de mettre en lumière de nouveaux complexes du vanadium avec certains ligands organiques et de montrer la faisabilité d'une boucle de recyclage à l'issue de la réaction de fluoration afin de traiter les cas particuliers du titane et du zirconium.

- 4 -	_	4	_
-------	---	---	---

## **CHAPITRE I**

## Contexte de l'étude et état de l'art

#### I. Résumé des travaux précédents

#### I.A. Procédé industriel actuel et en développement

Cette thèse s'inscrit dans la suite directe des travaux de thèse réalisés par Rudy Thomas [THOM-2011] à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université Lille 1 dans le cadre d'une convention CIFRE-AREVA.

Dans le procédé actuel, un traitement des concentrés miniers avant leur transformation en UF<sub>6</sub> est effectué sur le site Areva NC Malvési depuis les années 1960. Ce traitement comporte de nombreuses étapes (voir Figure 1) qui ont pour objectif d'obtenir un uranium hautement purifié et réactif aux réactions d'hydrofluoration et de fluoration qui seront réalisées sur le site Areva NC de Pierrelatte.

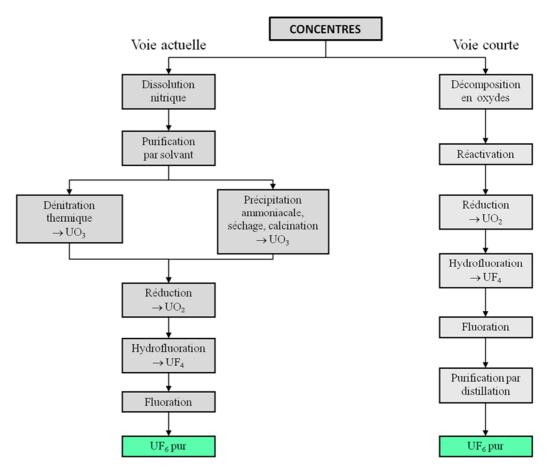


Figure 1 : Procédé industriel actuel et procédé voie courte tel qu'envisagé par AREVA NC

Parmi les étapes du procédé industriel, celle de purification par solvant est une étape clé du processus. Elle permet d'obtenir un uranium répondant aux critères de puretés définis pour les exploitations nucléaires. Dans cette étape, l'uranium, initialement présent dans la phase aqueuse nitratée, issue de l'étape de dissolution des concentrés miniers, est extrait par une molécule le TriButylPhosphate (TBP) dilué dans un solvant organique immiscible à l'eau qui est le dodécane pour le procédé français. Des extractions à contre-courant sont réalisées sur plusieurs colonnes afin d'obtenir le grade de pureté requis pour l'uranium. La solution aqueuse d'uranium purifié est ensuite concentrée et l'uranium est reprécipité sous forme de diuranate d'ammonium. Après une transformation en UO<sub>3</sub> par traitement thermique, l'uranium est envoyé dans les fours d'hydrofluoration. Au total, ce procédé consomme 22,4 m³ d'eau par tonne d'uranium et ce sont environ 13 000 tonnes d'uranium, sous forme d'UF<sub>4</sub>, qui sont produites à Malvési chaque année.

L'étape de purification par solvant génère une quantité d'effluents liquides assez importante. Ils sont dirigés dans un premier temps vers l'atelier de récupération où ils sont épurés. Dans un second temps, ils sont envoyés vers une aire de traitement par lagunage sur le site, qui comprend des bassins de décantation et d'évaporation. Cette zone lagunaire comporte 2 anciens bassins de décantation servant à l'entreposage des déchets solides (239 000 m³ de boues de fluorines), 3 bassins de décantation en activité (54 000 m³ de boues et déchets solides) ainsi que 3 bassins d'évaporation traitant actuellement 361 000 m³ de solutions nitratées [MALV-2013]. Cette zone n'étant pas géographiquement extensible, Areva à lancé en 2007 le projet Comurhex II à Malvési qui conduira à terme à une nouvelle usine de traitement des concentrés miniers incorporant une station de traitement des raffinats issus de l'étape de purification afin de supprimer le recours aux lagunes.

Parallèlement au projet Comurhex II, le Hall de Recherche de Pierrelatte (HRP) a lancé un programme de recherche afin de supprimer le recours à l'opération d'extraction liquide-liquide de l'étape de purification et donc l'utilisation d'hydrocarbure et de TBP. Ce nouveau concept de procédé a été dénommé « voie courte » (Figure 1).

Les concentrés miniers reçus par l'usine de Malvési peuvent être sous la forme d'oxydes d'uranium (UO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>), de peroxydes d'uranium (UO<sub>4</sub>•xH<sub>2</sub>O) ou encore de diuranate ((M<sup>I</sup>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, M = Na, NH<sub>4</sub>, ...). Dans le procédé voie courte, ces concentrés subissent un traitement thermique afin de les obtenir sous forme oxyde avant leur hydrofluoration directe. Cependant, devant les grandes disparités de réactivité des oxydes miniers face à l'étape

d'hydrofluoration (Figure 2), une étape dite de réactivation a dû être insérée après l'étape de traitement thermique. La thèse menée par R. Thomas [THOM-2011] a eu pour but de déterminer quels seraient les paramètres de cette étape de réactivation.

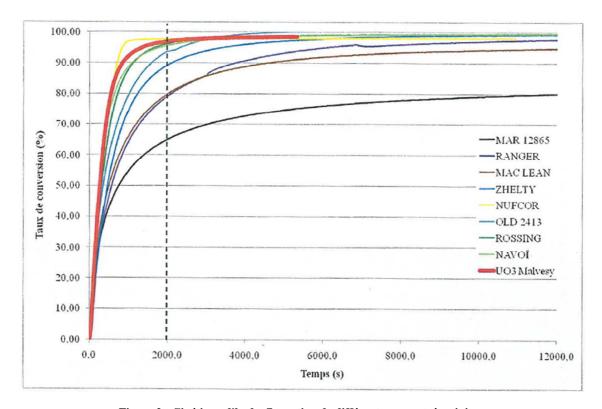


Figure 2 : Cinétique d'hydrofluoration de différents concentrés miniers  $% \left( 1\right) =\left( 1\right) \left( 1\right) \left($ 

Plusieurs agents de réactivation ont ainsi été étudiés : acide, urée, nitrate d'uranyle, hydroxyde d'ammonium ou encore eau oxygénée, et leur influence sur la réactivité en hydrofluoration d'un concentré minier réfractaire à celle-ci (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> issu de la mine Mac Arthur, Canada) a été comparée (Figure 3). Au final, c'est l'utilisation d'eau oxygénée qui a été choisie comme agent de réactivation des oxydes miniers.

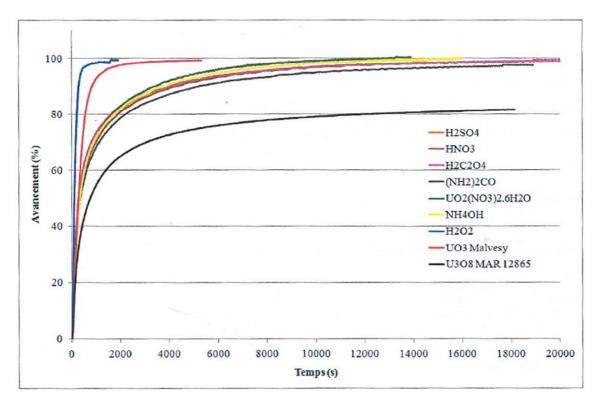


Figure 3 : Comparaison de l'action de différents agents réactivant la cinétique d'hydrofluoration du concentré minier Mac Arthur

L'étape de réactivation ainsi développée par R. Thomas consiste donc en une réaction de conversion des oxydes d'uranium ( $UO_x$ ) en peroxyde d'uranium ( $UO_4$ •4 $H_2O$ ) via l'action de l'eau oxygénée. Ses travaux ont mis en évidence de fortes différences de réactivité vis-à-vis de l'eau oxygénée suivant la nature du concentré minier, un complexant de l'uranium de type acide inorganique (acide sulfurique) a donc été ajouté en quantité catalytique ( $SO_4/U = 0.125$ ) au milieu réactionnel afin de pouvoir initier et entretenir la réaction de conversion des oxydes en peroxyde d'uranium et ce quel que soit le passif du concentré minier traité.

Cette étape de réactivation remplit donc les critères cinétiques vis-à-vis des étapes d'hydrofluoration et de fluoration. Cependant, le procédé industriel doit permettre également d'obtenir, avant ces deux étapes, un uranium d'une grande pureté. R. Thomas a donc étudié, dans un premier temps, l'influence de l'eau oxygénée sur la mise en solution de différentes impuretés (Mo, W, V et Zr) selon trois critères : leur solubilité ou non dans l'eau et l'influence de l'uranium dans un mixte équimolaire U-impureté (Tableau 1).

Tableau 1 : Devenir des impuretés lors d'une réaction de conversion

Impureté	Observations après action de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
Impuretés insolubles dans l'eau				
$MoO_3$	Dissolution complète			
$WO_3$	Dissolution partielle et précipitation de WO <sub>3</sub>			
$V_2O_5$	Dissolution partielle et précipitation d'une phase amorphe			
$ZrO_2$	Aucune dissolution ni réaction			
Impuretés solubles dans l'eau				
MoCl <sub>5</sub>	Pas de précipitation			
VOSO <sub>4</sub>	Précipitation d'une partie du vanadium sous forme de phase amorphe			
$ZrO(NO_3)_2$	Pas de précipitation			
Mixte U-Impuretés				
$UMoO_6$	Formation d'UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O seul			
$UWO_6$	Formation d'UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + WO <sub>3</sub>			
$U_2V_2O_{11}$	Formation d'UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + phase amorphe			

Dans un second temps, il a étudié l'influence des paramètres expérimentaux (concentrations en  $H_2O_2$  et uranium, temps de murissement, température, rapport  $SO_4/U$ ) sur la décontamination du concentré Mac Arthur (Tableau 2).

Tableau 2 : Influence de divers paramètres expérimentaux sur la décontamination du concentré Mac Arthur

Impuretés	[ $H_2O_2$ ] 2,8 $\rightarrow$ 15 $\rightarrow$ 30%vol	Temps	Température 20 →50→70°C	[U] 100 →200→250g/L	S/U Via H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mo	++ puis -		+	- puis	
V	++	+	±	±	+
W	+ puis -	±	++ puis	± puis -	+
Zr	++	+	++	±	±
SO4	+ puis -		++	± puis	

<sup>++ :</sup> influence fortement positive de la décontamination

Il ressort de ces deux études que certaines impuretés, comme le molybdène ou le tungstène, sont bien décontaminées lors de la réaction de conversion. D'autres, cependant, ne sont pas ou peu décontaminées lors de la conversion. Il s'agit ici du vanadium et du zirconium auxquels peuvent être rajoutés le titane et le thorium d'après des études complémentaires réalisées par le HRP.

<sup>+ :</sup> influence positive de la décontamination

<sup>±:</sup> aucune influence

<sup>- :</sup> influence négative de la décontamination

<sup>--:</sup> influence fortement négative de la décontamination

Les impuretés peuvent donc suivre l'uranium jusqu'aux étapes d'hydrofluoration et de fluoration. Ceci est problématique car, lors de ces étapes, les impuretés peuvent former dans les réacteurs d'hydrofluoration des phases fluorées solides (équation (1)) et dans les fours de fluoration des phases solides par réaction avec  $UF_6$  (équation (2)) ce qui contribue à une augmentation de la consommation en fluor mais également à la formation de phases solides d'oxyfluorure d'uranium.

$$M(IV)O_2 + 2 HF \rightarrow M(IV)F_4 + 2 H_2O$$
 (1)

$$UF_6 + M(IV)O_2 \rightarrow UO_2F_2 + M(IV)F_4$$
 (2)

Ces phases solides appelées imbrûlés de fluoration (I.F.) sont problématiques par leur action d'encrassement des fours de fluoration et, par conséquent, leur accumulation en pied de réacteur qui conduit à la formation de points chauds fortement radioactifs car contenant en grande concentration de l'uranium et ses descendants.

Concernant le vanadium, les travaux de R. Thomas ont montré la possibilité d'une mise en solution de cet élément au cours de la réaction de conversion des oxydes en peroxyde d'uranium. Les études réalisées sur cet élément se sont donc focalisées sur sa mise en solution et les paramètres expérimentaux entrant en jeu dans sa solubilité.

Concernant les éléments au degré d'oxydation +IV tels que le zirconium ou le titane, la décontamination étant quasi inexistante lors de l'étape de réactivation, les travaux sur leur décontamination se sont donc portés sur la possibilité d'exploiter les fortes teneurs en fluor lors d'un recyclage des imbrulés de fluoration (Figure 4) afin de les maintenir en solution sous forme de complexes fluorés pendant que l'uranium est récupéré sous forme de peroxyde.

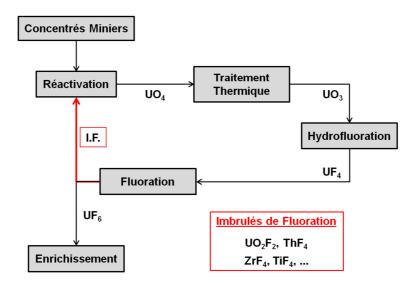


Figure 4 : Intégration du recyclage des imbrulés de fluoration à la voie courte

#### I.B. Conversion des oxydes en peroxydes d'uranium

La réaction de conversion des oxydes en peroxydes d'uranium a été étudiée par Eary et Cathles [EARY-1983] sur l'oxyde d'uranium(IV) UO<sub>2</sub>. Elle est composée de deux étapes : une dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> en UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> puis une précipitation des ions uranyles avec l'eau oxygénée. La dissolution de UO<sub>2</sub> faisant intervenir des réactions de surface lentes, il s'agit de l'étape limitante de la réaction de conversion.

Les oxydes concernés par le procédé industriel seront des oxydes d'uranium tels que UO<sub>3</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, la calcination des concentrés miniers s'effectuant sous air, cependant ils suivent un schéma similaire à celui de la conversion du dioxyde d'uranium en peroxyde d'uranium.

Pour UO<sub>3</sub>, l'uranium étant déjà au degré d'oxydation +VI, la première étape consistera en une étape de simple dissolution suivant l'équation (3).

$$UO_3 + 2 H_3 O^+ \rightarrow UO_2^{2+} + 3 H_2 O$$
 (3)

Pour U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, le degré d'oxydation de l'uranium est encore discuté entre une composition de 2 U(V) -1 U(VI), ou 1 U(IV) - 2 U(VI). Cependant, les dernières études réalisées à ce sujet tendent à montrer que U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> serait plutôt composé du mixte U(V)-U(VI) [KVAS-2013]. Quoi qu'il en soit, la dissolution de ce composé nécessite l'oxydation de l'uranium à son degré maximal U(VI) qui, au cours de la réaction de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium, peut être réalisée par l'eau oxygénée (équation (4)).

$$U_{3}O_{8} + 4 H_{3}O^{+} \rightarrow 3 UO_{2}^{2+} + 6 H_{2}O + 2 e^{-}$$

$$H_{2}O_{2} + 2 e^{-} + 2 H_{3}O^{+} \rightarrow 4 H_{2}O$$

$$U_{3}O_{8} + H_{2}O_{2} + 6 H_{3}O^{+} \rightarrow 3 UO_{2}^{2+} + 10 H_{2}O$$

$$(4)$$

D'après les équations (3) et (4), les étapes de dissolution de  $UO_3$  et  $U_3O_8$  sont thermodynamiquement favorisées par des conditions acides ainsi qu'une hausse de la température du milieu réactionnel [INOU-1984].

La réaction de précipitation du peroxyde ayant pour réactif les ions uranyles est commune à tous les oxydes d'uranium (équation (5)).

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + 6H_2O \rightarrow UO_4 \cdot 4H_2O + 2H_3O^+$$
 (5)

Le bilan de la réaction de conversion des oxydes d'uranium en peroxyde d'uranium est donné dans le Tableau 3.

Tableau 3: Equations bilans de la conversion des oxydes d'uranium

$UO_3 + H_2O_2 + 3 H_2O = UO_4 \cdot 4H_2O$	(6)
$U_3O_8 + 4 H_2O_2 + 8 H_2O = 3 UO_4 \cdot 4H_2O$	(7)

Le peroxyde d'uranium possède une gamme de pH pour laquelle il est quasiment insoluble. Entre pH 2 et pH 4 on observe un minimum de solubilité du peroxyde d'uranium [KIM-2009]. De par la dégradation naturelle de l'eau oxygénée et la présence d'acide dans le milieu de la conversion, un équilibre thermodynamique peut s'établir entre la précipitation et la redissolution du peroxyde d'uranium. La dissolution du peroxyde peut soit reformer de l'eau oxygénée (équation (8)) soit s'accompagner d'une dégradation de l'eau oxygénée (équation (9)).

$$UO_4 \cdot 4H_2O + 2H_3O^+ = UO_2^{2+} + 6H_2O + H_2O_2$$
 (8)

$$UO_4 \cdot 4H_2O + 2H_3O^+ = UO_2^{2+} + 7H_2O + \frac{1}{2}O_2$$
 (9)

Il est donc important de veiller à ce qu'un excès d'eau oxygénée soit apporté au milieu réactionnel afin de limiter les fuites en uranium pendant la réaction de conversion.

La qualité du peroxyde obtenu au cours de cette étape est dépendante du milieu réactionnel ainsi que du temps de maturation [KIM-2011]. Ainsi la taille des grains de peroxyde augmente avec le pH de précipitation lorsque l'on passe de pH 1 à pH 3 et également avec le temps de murissement. R. Thomas [THOM-2011] a également mis en évidence des différences de morphologie du peroxyde d'uranium en fonction de l'acide utilisé lors de la conversion de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. D'une morphologie de petits grains avec HNO<sub>3</sub>, il a observé des aiguilles fines avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et des parallélépipèdes en présence d'acide oxalique. La morphologie du peroxyde joue un rôle important dans la cinétique d'hydrofluoration puisque les vitesses maximales sont atteintes avec la morphologie de type aiguille.

En conclusion, les paramètres clés influençant la réaction de conversion des oxydes en peroxyde d'uranium sont la température, l'acidité du milieu ainsi que la forme chimique des agents permettant la régulation du pH.

# II. Vanadium

Le vanadium est présent dans certains concentrés miniers à des concentrations pouvant atteindre plusieurs milliers de mg de vanadium/kg d'uranium (ppm). Le seuil d'acceptabilité pour l'étape d'hydrofluoration est de 0,5 ppm/U. La décontamination du vanadium, lors de l'étape de conversion par exemple, est donc une étape clé à la viabilité du procédé voie courte.

#### II.A. Le vanadium à l'état solide

# II.A.1. Oxydes de vanadium

## II.A.1.i. Description structurale

A l'état solide, le vanadium peut présenter divers degrés d'oxydation allant de +II à +V pour former les différentes phases présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Les oxydes de vanadium

D.O.	+II	+III	+IV	+V
Phase	VO	$V_2O_3$	$VO_2$	$V_2O_5$

D'un oxyde à l'autre, l'environnement du vanadium change radicalement.

## Oxyde de vanadium (+II) - VO

L'oxyde de vanadium (+II) cristallise dans une maille cubique de type NaCl. Dans ce composé, le vanadium a une coordinence de 6 et forme avec les oxygènes des octaèdres réguliers avec des liaisons V-O de 2,06Å (Figure 5).

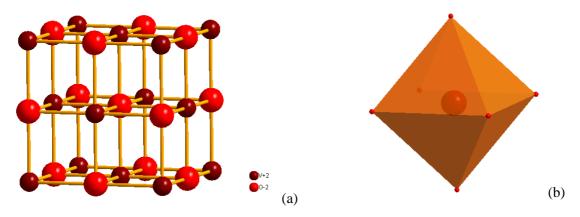


Figure 5 : Structure de l'oxyde de vanadium (+II) VO (a) et environnement du vanadium (b)

## Oxyde de vanadium (+III) - V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de vanadium (+III) subit une transition semiconducteur-métal à 150K correspondant à un changement de structure d'une maille monoclinique à une maille rhomboédrique [ROBI-1975]. Dans cet oxyde, à température ambiante, le vanadium a une coordinence de 6 et est dans un environnement octaédrique déformé avec des liaisons V-O de 1,97Å et 2,05Å qui correspondent à des liaisons simples V-O. Les octaèdres sont reliés entre eux via une face et une arête (Figure 6).

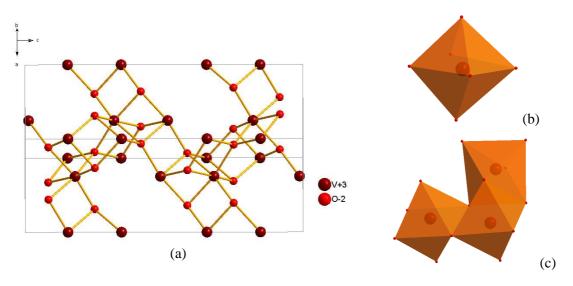
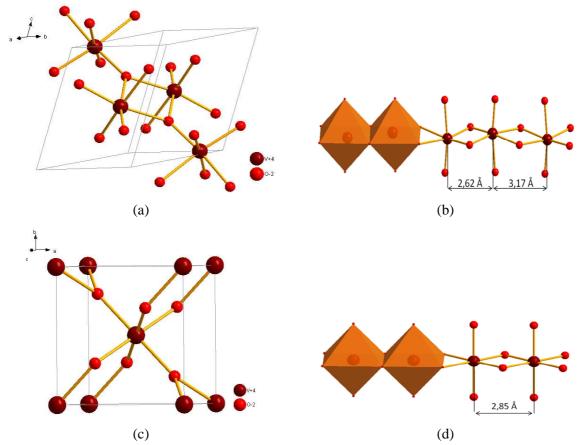


Figure 6 : Structure de l'oxyde de vanadium (+III) (a) et environnement du vanadium(b), (c)

## Oxyde de vanadium (+IV) - VO2

La forme stable de l'oxyde de vanadium (+IV) cristallise à température ambiante dans une maille monoclinique [LONG-1970] et au-dessus de  $67^{\circ}$ C dans une maille quadratique [MCWH-1974]. Dans sa forme haute température  $VO_2$  adopte une structure de type rutile. Le vanadium est en environnement octaédrique déformé avec 4 liaisons V-O de 1.92 Å et 2 de 1.93 Å. Les octaèdres  $VO_6$  sont reliés par les arêtes opposées de la base carrée pour former des chaînes parallèles à l'axe c de la maille quadratique (Figure 7 (c) et (d)). A l'intérieur de ces chaînes les distance V-V sont toutes égales au paramètre c, soit 2.85 Å, le recouvrement des orbitales dz2 conduit à la formation d'une bande  $\sigma$  et à une conductivité de type métallique (Figure 8). Dans la forme basse température (Figure 7 (a) et (b)), les atomes de vanadium d'une chaîne sont alternativement rapprochés (2.62 Å) et éloignés (3.17 Å), une liaison V-V est alors formée et le composé devient semi-conducteur. Dans les 2 cas les chaînes sont reliées entre elles pour former un arrangement tridimensionnel.



 $Figure \ 7: Structures \ de \ l'oxyde \ de \ vanadium \ (+IV) \ et \ de \ l'environnement \ du \ vanadium \ - \ Monoclinique \ (a), \ (b) \ et \ Quadratique \ (c), \ (d)$ 

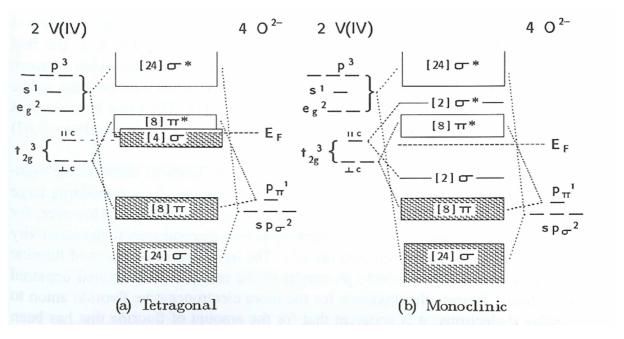


Figure 8 : Diagramme de bandes des formes (a) haute température et (b) basse température de  $VO_2$ 

### Oxyde de vanadium (+V) - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'oxyde de vanadium (+V) cristallise dans une maille orthorhombique dans une structure en feuillets [BACH-1961]. Dans ce composé, le vanadium à une coordinence de 5 et son environnement est une pyramide à base carrée déformée (Figure 9). Les distances V-O formant la base de la pyramide sont de 1,78Å, 1,88Å (x2) et 2,02Å et correspondent à des liaisons simples. La distance V-O avec l'oxygène formant le sommet de la pyramide est de 1,59Å ce qui indique une double liaison V=O. Les pyramides sont reliées entre elles par deux arêtes adjacentes formant ainsi des chaînes en zigzag d'orientation up-down (alternance de l'orientation des pyramides). Ces chaînes sont reliées entre elles par les oxygènes opposés à l'oxygène commun à trois pyramides et l'orientation des pyramides est identique de part et d'autre de cet oxygène pontant. Les feuillets sont superposables par translation suivant l'axe b : les orientations de deux pyramides à la verticale l'une de l'autre sont identiques.

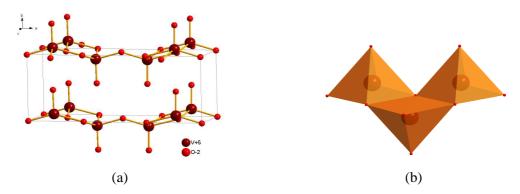


Figure 9 : Structure de l'oxyde de vanadium (+V)  $V_2O_5$  (a) et environnement du vanadium (b)

## II.A.1.ii. Solubilité des oxydes de vanadium

#### Oxyde de vanadium (+II) - VO

L'oxyde de vanadium (+II) se présente sous la forme d'une poudre grise présentant des reflets métalliques. Généralement non stœchiométrique [SURN-2003], il possède des propriétés de conductivité métallique, sa conductivité augmentant avec les lacunes en oxygène [WOOL-2000]. D'après Roscoe [ROSC-1868] et Weast [WEAS-1972], il est insoluble dans l'eau mais ses propriétés basiques [VANN-2006] font qu'il se dissout facilement dans les acides (voir équation (12)), formant une solution violette d'ions aqueux V<sup>II</sup> instables en l'absence de réducteur. Sa constante de solubilité dans l'eau à 25°C est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Equation et constante de solubilité de VO dans l'eau d'après Sadiq [SADIQ-1988]

$$\log K^{\circ} = -17.2$$
  $VO + 3 H_2 O \rightarrow H_2 VO_4^- + 4 H^+ + 3 e^-$  (10)

$$\log K^{\circ} = -26$$
  $V^{2+} + 4 H_2 O \rightarrow H_2 VO_4^- + 6 H^+ + 3 e^-$  (11)

$$\log K^{\circ} = 8.8$$
  $VO + 2 H^{+} \rightarrow V^{2+} + H_{2}O$  (12)

#### Oxyde de vanadium (+III) - V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de vanadium (+III) se présente sous la forme d'une poudre noire. Cet oxyde est faiblement soluble dans l'eau [TAVA-2014] mais sa solubilité augmente avec la température [WEAS-1972]. Laissé à l'air libre et à température ambiante, l'oxyde de vanadium(III) s'oxyde peu à peu pour donner un solide de couleur bleue qui est l'oxyde de vanadium(IV) [ROSC-1868]. L'oxyde de vanadium(III) possède des propriétés basiques [WOOL-2000], [VANN-2006], mais d'après Roscoe, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est insoluble dans les acides. Cependant, la lixiviation des minerais vanadifères contenant du V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reste tout de même l'une des méthodes les plus employées pour récupérer le vanadium, à condition de l'assister par un agent oxydant fort (O<sub>2</sub>, fer...) [AMER-1994], [TAVA-2014]. Sa constante de solubilité dans l'eau à 25°C est donnée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Equation et constante de solubilité de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'eau d'après Sadiq [SADIQ-1988]

$$\log K^{\circ} = -50.8$$
  $V_2 O_3 + 5 H_2 O \rightarrow 2 H_2 V O_4^- + 6 H^+ + 4 e^-$  (13)

$$\log K^{\circ} = 30.3$$
  $V^{3+} + 4 H_2 O \rightarrow H_2 V O_4^- + 6 H^+ + 2 e^-$  (14)

$$\log K^{\circ} = -111,4 \qquad \qquad V_2 O_3 + 6 H^+ \rightarrow 2 V^{3+} + 3 H_2 O \tag{15}$$

## Oxyde de vanadium (+IV) - VO<sub>2</sub>

L'oxyde de vanadium (+IV) se présente sous la forme d'un solide bleu à bleu foncé. Il s'agit d'un amphotère (base et acide faible [VANN-2006]) qui peut être synthétisé par mélange stœchiométrique d'oxyde de vanadium(III) et d'oxyde de vanadium(V) [BRAU-1963]. Cet oxyde est insoluble dans l'eau [WEAS-1972] (Tableau 7) mais soluble dans les acides et les bases.

Tableau 7 : Equation et constante de solubilité de VO<sub>2</sub> dans l'eau d'après Sadiq (Sadiq 1988)

$$\log K^{\circ} = -20.4$$
  $VO_2 + 2 H_2 O \rightarrow H_2 VO_4^- + 2 H^+ + e^-$  (16)

$$\log K^{\circ} = -24.6$$
  $VO^{2+} + 3 H_2 O \rightarrow H_2 VO_4^- + 4 H^+ + e^-$  (17)

$$\log K^{\circ} = -4.2$$
  $VO_2 + 2 H^+ \rightarrow VO^{2+} + H_2O$  (18)

# Oxyde de vanadium (+V) - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'oxyde de vanadium (+V) se présente sous forme d'un solide orange. L'oxyde de vanadium(V) est un amphotère mais avec des propriétés acides plus fortes que ses propriétés basiques [VANN-2006]. Très faiblement soluble dans l'eau (0,8g/100g eau [WEAST-1972]), il se dissout néanmoins très bien dans les acides non-oxydants et les bases [WOOL-2000]. Sa constante de solubilité est donnée dans le Tableau 8.

Tableau 8: Equation et constante de solubilité de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'eau d'après Sadiq (Sadiq 1988)

$$\log K^{\circ} = -16.8$$
  $V_2O_5 + 3 H_2O \rightarrow 2 H_2VO_4^- + 2 H^+$  (19)

$$\log K^{\circ} = -7.7$$
  $VO_2^+ + 2 H_2 O \rightarrow H_2 VO_4^- + 2 H^+$  (20)

$$\log K^{\circ} = -1.4$$
  $V_2 O_5 + 2 H^+ \rightarrow 2 V O_2^+ + H_2 O$  (21)

#### II.A.2. Vanadates

De nombreux vanadates sont répertoriés dans la littérature [GEE-2006] qui peuvent être classés selon l'environnement du vanadium [LAPI-1992] : les métavanadates de métaux monovalents  $M^I(VO_3)$ , les orthovanadates de métaux mono-, di- ou trivalents  $M^I_3(VO_4)$ ,  $(M^{II})_3(VO_4)_2$ ,  $M^{III}(VO_4)$ , les pyrovanadates de métaux mono-, di- ou tétravalents  $M^I_4(V_2O_7)$ ,  $(M^{II})_2(V_2O_7)$ ,  $M^{IV}(V_2O_7)$  et enfin les vanadates de métaux mono- ou divalents  $M^I_2(V_6O_{16})$ ,  $(M^{II})_3(VO_3)_2$ .

Ne sera présentée ici qu'une seule structure pour chaque catégorie de vanadates.

## II.A.2.i. Description structurale

#### Métavanadate de sodium - NaVO<sub>3</sub>

Le métavanadate de sodium se présente sous la forme d'un solide blanc et possède deux formes allotropiques  $\alpha$ -NaVO<sub>3</sub> et  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub>. La forme  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub> peut être obtenue par précipitation d'une solution de vanadate d'ammonium NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> avec de la soude NaOH selon l'équation (22) [DE WAAL-1991].

$$NH_4VO_3 + NaOH \xrightarrow{\Delta} NaVO_3 + H_2O + NH_3 \uparrow$$
 (22)

La forme  $\alpha$ -NaVO<sub>3</sub> est obtenue à haute température par calcination de la forme  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub> entre 270 et 400°C (réaction irréversible) ou par synthèse solide-solide entre V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> calcinés à 900°C [WAAL-1991].

La forme  $\alpha$ -NaVO<sub>3</sub> cristallise dans une maille monoclinique dans laquelle le vanadium a une coordinence de 4. Le vanadium est dans un environnement tétraédrique irrégulier. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par deux oxygènes, formant ainsi des chaînes infinies en zigzag dans lesquelles tous les tétraèdres ont la même orientation (Figure 10). Les liaisons V-O sont de 1,77Å et 1,81Å pour les liaisons pontantes entre deux tétraèdres et de 1,62Å et 1,65Å pour les deux liaisons non pontantes.

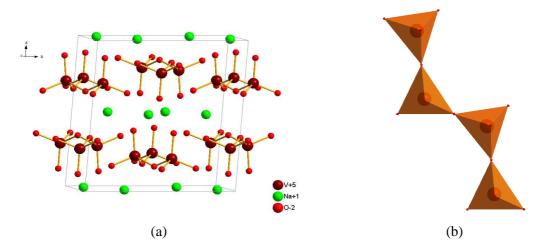


Figure 10 : Structure de α-NaVO<sub>3</sub> (a) et environnement du vanadium (b)

La forme β-NaVO<sub>3</sub> cristallise dans une maille orthorhombique dans laquelle le vanadium a une coordinence de 5. Le vanadium est dans un environnement pyramidal à base carrée irrégulier. Ces pyramides sont reliées entre elles par deux côtés adjacents, formant ainsi des chaînes infinies en zigzag d'orientation up-down (les orientations des pyramides sont alternées) (Figure 11). Les liaisons V-O sont de 1,92Å (x2) et 1,98Å pour les liaisons pontantes entre deux pyramides et de 1,62Å et 1,65Å pour les deux liaisons non pontantes.

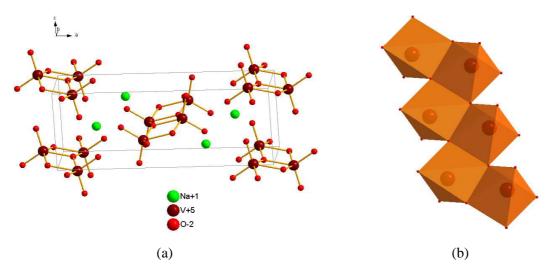


Figure 11 : Structure de β-NaVO<sub>3</sub> (a) et environnement du vanadium (b)

## Orthovanadate de sodium - Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

L'orthovanadate de sodium se présente sous la forme de tétraèdres réguliers avec des liaisons V-O de l'ordre de 1,70Å [TANA-1988], [KELL-2007]. Ces tétraèdres sont isolés et entourés d'atomes de sodium comme le montrent les expériences de caractérisation par RMN <sup>51</sup>V réalisées par Eckert [ECKE-1989].

## Pyrovanadate de sodium - Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Le pyrovanadate de sodium cristallise dans une maille monoclinique dans laquelle il possède une coordinence de 4 (Figure 12). Dans ce composé, le vanadium est dans un environnement tétraédrique irrégulier, formant des dimères reliés entre eux par un atome d'oxygène. Les distances V-O sont de ~1,82Å pour l'oxygène pontant et de ~1,67Å pour les oxygènes non pontants.

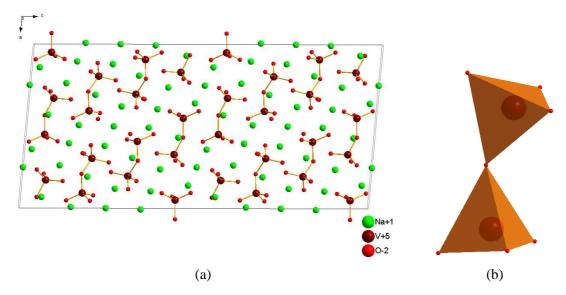


Figure 12 : Structure de Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (a) et environnement du vanadium (b)

#### **Autres vanadates**

De nombreux autres vanadates correspondant à des stœchiométries très variées ont été reportés, ils ne seront pas détaillés ici. Cependant, les travaux de Lapina et al.[LAPI-1992], [LAPI-2003] suggèrent que dans ces composés, le vanadium possède généralement un environnement octaédrique déformé avec, pour certains composés tels que  $K_5V_3O_{14}$  ou  $Cs_2V_4O_{11}$ , deux sites distincts : l'un étant tétraédrique et l'autre octaédrique.

#### II.A.2.ii. Solubilité

Les vanadates de métaux sont de manière générale solubles à très solubles dans l'eau [WEAS-1972] : entre 15 et 21g/100mL eau pour NaVO<sub>3</sub> [MAZU-2014], [WEAS-1972] ou encore 22g/100mL pour Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> . Les constantes de solubilité d'après Sadiq [SADI-1988] et les réactions de dissolution sont présentées dans le Tableau 9. Possédant des propriétés basiques, les vanadates sont facilement solubles dans les acides même dilués.

Tableau 9 : Equations et constantes de solubilité de NaVO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> et Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> d'après Sadiq [SADI-1988]

logK° = -4,0	$NaVO_3 + H_2O \rightarrow H_2VO_4^- + Na^+$	(23)
$log K^{\circ} = 50,4$	$Na_3VO_4 + 2 H^+ \rightarrow H_2VO_4^- + 3 Na^+$	(24)
$log K^{\circ} = 21,7$	$Na_4V_2O_7 + 2 H^+ + H_2O \rightarrow 2 H_2VO_4^- + 4 Na^+$	(25)

Dans les concentrés miniers, l'uranium est en excès par rapport aux impuretés. S'il n'est pas impossible qu'après les traitements subis dans les mines le vanadium soit présent sous une forme vanadate seule mélangée physiquement dans le concentré minier à la phase uranium, il est également probable que le vanadium puisse former une solution solide avec l'uranium [BART-1958].

#### II.A.3. Les composés uranium-vanadium

#### II.A.3.i. Les composés naturels

Dans la nature les composés mixtes uranium-vanadium sont des uranyles-vanadates comportant généralement le dimère  $V_2O_8^{2}$  (Tableau 10). Ces minéraux font partie des composés uranifères les plus stables et les plus insolubles puisque certaines phases se seraient formées il y a plus de 350 000 ans [LEBR-2009] et forment l'une des familles de minerais secondaires source d'uranium les plus importantes.

Tableau 10 : Liste des composés de type uranyle-vanadates naturels [LEBR-2009]

Minéraux Composition		U/V	Structure
Carnotite	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 \bullet 1-3H_2O$	1	
Strelkinite	$Na_2(UO_2)_2V_2O_8 \bullet 6H_2O$	1	
Margaritasite	$(H_3O,Cs,K)_2(UO_2)_2V_2O_8 \bullet H_2O$	1	
Tyuyamunite	Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> • 5-8H <sub>2</sub> O	1	Carnotite
Métatyuyamunite	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$	1	
Francevillite	$(Ba,Pb)(UO_2)_2V_2O_8 \bullet 5H_2O$	1	
Curiénite	$Pb(UO_2)_2V_2O_8 \bullet 5H_2O$	1	

Vanuralite Métavanuralite Sengiérite	Al(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH) • 11H <sub>2</sub> O Al(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) • 8H <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	1 1 1	
Vanuranylite	$(H_3O,Ba,Ca,K)_{1.6}(UO_2)_2V_2O_8 \bullet 4H_2O$	1	
Fritzscheite	$Mn(UO_2)_2[(V,P)O_4]_2 \bullet 4H_2O$	1	
Ferghanite	$(UO_2)_3V_2O_8 \bullet 6H_2O$	3/2	-
Rauvite	Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> • 16H <sub>2</sub> O	1/5	Amorphe
Uvanite	$U_2V_6O_{21} \bullet 5H_2O$	1/3	Orthorhombique

La Carnotite a une structure bidimensionnelle constituée de couches infinies  $_{\infty}[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$  composées de bipyramides à bases pentagonales  $(UO_2)O_5$  et de divanadates  $V_2O_8$ . Entre ces couches viennent s'intercaler à la verticale des triangles laissés vacants des atomes de potassium (Figure 13 (a)). Le vanadium est dans un environnement pyramide à base carrée  $VO_5$ , et deux pyramides sont reliées entre elles par une arête pour former le dimère  $V_2O_8^{6-}$  (Figure 13 (b)). L'environnement du vanadium au sein de la carnotite est donc proche de celui de l'oxyde de vanadium(V)  $V_2O_5$ .

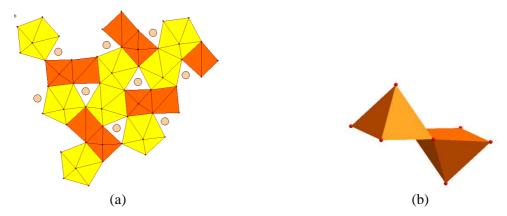


Figure 13 : Structure de la Carnotite de potassium (a) et environnement du vanadium (b)

La carnotite peut être obtenue selon deux méthodes de synthèse différentes. La première est une synthèse par voie aqueuse dans laquelle une solution de carbonate d'uranyle est ajoutée à une solution de métavanadate de sodium et de sulfate de potassium en proportions stœchiométriques à un pH proche de la neutralité [BART-1958].

La deuxième voie est une synthèse par réaction solide-solide dans laquelle sont mélangés et finement broyés en proportions stœchiométrique V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, UO<sub>3</sub> et du carbonate de potassium (pour la phase carnotite de potassium). Ce mélange est ensuite calciné à 600°C pendant 3 jours avec des broyages intermédiaires [ABRA-1993].

La carnotite est très stable et insoluble dans l'eau. Elle est cependant soluble dans les acides et les bases, ces méthodes par dissolution étant employées industriellement pour la récupération de l'uranium ou du vanadium de ces minéraux [LEBR-2009; PARS-1916; THUN-1957]

Il n'est donc pas impossible que les traitements des minerais de carnotite effectués dans les mines puissent avoir altéré ces phases uranyles-vanadates et modifié leurs structures et/ou leurs compositions chimiques. Il est donc intéressant d'étudier des composés synthétiques de type uranyle-vanadates.

#### II.A.3.ii. Les composés synthétiques

Le composé U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> [CHIP-1995; TANC-1995] est un uranyle-vanadate que l'on ne retrouve pas à l'état naturel. La structure de ce composé est formée de feuillets dans lesquels l'uranium est sous forme de bipyramides à bases pentagonales reliées entre elles par deux côtés et formant des chaînes infinies. Ces chaînes sont reliées entre elles par des atomes de vanadium en environnement tétraédrique irrégulier (distances V-O de 1,67Å, 1,70Å, 1,74Å et 1,78Å) formant ainsi des feuillets en marche d'escalier (Figure 14).

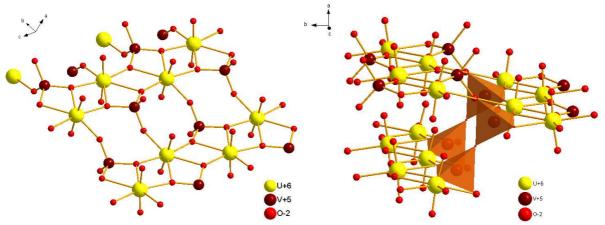


Figure 14 : Chaînes d'uranyles dans U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

Figure 15 : Structure de  $U_2V_2O_{11}$  et environnement du vanadium

Ces feuillets sont reliés entre eux par les dimères de vanadium  $V_2O_7$  (Figure 15). L'environnement du vanadium dans  $U_2V_2O_{11}$  est donc proche de celui que l'on trouve dans  $NaVO_3$ .

Ce composé peut être synthétisé par voie solide-solide via un mélange intime en proportions stœchiométriques de  $U_3O_8$  et de  $V_2O_5$  et calcination à  $600^{\circ}$ C pendant 1 jour, puis à  $650^{\circ}$ C pendant 3 jours [TANC-1995].

L'étude de la solubilité de ce composé n'a pas été reportée dans la littérature. Cependant, d'après les premières observations réalisée par R. Thomas [THOM-2011] (voir I.A – Tableau 1) la très forte réactivité de ce composé à l'ajout d'eau oxygénée est en faveur d'une solubilité bien supérieure à celle de la carnotite, ce qui serait en accord avec les écarts de solubilité que l'on observe entre les oxydes de vanadium et les vanadates de métaux.

# II.B. Système Vanadium - Eau

En solution aqueuse, tous les degrés d'oxydation du vanadium ne sont pas stables. Le vanadium aux degrés d'oxydation 0 et +II s'oxyde en +III dans l'eau. La présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu de la conversion, qui est un milieu acide, fait qu'*a priori* seul le degré d'oxydation +V devrait être stable dans les conditions de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium (Tableau 11).

Tableau 11 : Potentiels redox du vanadium et de  $H_2O_2$ 

Ox	<b>E</b> ° ( <b>V</b> )	Red	Remarques
$H_2O_2$	1,71	$H_2O$	Oxydant en conditions acides
$O_2$	1,23	$H_2O$	
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,0	VO <sup>2+</sup>	
$O_2$	0,69	$H_2O_2$	Réducteur en conditions basiques
VO <sup>2+</sup>	0,34	V <sup>3+</sup>	
$H^{^{+}}$	0	$H_2$	
V <sup>3+</sup>	-0,26	V <sup>2+</sup>	Instable dans H <sub>2</sub> O
V <sup>2+</sup>	-1,12	V	Instable dans H <sub>2</sub> O

La chimie du vanadium en solution est très riche. Le seul degré d'oxydation +V peut se présenter sous diverses formes, dictées par le pH de la solution mais également la concentration en vanadium dans le milieu.

Ainsi, pour le système « simple » vanadium- eau, Post et Robins [POST-1976] dans leur étude thermodynamique dénombrent plus de 20 espèces vanadium différentes pouvant exister et/ou coexister (Figure 16).

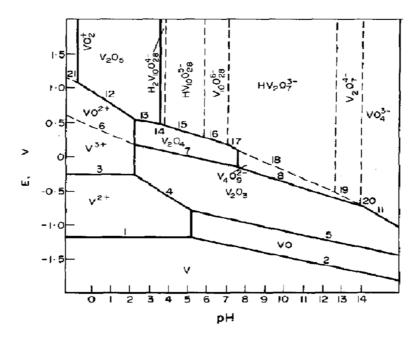


Figure 16 : Diagramme E/pH du système vanadium-eau ([V] $_{tot}$  = 1g/L) [POST-1976]

Chacune des espèces vanadium en solution possède sa propre structure et sa propre réactivité face aux autres espèces ioniques en solution.

En milieu aqueux, les différentes espèces ioniques du vanadium sont fonction à la fois du pH de la solution mais également de la concentration en vanadium [CRAN-1998]. A concentration égale, le vanadium +V, conserve sa double liaison vanadyle V=O jusqu'à un pH de 5-6. Au-dessus, les liaisons V-O sont simples (type VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (Figure 17).

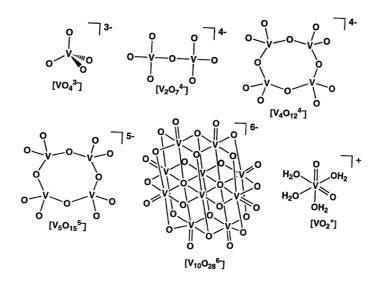


Figure 17 : Structures des ions oxovanadium +V aqueux déprotonés [CRAN-1998]

En partant d'une solution acide (pH<2) et faiblement concentrée ( $c < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) l'espèce présente est le monomère cationique  $VO_2^+$ . Lorsque la concentration en vanadium augmente à

pH constant, les ions  $VO_2^+$  vont peu à peu se condenser (suivant les équations (26) et (27)) sous la forme de polyoxovanadates jusqu'à aboutir au décavanadate  $H_2V_{10}O_{28}^{-4}$  [LIVA-1998].

Oxolation 
$$V-OH + HO-V \rightarrow V-O-V + H_2O$$
 (26)

Olation 
$$V-OH + V-OH_2 \rightarrow V-OH-V + H_2O$$
 (27)

Aux environs de pH 2 se trouve le point de charge nulle du vanadium(V) associé à un changement des espèces ioniques du vanadium : on passe ainsi de l'espèce cationique  $VO_2^+$  aux espèces anioniques  $H_xVO_4^{(3-x)-}$ . Le basculement entre ces deux espèces s'effectue, pour les faibles concentrations, via l'espèce neutre  $VO(OH)_3$  qui serait le point de départ à la condensation du vanadium(V) en solution en pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ •n $H_2O$ , gel rouge marron. Pour des concentrations plus élevées, le décavanadate  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  est le précurseur de ce gel de pentoxyde de vanadium. [ALON-1999; EVAN.-1958; LIVA-1998; POST-1976].

#### II.C. Décontamination du vanadium

La décontamination du vanadium d'autres éléments inorganiques est bien traitée dans la littérature. Les procédés mis en jeu font appel à divers mécanismes tels que la complexation, la précipitation ou encore l'extraction dans une phase non miscible à l'eau.

## II.C.1. Etude des procédés industriels

Les procédés industriels traitant de la séparation du vanadium de l'uranium portent majoritairement sur le traitement de la carnotite et des autres minerais comportant des feuillets similaires car cette phase représente la quasi-totalité des minéraux naturels comportant uranium et vanadium [LEBR-2009]

Parsons [PARS-1916] rapporte les travaux effectués sur la séparation du radium, du baryum, de l'uranium et du vanadium des minéraux de type carnotite. Cette séparation consiste, après plusieurs étapes antérieures permettant de purifier le minerai en baryum, radium, fer, aluminium et calcium, à séparer partiellement l'uranium du vanadium par précipitation de l'uranium sous forme de diuranate de sodium (%V résiduel ~7-9%w). Les dernières étapes de purification en vanadium sont alors réalisées en deux temps. La fusion du diuranate de sodium avec du sel (NaCl) est d'abord réalisée. Puis un lavage du sel obtenu est effectué, entraînant alors le vanadium dans la phase aqueuse sous forme de vanadate de sodium, tandis que l'uranium reste à l'état solide sous forme de diuranate de sodium pur.

D'autres procédés de séparation du diuranate de sodium et du vanadium permettent de ne pas passer par l'étape de sel fondu, en effectuant une dissolution-reprécipitation de ce composé en présence d'acide sulfamique (HOSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), qui permet la dissolution sélective de l'uranium tandis que le vanadium reste dans les résidus de dissolution. Après séparation de la solution d'uranium des résidus contenant le vanadium, l'uranium est récupéré sous forme de diuranate de sodium par ajout de soude au filtrat [REUS-1962].

Alors que la plupart des minerais uranifères peuvent être traités par un procédé de dissolution acide-reprécipitation de l'uranium, les composés de type carnotite semble mieux répondre à une phase de dissolution en milieu alcalin [LUNT-2007] du fait même de la présence de vanadium. La solution de dissolution généralement employée est une solution de carbonate de sodium [RICH-1949], [THUN-1957] qui peut être accompagnée d'un agent oxydant puissant (NaMnO<sub>4</sub>) permettant la solubilisation de l'uranium via une oxydation de U(IV) en U(VI) dans le cas où d'autres phases uranifères sont présentes telles que des phase uranyle-arséniate U(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [THUN-1957]. A partir de cette solution, l'uranium est précipité sous forme diuranate de sodium, soit par addition d'acide sulfurique [RICH-1949], soit par ajout de soude [THUN-1957] afin de détruire le carbonate d'uranium formé précédemment.

Quel que soit le procédé de purification utilisé, Lunt *et al*.[LUNT-2007] précise qu'une ou plusieurs étapes sont nécessaires afin de séparer le vanadium de l'uranium.

Dans le cas d'une dissolution acide des minerais uranifères, les méthodes de référence de purification de l'uranium sont la purification par extraction liquide-liquide ou par colonne échangeuse d'ions. Dans tous les cas, il est nécessaire de réduire le vanadium au degré d'oxydation +IV avant l'une ou l'autre de ces méthodes. L'uranium, une fois débarrassé de ses impuretés, peut ensuite être précipité sous forme de peroxyde d'uranium par ajout d'eau oxygénée.

Dans le cas d'une dissolution alcaline, la purification de la solution uranifère obtenue peut être traitée par voie d'échange ionique tout comme la dissolution acide. Cependant, d'autres méthodes spécifiques aux différentes impuretés majoritaires peuvent être employées. C'est le cas du vanadium qui peut être sélectivement précipité par ajout de sulfate de fer (FeSO<sub>4</sub>) ou de plomb (PbSO<sub>4</sub>) avant la précipitation sélective de l'uranium sous forme de peroxyde de l'uranium.

### II.C.2. Complexation du vanadium

## II.C.2.i. Complexants inorganiques

## L'eau oxygénée

La réaction de conversion s'effectuant en présence d'eau oxygénée en excès [THOM-2011], il est intéressant de regarder les phénomènes de complexation pouvant intervenir entre le vanadium aqueux et les ions peroxo.

De fait, l'eau oxygénée est un très bon agent de dissolution du pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$  dans l'eau [BAHG-2005], [CONN-1964] et les différentes réactions de complexation en milieu aqueux du vanadium avec les ions peroxo forment un système très complexe (Figure 18).

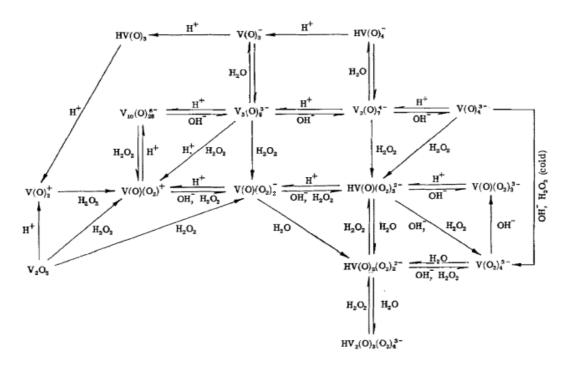


Figure 18: Relations entre les ions oxo et peroxo de vanadium (V) en solution aqueuse [CONN-1964]

D'après la Figure 18, lorsque du pentoxyde de vanadium est mis en contact d'une solution aqueuse d'eau oxygénée, le vanadium passe alors en solution sous la forme de complexes mono- et/ou diperoxovanadate  $VO(O_2)^+$  et  $VO(O_2)_2^-$  [BUTL-1994], [CONN-1964]. Ces complexes sont alors un point de départ à la formation du décavanadate  $V_{10}O_{28}^{6-}$ . Il n'est donc pas étonnant que l'eau oxygénée soit également largement utilisée comme moyen d'obtention des gels de pentoxyde hydraté vu précédemment [BAHG-2005], [CHAN-2003].

#### Les acides inorganiques

L'utilisation d'un acide inorganique permettrait d'allier les propriétés acides nécessaires au démarrage et à une bonne cinétique de conversion des oxydes d'uranium aux propriétés complexantes du contre ion qui se traduiraient par la mise et le maintien en solution du vanadium présent dans ces oxydes.

L'acide phosphorique semble être un bon candidat car il forme avec le vanadium un complexe de stœchiométrie 1:1 [GRES-1986] (Figure 19).

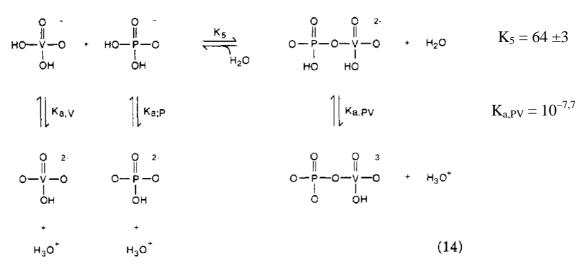


Figure 19: Réactions et constantes de complexation du vanadium avec l'acide phosphorique [GRES-1986]

#### Le fer

Comme remarqué dans les procédés industriels, le fer et plus particulièrement le sulfate de fer(II) FeSO<sub>4</sub> permet la précipitation sélective du vanadium. Cette particularité a été étudiée par Pattnaik *et al.*[PATT-1983] qui réalise la précipitation du vanadium par le fer(II) en milieu neutre à basique selon l'équation (28) avec des rendements allant de 93 à 99%<sub>vanadium</sub>.

$$2 \text{ NaVO}_3 + n \text{ FeSO}_4 + 2(n-1)\text{NaOH} \rightarrow n \text{ FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + n \text{ Na}_2\text{SO}_4 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$$
 (28)

Cependant, le Fe(II) possédant un potentiel redox  $E^{\circ}_{Fe(III)/Fe(II)}$  de 0,77  $V_{/ENH}$  son utilisation dans le milieu réactionnel de la conversion devrait conduire à la destruction de l'eau oxygénée  $(E^{\circ}_{H2O2/H2O} = 1,71 \ V_{/ENH})$  selon l'équation (29).

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

$$H_{2}O_{2} + 2e^{-} + 2H_{3}O^{+} \rightarrow 4H_{2}O$$

$$2Fe^{2+} + H_{2}O_{2} + 2H_{3}O^{+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 4H_{2}O$$
(29)

Une autre utilisation du fer pour la récupération du vanadium a été réalisée par Peacock et Sherman [PEAC-2004] en utilisant de la goethite α-FeOOH comme adsorbant du vanadium pour des pH allant de 1,5 à 12. Cette adsorption se fait en surface de la goethite selon les réactions (30) et (31).

$$2 \text{ FeOH}_2^+ + \text{VO}_2^+ \rightarrow \text{Fe}_2 \text{O}_2 \text{V(OH)}_2^+ + 2 \text{ H}^+$$
 (30)

$$2 \text{ FeOH} + \text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2 \text{O}_2 \text{VO}(\text{OH})^0 + 2 \text{ OH}^-$$
 (31)

#### Le fluor

Schwendt *et al.* ont mis en évidence la formation possible de complexes mixte fluor-peroxyde avec le vanadium(V) via la synthèse et la caractérisation de plusieurs composés de type sel de  $[VO(O_2)_xF_y]^{(x+y-3)}$ - [SCHW-1985].

Ahrland et Kullberg [AHRL-1971] ont calculé, via des mesures potentiométriques les constantes de formation successives des différents complexes que forment les ions uranyle  $UO_2^{2+}$  ou les ions vanadyle (IV)  $VO^{2+}$  avec le fluor. Vol'Dman *et al.* [VOLD-1985] ont étudié la complexation des fluorures avec les ions vanadate (V). Les différentes constantes trouvées par ces deux groupes sont rassemblées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Constantes de formation successives des complexes fluorés des ions uranyle et vanadyle d'après Ahrland et Kullberg [AHRL-1971]

	MF	$MF_2$	MF <sub>3</sub>	MF <sub>4</sub>
U(VI)	$K_1 = 34,3.10^3$	$K_2 = 27.10^2$	$K_3 = 28.10^2$	$K_4 = 29$
V(IV)	$K_1 = 2,35.10^3$	$K_2 = 2,3.10^2$	$K_3 = 3,6.10^2$	$K_4 = 6,1$
V(V)	$K_1 = 2,2.10^5$	$K_2 = 1.10^5$	$K_3 = 5.10^4$	$K_4 = 9.10^5$

Si l'uranyle présente une meilleure complexation vis-à-vis des ions fluorure que le vanadyle, la complexation du fluor avec les ions vanadate  $VO_2^+$  surpasse largement celle des uranyles.

Dans le cas de la voie courte, l'uranium étant obtenu sous forme solide en fin de conversion, il est préférable à l'issue de cette étape d'obtenir le vanadium sous forme soluble. L'obtention du vanadium sous forme solide obligerait à ajouter une étape de séparation de la phase solide contenant le vanadium de la phase liquide contenant l'uranium avant l'étape de conversion de celui-ci sous forme de peroxyde d'uranium. Dans ces conditions, l'acide phosphorique ou le fluor semblent de meilleurs candidats à la purification du vanadium que l'utilisation de fer.

#### II.C.2.ii. Complexants organiques

Il existe également beaucoup de complexants organiques à même de maintenir le vanadium en solution ou de l'extraire dans une phase non miscible au milieu de la conversion.

Ainsi, le vanadium possède une bonne affinité avec divers acides organiques tels que l'acide oxalique [BRUY-1999], les acides lactique et glycérique [TRAC-1987], [TRAC-2003]. Cependant, l'acide oxalique est également un très bon complexant de l'uranium, notamment utilisé dans les procédés de co-conversion oxalique [GRAN-2005]. La faible quantité de ligand mis en solution pour traiter le vanadium comparée à la forte concentration en uranium présent dans le mélange conduirait à des fuites en uranium augmentées, comme observé lors de la thèse de R. Thomas [THOM-2011]. Dans la littérature, les sites de complexation des ligands du vanadium sont généralement composés d'un azote combiné ou non avec un ou plusieurs atomes d'oxygène tel que l'éthanolamine (Figure 20-a) [MIYA-2005], la 8-Hydroxyquinoline (Figure 20 (b)) [BLAI-1958; BUON-1975; SUGA-1974], les acides hydroxamiques (Figure 20 (c)) [ALI-2002] ou encore l'amavadin (Figure 20 (d)) [HUBR-2007].

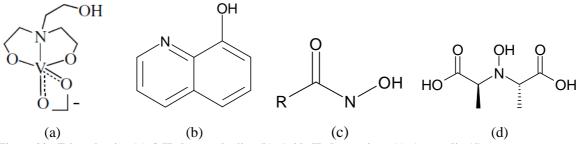


Figure 20 : Ethanolamine (a), 8-Hydroxyquinoline (b), Acide Hydroxamique (c), Amavadin (d)

Le ligand le plus intéressant est l'amavadin qui forme avec le vanadium un complexe 2:1 de très grande stabilité. La coordination de ce ligand s'effectue avec les trois atomes d'oxygène, formant ainsi une double pince autour du vanadium [ANDE-1987], il est donc potentiellement plus sélectif vis-à-vis de l'uranium que les autres complexants. Cependant, le complexe possède un couple redox  $V^VL_2/V^{IV}L_2$  qui, en présence d'eau oxygénée, peut générer la destruction de cette dernière (équation (32), L= ligand amavadin) via un cycle d'oxydoréduction du vanadium avec l'eau oxygénée puis l'eau [HUBR-2007].

$$2 \mathbf{V^{IV}L_2H_2} + H_2O_2 \rightarrow 2 \mathbf{V^VL_2H} + 2 H_2O \rightarrow 2 \mathbf{V^{IV}L_2H_2} + H_2O + \frac{1}{2}O_2$$
 (32)

En conclusion, le vanadium(V) à l'état solide peut se présenter sous la forme de tétraèdres reliés ou non de type  $(VO_4)^{3-}$  ou sous la forme de dimère de pyramides à base carrée  $(V_2O_8)^{2-}$ .

Ces différences d'environnement entrainent des différences de solubilité marquées, donc la décontamination du vanadium contenu dans les concentrés miniers sera potentiellement très dépendante de cet environnement. Pour permettre la mise en solution du vanadium, il peut être envisagé de modifier certaines conditions expérimentales de la conversion notamment le pH, la température ou encore la quantité d'eau oxygénée ajoutée au milieu réactionnel. Enfin, l'utilisation de complexants, qu'ils soient inorganiques (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F') ou organiques (amavadin, acide hydroxamique, 8-hydroxyquinoline) sera également à étudier avec attention.

# III. Titane et Zirconium

Comme présenté dans la partie I.A la deuxième problématique de décontamination porte sur les éléments au degré d'oxydation +IV tels que le zirconium, le titane qui peuvent être présents dans les concentrés miniers à des concentrations comprises entre 500 ppm/U et 1 500 ppm/U, les valeurs seuil d'acceptabilité de l'uranium pour l'étape d'hydrofluoration sont de 1 ppm/U.

# III.A. Composés solides comportant titane et zirconium

III.A.1. Les oxydes de titane et de zirconium

#### L'oxyde de titane - TiO<sub>2</sub>

L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> peut se présenter sous trois formes cristallographiques différentes : rutile, anatase et brookite (Figure 21, Figure 22 et Figure 23).

La phase rutile cristallise dans une maille quadratique dans laquelle le titane à une coordinence 6, formant avec les atomes d'oxygène des bipyramides à base carrée. Ces polyèdres sont reliés entre eux au niveau de leur base carrée par deux arêtes opposées, formant ainsi des chaines linéaires. Ces chaines sont reliées entre elles via tous leurs atomes d'oxygènes (Figure 21).

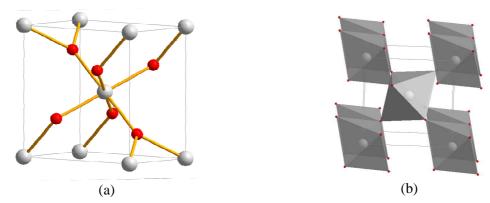


Figure 21 : Structure de la rutile  $TiO_2$  (a) et environnement du titane (b)

La phase anatase (Figure 22) cristallise dans une maille quadratique dans laquelle le titane a une coordinence 6, formant avec les atomes d'oxygène des octaèdres irréguliers. Ces polyèdres sont reliés entre eux par quatre arêtes : deux adjacentes et les deux autres arêtes adjacentes opposées, orientées selon un plan perpendiculaire aux premières.

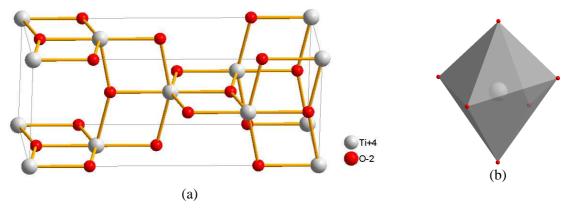


Figure 22 : Structure de l'anatase  $TiO_2$  (a) et environnement du titane (b)

La phase brookite (Figure 23) cristallise dans une maille orthorhombique, le titane possède une coordinence de 6 et forme des octaèdres TiO<sub>6</sub> irréguliers. Ces octaèdres sont reliés entre eux par trois arêtes : deux adjacentes et une opposée, orientée selon un plan perpendiculaire aux deux autres.

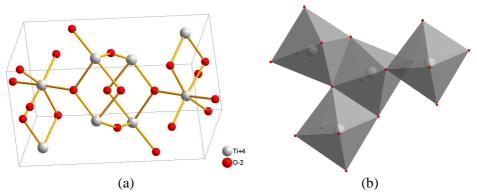


Figure 23 : Structure de la brookite TiO<sub>2</sub> (a) et environnement du titane (b)

Les différentes formes de l'oxyde de titane sont très stables [ANTI-2008] et sont insolubles à température ambiante dans l'eau ou les acides dilués et faiblement solubles dans les acides concentrés tels que l'acide fluorhydrique [BUSL-1962], l'acide nitrique ou encore l'acide sulfurique.

## L'oxyde de zirconium - ZrO<sub>2</sub>

Sous forme oxyde, le zirconium peut adopter trois formes cristallines différentes : la baddelyite (forme monoclinique obtenue à température ambiante, Figure 24 (a)), la zircone (forme cubique, Figure 24 (c)) et une forme quadratique obtenue à haute température (Figure 24 (b)).

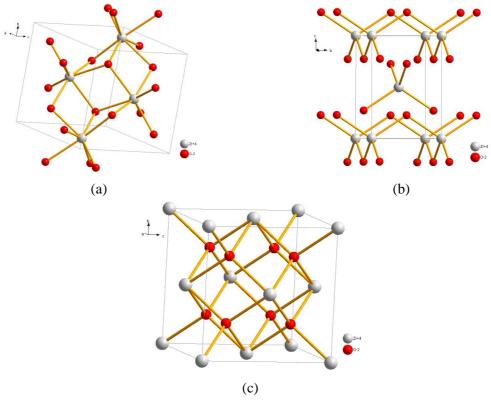


Figure 24 : Structures de ZrO<sub>2</sub> - Monoclinique (a), Quadratique (b) et Cubique (c)

Dans la forme monoclinique, le zirconium à une coordinence de 7 [RIJN-1971]. Dans la forme quadratique, le zirconium à une coordinence de 4 et forme des tétraèdres réguliers reliés entre eux par leurs sommets pour former des plans infinis. Enfin, dans la forme cubique, le zirconium cristallise dans une structure de type CaF<sub>2</sub> et possède une coordinence de 8.

L'oxyde de zirconium est également connu pour sa très grande résistance mécanique et chimique. Il peut être présent sous forme anhydre ou hydratée dans la nature ( $ZrO_2$  et/ou d'hydroxyde  $Zr(OH)_4$  ou  $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ ). Ces deux formes ont une solubilité dans l'eau quasi nulle (s  $\approx 10^{-6} \cdot 10^{-10} M$ ) [CURT-2002] mais peuvent être dissoutes dans de l'acide fluorhydrique ou de l'acide sulfurique concentrés [KOVA-2009].

#### III.A.2. Les fluorures de titane et de zirconium

Comme présenté dans la partie I.A - Figure 4, à la fin du procédé voie courte, il y a production d'imbrûlés de fluoration contenant, notamment, zirconium et titane à des concentrations de l'ordre de 2% w par rapport à l'uranium. Si le recyclage de ces imbrûlés de fluoration est effectué, alors zirconium et titane seront sous forme fluorée.

## III.A.2.i. Tétrafluorure de titane - TiF4

Le tétrafluorure de titane TiF<sub>4</sub> se présente sous la forme d'une poudre blanche fortement hygroscopique. Il cristallise dans une maille orthorhombique dans laquelle le titane possède une coordinence de 6, formant avec les atomes de fluor des octaèdres irréguliers. Ces octaèdres sont reliés entre eux par deux de leurs atomes d'oxygène équatoriaux et leurs deux atomes d'oxygènes axiaux, formant ainsi des tunnels (Figure 25).

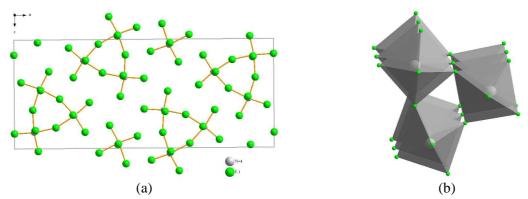


Figure 25 : Structure de TiF<sub>4</sub> (a) et environnement du titane (b)

L'environnement du titane dans le tétrafluorure est une exception parmi les halogénures de titane qui possèdent une coordinence de 4 et forment des tétraèdres.

Le tétrafluorure de titane est partiellement soluble dans l'eau [WEAS-1972] mais forme en sa présence le composé hydraté TiF<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O [JORD-1997]. Il est soluble dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et certains alcools [WEAS-1972].

#### III.A.2.ii. Tétrafluorure de zirconium - ZrF4

Le tétrafluorure de zirconium est un composé se présentant sous la forme d'une poudre blanche et cristallise sous trois formes différentes :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [BROW-2005].

La forme α-ZrF<sub>4</sub> est métastable et cristallise dans une maille quadratique dans laquelle le zirconium possède une coordinence de 8 (Figure 26).

La forme  $\gamma$ -ZrF<sub>4</sub> (forme haute pression) a récemment été élucidée par Laval [LAVA-2014],  $\gamma$ -ZrF<sub>4</sub> cristallise dans une maille monoclinique dans laquelle le zirconium possède une coordinence de 8 et forme des dodécaèdres triangulaires similaires à ceux de la phase  $\alpha$ -ZrF4 (Figure 26 (b)).

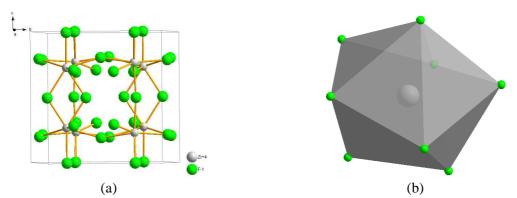


Figure 26 : Structure de α-ZrF<sub>4</sub> (a) et environnement du zirconium (b)

Les formes  $\alpha$ -ZrF<sub>4</sub> et  $\gamma$ -ZrF<sub>4</sub> se transforment de manière irréversible en la phase  $\beta$ -ZrF<sub>4</sub> par traitement thermique à 450°C. Cette troisième forme cristallise dans une maille monoclinique et est iso-structurale de beaucoup d'autres fluorures MF<sub>4</sub> telles que UF<sub>4</sub> [LARS-1964], ThF<sub>4</sub> et HfF<sub>4</sub> [BENN-1990]. Dans cette structure, le zirconium a une coordinence de 8 et forme des dodécaèdres à bases carrées (Figure 27).

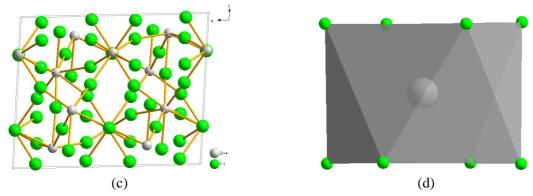


Figure 27 : Structure de β-ZrF<sub>4</sub> (a) et environnement du zirconium (b)

Le tétrafluorure de zirconium est faiblement soluble dans l'eau à température ambiante (1,39g/100mL eau) mais se décompose dans l'eau chaude et est faiblement soluble dans HF [WEAS-1972].

# III.B. Réactivité des éléments (IV) en milieu aqueux

#### III.B.1. Cas du titane

Les travaux d'Einaga [EINA-1979] ont montré qu'en solution aqueuse en conditions acides, le titane (+IV) ne se retrouve que sous deux formes cationiques : le monomère  $TiO^{2+}$  et l'octamère  $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$  en équilibre thermodynamique selon l'équation (33) et de constante de formation  $log(\beta_{8,12}) = -1,6 \pm 0,1$  à  $25^{\circ}C$ .

8 
$$[TiO]^{2+}$$
 + 12  $H_2O \Leftrightarrow [(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$  + 12  $H^+$  (33)

Des travaux menés ultérieurement par Einaga et Komatsu sur ce même système ont établi les mécanismes d'hydrolyse et précipitation du titane en milieu aqueux [EINA-1981]. Ainsi, ces auteurs ont montré que ces deux espèces cationiques étaient en équilibre avec l'espèce aqueuse hydrolysée neutre  $[TiO(OH)_2]_{sat}$  selon les équations (34) et (35) et de constantes d'équilibre  $log(\beta_{s,10})$  et  $log(\beta_{s,8,12})$ .

$$\log(\beta_{s,1,0}) = -4.7 \pm 0.1 \qquad [TiO]^{2+} + 2 H_2O \Leftrightarrow [TiO(OH)_2]_{sat} + 2 H^+$$
 (34)

$$\log(\beta_{s,8,12}) = -36 \pm 0.8 \qquad [\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+} + 4 \text{ H}_2\text{O} \Leftrightarrow 8 [\text{TiO}(\text{OH})_2]_{\text{sat}} + 4 \text{ H}^+$$
 (35)

Cette espèce neutre précipite ensuite sous forme d'hydroxyde de titane  $[TiO(OH)_2]_{ppt}$ . Les constantes de solubilité totales de ces deux espèces sont  $log(K_{s,1,0}) = -27,3 \pm 0,1$  pour le monomère et  $log(K_{s,8,12}) = -53,8 \pm 0,1$  pour l'octamère.

La Figure 28 représente la courbe de solubilité de TiO<sup>2+</sup> en fonction du pH pour une concentration totale en titane de 1 g/L. D'après les données calculées par Einaga et Komastu [EINA-1981], le titane est totalement insoluble au-delà de pH 2 dans l'eau.

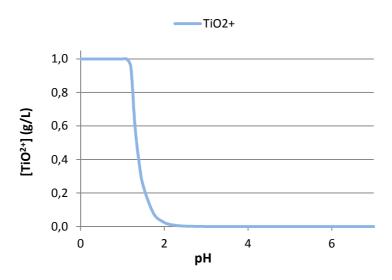


Figure 28 : [TiO<sup>2+</sup>] libre en fonction du pH pour [Ti]tot = 1 g/L - Calculs réalisés d'après [EINA-1981] avec le logiciel Speciation - Calculation and Display

#### III.B.2. Cas du zirconium

Le seul degré d'oxydation (+IV) possible du zirconium est régi par sa configuration électronique (Kr 4d² 5s²) qui lui permet d'avoir une coordinence de 8 maximum (au-delà la gêne stérique est trop importante) [RIJN-1971]. Il se présente donc sous forme  $Zr(H_2O)_8^{4+}$  (équation (36)) en milieu aqueux. Cependant, hormis en milieu très acide, le zirconium subit un enchainement de réactions d'hydrolyse (équation (37)) et de polymérisation (équation (38)) conduisant à sa précipitation sous forme de zircone hydratée  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ :

$$\underline{\text{Hydratation}} \qquad \text{Zr}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \left[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8\right]^{4+} \tag{36}$$

Hydrolyse 
$$[Zr(H_2O)_8]^{4+} + H_2O \rightarrow [Zr(H_2O)_7(OH)]^{3+} + H_3O^+$$
  
 $[Zr(H_2O)_7(OH)]^{3+} + H_2O \rightarrow [Zr(H_2O)_6(OH)_2]^{2+} + H_3O^+$ 
(37)

La neutralisation de l'acide formé par les réactions d'hydrolyse conduit à augmenter le degré de polymérisation du zirconium.

#### III.B.2.i. Hydrolyse

En solution aqueuse, le zirconium s'hydrolyse facilement et conduit à des espèces variables (Tableau 13). L'ion Zr<sup>4+</sup> n'est prédominant qu'à l'état de traces [PERS-2002].

Tableau 13: Constantes d'hydrolyse du zirconium (a)[PERS-2002], (b) [VEYL-1998]

Réactions d'hydrolyse	log K
$Zr(H_2O)_8^{4+} \leftrightarrow ZrOH(H_2O)_7^{3+} + H^+$	$K_{11} = 0.3^{(a)}$
$Zr(H_2O)_8^{4+} \leftrightarrow Zr(OH)_2(H_2O)_6^{2+} + 2H^+$	$K_{12} = -1,7^{(a)}$
$Zr(H_2O)_8^{4+} \leftrightarrow Zr(OH)_3(H_2O)_5^{+} + 3H^{+}$ $Zr^{4+} + 6H_2O \leftrightarrow Zr(OH)_3^{+} + 3H_3O^{+}$	$K_{13} = -5,1$ <sup>(a)</sup> $K_{13} = -0,52$ <sup>(b)</sup>
$Zr(H_2O)_8^{4+} \leftrightarrow Zr(OH)_4(H_2O)_4 + 4H^+$ $Zr^{4+} + 8H_2O \leftrightarrow Zr(OH)_4 + 4H_3O^+$	$K_{14} = -9,7^{(a)}$ $K_{14} = -4,52^{(b)}$
$2Zr^{4+} + 14H_2O \leftrightarrow Zr_2(OH)_7^{+} + 7H_3O^{+}$	$K_{27} = -2,22$ <sup>(b)</sup>

Du fait de la multiplicité des espèces d'hydroxydes de zirconium, la détermination des ions majoritaires en fonction du pH n'est pas aisée et les différentes simulations menées par Takeno ne permettent pas d'obtenir des réponses fiables via différents logiciels de simulation (FACTSAGE, SUPCRT92, JNC-TDB, HATCHES) [TAKE-2005].

#### III.B.2.ii. Condensation

En solution, les hydroxydes de zirconium sont rarement sous forme de monomères. Åberg et Glaser [ÅBER-1993] ont montré qu'en solution aqueuse, le zirconium(IV) se présentait majoritairement sous une forme de tétramère  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_8^I(H_2O)_8^I]^{8+}$ , dont la structure se rapproche beaucoup de celle de la zircone (Figure 29). Ce cluster comprend deux types de molécules d'eau. Chaque atome de zirconium est entouré de deux molécules d'eau dites inertes, restant dans la sphère de coordination proche du zirconium, et deux molécules d'eau dites labiles qui s'échangent en permanence avec le milieu.

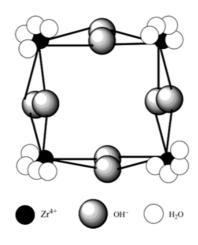


Figure 29 : Structure de  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}[QIN-2006]$ 

Ce tétramère est un acide thermodynamiquement fort, deux H<sup>+</sup> pouvant être libérés dans le milieu via les molécules d'eau terminales selon la réaction (39) [QIN-2006] :

$$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+} \Leftrightarrow [Zr_4(OH)_8 + x(H_2O)^{16-x}]^{(8-x)+} + xH^+$$
(39)

La cinétique de dissociation des protons est lente et peut être vue comme une étape intermédiaire à la polymérisation poussée de deux tétramères en un octamère, polymérisation conduisant à la précipitation de l'oxyde de zirconium hydraté.

#### III.B.2.iii. Solubilité

L'oxyde de zirconium, une fois précipité, est très stable (voir III.A.1), et il faut une forte adition d'acide pour permettre sa redissolution :

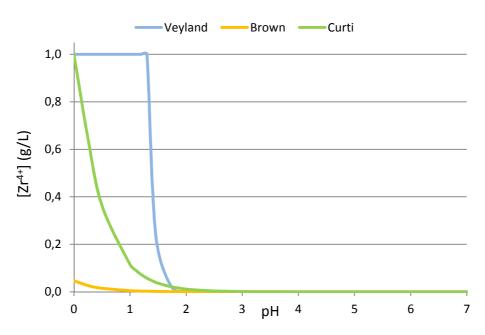


Figure 30 :  $[Zr^{4+}]$  libre en fonction du pH pour [Zr]tot = 1 g/L // (F.I.=1) - Calculs réalisés avec le logiciel Speciation - Calculation and Display

La Figure 30 représente les variations de la concentration en ions zirconium Zr<sup>4+</sup> libre en solution en fonction du pH et des différentes constantes de la littérature. Contrairement à

Veyland *et al.*[VEYL-1998], les constantes proposées par Brown et Curti [BROW-2005; CURT-2002] ne prennent pas en compte la stabilisation des ions zirconium (IV) par les ions hydroxydes présents en solution sous la forme des complexes  $Zr(OH)_3^+$  et  $Zr_2(OH)_7^+$ , d'où la grande disparité de concentrations entre les pH 0 et 2. Cependant les différentes constantes permettent de voir qu'au-delà de pH 2, le zirconium est entièrement précipité sous forme de  $Zr(OH)_{4(s)}$ .

# III.C. Réactivité des éléments (IV) en milieux complexant III.C.1. En milieu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### III.C.1.i. Cas du titane

Le titane +IV en milieu aqueux forme un complexe orange-rouge (longueur d'onde d'absorption vers 405-410nm) avec les ions peroxo [LEWI-1958], [MARC-2000]. Les travaux de Mühlebach *et al.* [MÜHL-1970] ont permis de mettre en évidence une différence de stœchiométrie des complexes Ti-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction du pH.

Ainsi, en dessous de pH 1, c'est le monomère  $Ti(O_2)(OH)^+$  qui est l'espèce prédominante (équation (40)) et qui donne à la solution aqueuse sa coloration rouge intense.

$$Ti_{(aq)}^{4+} + H_2O_2 \rightarrow Ti(O_2)(OH)^+ + 3 H^+$$
 (40)

Entre pH 1 et 3, les complexes peroxotitane se présentent sous la forme de dimères de formule  $Ti_2O_5(OH)^+$  selon l'équation (41).

$$2 \operatorname{Ti}(O_2)(OH)^+ \to \operatorname{Ti}_2O_5(OH)^+ + H^+$$
 (41)

Jusqu'à pH 3, les phénomènes d'hydrolyse sont assez lents (équation (42), cinétique de 1 à 2 jours), mais au-dessus de ce pH, l'hydrolyse devient très rapide (équation (43)) et est accompagnée d'une forte augmentation du pH. Ces phénomènes d'hydrolyse conduisent tous deux à la formation de l'hydrate de peroxotitane TiO<sub>3</sub>•1,5H<sub>2</sub>O.

$$x < 2$$
  $Ti_2O_5(OH)_x^{(2-x)+} \xrightarrow{H_2O} \cdots \xrightarrow{H_2O} 2 TiO_3 \cdot aq + (2-x)H^+$  (42)

$$x > 2$$
  $Ti_2O_5(OH)_x^{(2-x)-} \xrightarrow{H_2O} \cdots \xrightarrow{H_2O} 2 TiO_3 \cdot aq + (x-2)OH^-$  (43)

Il semblerait donc que l'eau oxygénée permette une stabilisation partielle du titane en solution aqueuse.

#### III.C.1.ii. Cas du zirconium

En solution le zirconium semble former un complexe incolore ( $K_{(ZrH2O2)} \approx 3.10^3$ ) de stœchiométrie 1:1 ou 1:2 avec l'eau oxygénée en milieu acide [KICI-1989]. Une étude approfondie de ce ou ces complexes peroxozirconium a été menée par Thompson [THOM-1985]. La complexation du zirconium avec  $H_2O_2$  s'effectuerait selon l'équation (44) pour donner un complexe de formule possible  $Zr_4(O_2)_2(OH)_4^{8+}$  mais à ce jour ni la formule ni la structure de ce complexe n'ont pu être établies.

$$K_{4,2} = 2,4.10^{19}$$
  $4 \operatorname{Zr}(IV) + 2 \operatorname{H}_2 O_2 \leftrightarrow [(\operatorname{Zr})_4 - (\operatorname{H}_2 O_2)_2]$  (44)

La stabilité des solutions de peroxozirconium est dépendante du pH. Une précipitation du zirconium sous forme oxyde peut ainsi être obtenue soit par une augmentation du pH par ajout d'ammoniac d'une solution de peroxozirconium [GAO-2004], soit par action directe de l'eau oxygénée sur une solution de sel de zirconium en conditions ammoniacales [MAKA-1961].

La formule chimique du précipité reste encore débattue : Connor *et al.* [CONN-1964] proposent un mécanisme conduisant à la formation de  $ZrO_3 \cdot nH_2O$ , ( $3 \le n \le 5$ ), tandis que Makarov *et al.* penchent plus pour l'obtention après hydrolyse de la forme  $Zr(OOH)(OH)_3$  [MAKA-1961] mais de composition générale identique à celle que l'on obtient pour le peroxyde de titane :  $ZrO_3 \cdot 2H_2O$ .

De même que pour le titane, la formation d'une espèce peroxozirconium permet une stabilisation du zirconium en milieu aqueux.

#### III.C.2. En milieu fluorures

#### III.C.2.i. Cas du titane

Les ions fluorure forment avec les ions titane(IV) des complexes fluorés de diverses stœchiométries. Kleiner [KLEI-1952] a déterminé la première constante de formation de l'ion TiO<sup>2+</sup> avec F et Caglioti *et al.* [CAGL-1960] ont étudié la formation de divers complexes fluorotitane à température ambiante. Les équilibres de complexation et constantes de formation sont rassemblés dans le Tableau 14 et la Figure 31.

Tableau 14: Equilibres et constantes de formation des complexes fluorotitane, Kleiner (\*), Caglioti (†)

$*\log(\beta_1) = 6,44$	$TiO^{2+} + F^- \leftrightarrow TiOF^+$	(45)
$^{\dagger} \log(\beta_2) = 4,35$	$TiOF^+ + F^- \leftrightarrow TiOF_2$	(46)
$^{\dagger} \log(\beta_3) = 8.31$	$TiOF^+ + 2 F^- \leftrightarrow TiOF_3^-$	(47)
$^{\dagger} \log(\beta_4) = 12,03$	$TiOF^+ + 3F^- \leftrightarrow TiOF_4^{2-}$	(48)

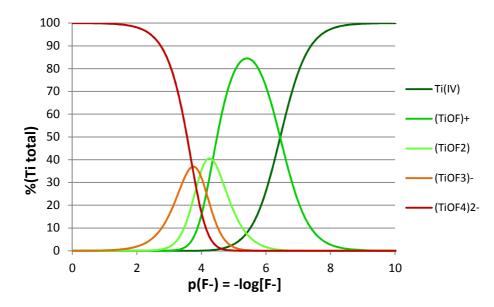


Figure 31 : Répartition des complexes fluorés du titane en fonction de la concentration en ions fluorure. [Ti]tot = 0,6 g/L. - Calculs réalisés d'après le Tableau 14 avec le logiciel Speciation - Calculation and Display.

Les travaux de Buslaev *et al.*[BUSL-1962] ont permis de valider l'existence de complexes fluorés de rapport F/Ti plus élevés puisqu'ils ont mis en évidence les complexes TiF<sub>5</sub> et TiF<sub>6</sub><sup>2</sup>, par action d'HF sur du TiO<sub>2</sub>, sans pour autant en déterminer les constantes de formation. Cependant, avec un acide fluorhydrique concentré, Buslaev a également mis en évidence la formation d'une phase oxyfluorée TiOF<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O et donc la reprécipitation partielle du titane mis initialement en solution.

Si la formation des complexes fluorotitane permet leur stabilisation en solution aqueuse, il faut néanmoins ne pas dépasser certaines concentrations en fluor sous peine de risquer de faire précipiter le titane.

#### III.C.2.ii. Cas du zirconium

Les ions fluorure ont une très forte affinité pour les ions zirconium(IV) [PERS-2002], [AHRL-1963] et, dans des solutions aqueuses, les complexes pouvant se former peuvent aller de  $ZrF^{3+}$  à  $ZrF_6^{2-}$  (Tableau 15 et Figure 32).

Tableau 15: Constantes de complexation du zirconium avec les ions [PERSH-2002]

Complexes	ZrF <sup>3+</sup>	ZrF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	ZrF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	ZrF <sub>4</sub>	ZrF <sub>5</sub>	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
$log(\beta_i)$	9,44	17,23	23,8	29,5	34,6	38,4

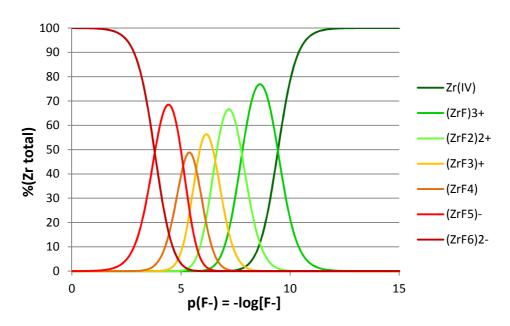


Figure 32 : Répartition des complexes fluorés du zirconium en fonction de la concentration en ions fluorure. [Zr]tot = 0,6 g/L. - Calculs réalisés d'après le Tableau 15avec le logiciel Speciation - Calculation and Display.

Monroy-Guzman *et al.* [MONR-2010] se sont intéressés aux différentes formes de complexes fluorozirconium en fonction notamment de la concentration en acide fluorhydrique. Ainsi, pour de faibles concentrations ([HF]  $< 10^{-2}$  M), ils ont déterminé que les espèces oxyfluorures de zirconium [ZrOH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>]<sup>4-(x+y)</sup> étaient les espèces prédominantes. Pour une concentration comprise entre  $10^{-2}$  M < [HF] < 3M, les complexes [ZrF<sub>x</sub>]<sup>4-x</sup> (4 < x < 6) sont les espèces prédominantes. Pour des concentrations d'acide fluorhydrique supérieures à 3M, des complexes d'ordre supérieurs sont formés et sont majoritaires : ZrF<sub>7</sub><sup>3-</sup> et ZrF<sub>8</sub><sup>4-</sup>.

L'utilisation d'acide fluorhydrique permet donc la formation de nombreux complexes fluorés du zirconium. Cette complexation permet une solubilisation du zirconium en milieu aqueux. En effet, les travaux d'Arhland *et al.*[AHRL-1990] sur le calcul de données thermodynamiques (enthalpie, entropie...) de formation de différents complexes fluorés, ont mis en évidence une plus forte augmentation de l'entropie lors de la formation des complexes fluorés que lors des réactions d'hydrolyse. Le zirconium en solution aqueuse contenant des ions fluorure sera donc complexé par ceux-ci au lieu de reprécipiter sous forme d'hydroxyde de zirconium.

## III.D. Décontaminations de l'uranium des éléments +IV

#### III.D.1. Cas du titane

## III.D.1.i. Décontamination en présence d'ions fluorure

Dans la littérature, en présence d'ions fluorure, la décontamination en titane de l'uranium est traitée dans le cas de la purification de l'hexafluorure d'uranium UF<sub>6</sub>. Ainsi, Morel *et al.* [MORE-2012] proposent l'utilisation de KMgF<sub>3</sub> afin de piéger les impuretés fluorées et oxyfluorées telles que TiF<sub>4</sub> présentes en phase liquide à l'issue de la fluoration de l'uranium.

En solution aqueuse, et en présence d'ions fluorure, titane et uranium semblent avoir des réactivités proches. Ce constat a été établi par Korkisch *et al.*[KORK-1963]. En effet, dans leur étude sur la séparation du titane d'autres éléments en vue de son dosage, l'étape de purification sur colonne échangeuse d'anions doit être précédée d'une dissolution en milieu carbonate afin de séparer l'uranium du titane.

Cette ressemblance de réactivité peut être expliquée notamment par le calcul de répartition des espèces en solution du titane et de l'uranium en présence d'ions fluorure (Figure 33). Dans le Tableau 16, les concentrations des différentes espèces pour le rapport F/U = 1 montrent que majoritairement uranium et titane sont sous forme de complexes cationiques à neutre. Il faut augmenter significativement la quantité d'ions fluorure (F/U = 2) pour voir une différence de charge des espèces majoritaires d'uranium et de titane.

Tableau 16: Répartition des complexes d'uranium et de titane aux rapports F/U = 1 et 2.

	F/U	= 1	F/U = 2		
Complexes Cationiques	$\begin{array}{c c} UO_2^{\ 2^+}  (18\%_U) & \text{TiO$^{2^+}$ (0\%_{Ti})$} \\ UO_2F^+  (74\%_U) & \text{TiOF$^+$}  (49\%_{Ti}) \end{array}$		$UO_2^{2+}(0\%_U)$ $UO_2F^+(30\%_U)$	${ m TiO}^{2+}  (0\%_{ m Ti}) \ { m TiOF}^{+}  (0\%_{ m Ti})$	
Complexes Neutres	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (8% <sub>U</sub> )	TiOF <sub>2</sub> (37% <sub>Ti</sub> )	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (62% <sub>U</sub> )	TiOF <sub>2</sub> (4% <sub>Ti</sub> )	
Complexes Anioniques	UO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> - (0% <sub>U</sub> ) UO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0% <sub>U</sub> )	TiOF <sub>3</sub> (11% <sub>Ti</sub> ) TiOF <sub>4</sub> (3% <sub>Ti</sub> )	UO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> (8% <sub>U</sub> ) UO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0% <sub>U</sub> )	TiOF <sub>3</sub> <sup>-</sup> (22% <sub>Ti</sub> ) TiOF <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (74% <sub>Ti</sub> )	

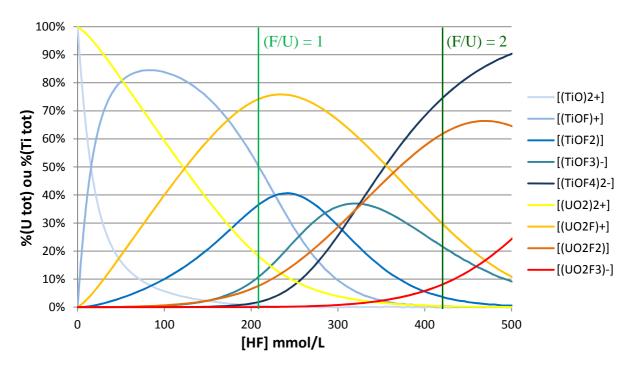


Figure 33 : Répartition de l'uranium et du titane en leurs différents complexes fluorés en fonction de la concentration en fluor. [U]tot = 50 g/L, [Ti]tot = 0,6 g/L. Calculs réalisés avec le logiciel Speciation - Calculation and Display.

#### III.D.1.ii. Décontamination en absence d'ions fluorure

En absence d'ions fluorure, il y a très peu d'exemples de procédés ou d'études menées sur la séparation de l'uranium du titane. En effet, comme vu dans les parties III.A.1 et III.B.1, le titane n'est que partiellement soluble sur une faible gamme de pH et précipite sous forme d'oxyde hydraté ou d'hydroxyde de titane. Or les ions uranyles présentent avec le dioxyde de titane une affinité assez forte comme le montrent les nombreux travaux menés sur la décontamination en uranium de solutions aqueuses par absorption sur du dioxyde de titane, et ce que les solutions soient basiques [JAFF-1980], [WAZN-2006], neutres [WILL-1978] ou acides [MISA-2006].

Quelques études menées sur la séparation de l'uranium de milieux aqueux contenant notamment du titane ont cependant montré la faisabilité d'une telle séparation via, par exemple, l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions en présence de complexants tels que l'acide ascorbique [CHAK-1977], ou la méthyl-isobutylecétone [FRIT-1966], le titane formant des complexes plus faibles avec ces composés que ceux formés avec l'uranium. Un autre exemple concerne la séparation de l'uranium de divers ions dont le titane à des rapports impuretés/uranium variables par un procédé d'extraction liquide-liquide de l'uranium sous forme de trinitrate de tétrapropylammonium d'uranyle par la méthyl-isobutylecétone [MAEC-1958].

Ces exemples de séparation restent cependant minoritaires, le titane et l'uranium ayant des réactivités proches vis-à-vis des différents procédés utilisés pour récupérer l'uranium. Ceci se voit notamment dans les procédés développés pour la récupération de niobium ou de tantale de minerais contenant uranium et titane [KRIS-1984]. Dans le procédé de Krismer et Hoppe, l'action d'acide sulfurique permet la mise en solution simultanée de l'uranium et du titane.

#### III.D.2. Cas du zirconium

## III.D.2.i. Décontamination en présence d'ions fluorure

Les procédés de séparation du zirconium de l'uranium faisant appel au fluor sont, d'une manière générale, basés sur des phénomènes d'extraction liquide-liquide, le fluor servant à former des complexes chargés négativement avec le zirconium afin de pouvoir sélectivement le séparer de l'uranium par un extractant cationique [DIBR-2002], [RICE-2007].

Dibrov et al. [DIBR-2002] ont ainsi étudié les mécanismes de partage du zirconium entre phase aqueuse et phase organique. Les molécules extractantes étudiées sont les sulfates ou nitrates de trialkylbenzylammonium dans du xylène (réaction d'échange d'ions) et du tributylphosphate dans du dodécane (réaction donneur-accepteur). Le coefficient de partage du zirconium a été étudié en fonction du rapport F/Zr et s'il augmente de manière constante avec le rapport pour l'extraction par les ammoniums, il diminue très fortement entre les rapports 0 à 2 avec le TBP.

Afin de réduire le volume de la phase extractante et donc concentrer directement le zirconium, Rice et Sebba [RICE-2007] font appel à la flottation des ions. L'extractant choisi doit être un surfactant avec une tête polaire, de charge opposée à l'ion ciblé, et une queue hydrophobe. De l'air est bullé à l'intérieur de la solution à extraire. Les surfactants se placent donc autour de la bulle d'air, tête chargée à l'extérieur ce qui permet de collecter l'ion à l'interface des bulles. La mousse créée en surface est chargée en ions et peut être ainsi récupérée facilement.

# III.D.2.ii. Décontamination en absence d'ions fluorure

La flottation des ions précédemment appliquée aux fluorures de zirconium est également applicable aux ions zirconium seuls.

Une variante de ce procédé consiste en la séparation des ions fluorure des ions uranyles dans un milieu carbonate. La méthode est proposée par Jdid *et al*. [JDID-1990] et est réalisée via un acide hydroxamique (HOHX) à longue chaine carbonée (Figure 34).

Figure 34 : Acide Octylhydroxamique (HOHX)

Les réactions d'extraction mises en jeu (équations (49) et (50)) sont des échanges anioniques entre les ions hydroxydes et carbonates qui complexent les ions zirconium et la forme basique du HOHX, complexant plus fort de ces ions :

$$[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]^{2-} + 4 \text{ HOHX} \rightarrow \text{Zr}(\text{OHX})_4 + 2 \text{ HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$
 (49)

$$[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-} + 4 \text{ HOHX} \rightarrow \text{Zr}(\text{OHX})_4 + 2 \text{ HCO}_3^- + 2 \text{ OH}^- + \text{H}_2\text{O}$$
 (50)

La décontamination rapide permet, dans certaines conditions, d'obtenir un facteur de purification de l'ordre de 100.

D'autres molécules permettent de réaliser la décontamination de solutions contenant du zirconium sur une large gamme de pH.

Ainsi, Shakir et Aziz [SHAK-1979] proposent deux molécules permettant la séparation par flottation du zirconium, l'une pour les pH acides (collecteur anionique) le lauryl sulfate de sodium (Figure 35 (a)) et l'autre pour les pH basiques (collecteur cationique) le bromure de cétyl(triméthyl)ammonium (Figure 35 (b)).

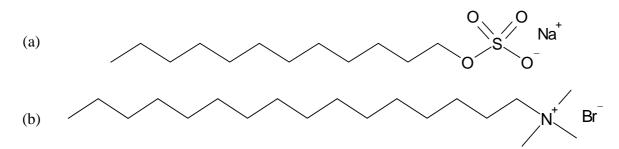


Figure 35 : Lauryl Sulfate de Sodium (NaLS) (a) et Bromure de Cétyl(triméthyl)ammonium (CTAB) (b)

Ces molécules permettent une récupération quasi-totale du zirconium initialement présent dans la cuve de récupération après 1h de contact/extraction par bullage d'azote, dans des gammes de pH allant de 2,5 à 6 pour le NaLS et 8 à 12 pour le CTAB.

Le NaLS a été également testé comme extractant du zirconium d'une phase uranyle nitrate [BERN-1988]. Il ressort de cette étude que les surfactants de ce type ( $C_{10}$ : décyl-,  $C_{14}$ :

trétradécylsulfate de sodium) permettent une récupération de 95% du zirconium et ce même pour des solutions à forte teneur en U (0,5M) et faible concentration en Zr (10<sup>-3</sup>M).

L'utilisation de peroxyde d'hydrogène en plus du NaLS devrait également permettre une meilleure décontamination en zirconium pendant la conversion, à condition que les phénomènes de complexation de cette molécule avec le zirconium soient plus importants que la complexation du zirconium avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [DOWN-1983].

#### III.D.2.iii. Séparation par précipitation

L'utilisation de ligand organique peut également amener à la précipitation sélective du zirconium lorsqu'il est en solution avec l'uranium. Ainsi, Henry et Reno [HENR-1982] ont déposé un brevet sur la séparation du zirconium d'une solution uranifère à pH acide (entre 0,2 et 1) par addition d'acide tartrique (Figure 36) ou de tartrate d'ammonium, précipitant ainsi un sel tartrique de zirconium. Le zirconium est ensuite séparé de l'uranium par une simple étape de filtration et peut être finalement converti en oxyde de zirconium par traitement thermique.

Figure 36: Acide tartrique

Pour les milieux uranifères carbonatés, on trouve également une méthode de purification en précipitant sélectivement les impuretés par addition d'un sel alcalin [JOUB-1987]. Le brevet consiste en l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ou potassium diluée (entre 2 et 8g/L d'hydroxyde) à la solution uranifère carbonatée préalablement chauffée afin d'atteindre un pH entre 11,8 et 12,5. Cette addition a pour effet de précipiter les impuretés (Zr, Mo et/ou Hf) sous forme d'hydroxyde sans provoquer la précipitation de l'hydroxyde d'uranium.

Un autre procédé, rapporté par Thomas et Smith [THOM-1990], permet la décontamination en zirconium de débris nucléaires, tantale, aluminium, calcium et lanthane par précipitation du zirconium sous la forme Ba[ZrF<sub>6</sub>] via l'ajout successif de HF et d'une solution aqueuse de BaCl<sub>2</sub>.

### IV. Conclusion de l'étude bibliographique

Dans ce chapitre, la description des différents traitements des concentrés miniers ainsi que les différences de nature et donc de réactivité des différentes impuretés présentes dans ces concentrés, a montré la nécessité de traiter le vanadium et les éléments (+IV) selon deux approches différentes.

Le vanadium présente une bonne stabilité en solution aqueuse et ses complexes forts avec l'eau oxygénée permettent d'envisager sa décontamination directe ou par ajout d'un éventuel complexant pour faciliter sa mise en solution lors de l'étape de conversion.

Le titane et le zirconium qui présentent tous deux de forts mécanismes d'hydrolyse et précipitation à bas pH nécessitent l'ajout de complexants forts pour permettre leur passage et leur maintien en solution lors de l'étape de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium.

Les études sur la décontamination de l'uranium pendant l'étape de conversion en peroxyde d'uranium s'articulent dans les chapitres suivants selon deux axes.

Le premier axe concerne l'étude approfondie de l'influence des multiples paramètres expérimentaux entrant en jeu au cours de la conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium, appliquée à la décontamination en vanadium.

Le second axe concerne l'ajout de ligands du vanadium, titane ou zirconium, qu'ils soient organiques ou inorganiques, au milieu réactionnel. Dans le cas du vanadium, les ligands étudiés sont les molécules organiques présentées au cours de cette étude bibliographique. Dans le cas du titane et du zirconium, le ligand étudié est l'ion fluorure, afin de pouvoir étudier et quantifier la décontamination de ces deux éléments lors du recyclage des imbrûlés de fluoration dans l'étape de réactivation par conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium.

_	5	1	_
_	J	1	-

## **CHAPITRE II**

## Etude de la décontamination en vanadium

La décontamination en vanadium a été étudiée, dans une première étape, sur différents oxydes de vanadium et oxydes mixtes uranium-vanadium, utilisés comme composés modèles. La solubilité du vanadium a été mesurée sur les composés NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> afin de s'affranchir des interactions potentielles avec les ions uranyles. Puis l'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée sur des matériaux mixtes uranium-vanadium synthétisés en laboratoire afin de s'affranchir des impuretés que l'on retrouve dans les concentrés miniers naturels. Enfin, la décontamination en vanadium a été réalisée sur un concentré minier riche en vanadium et issu de la mine Langer-Heinrich située en Namibie.

# I. <u>Présentation</u>, <u>synthèse et caractérisation des différents</u> matériaux utilisés

#### *I.A.* NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Ces deux composés ont été présentés dans le chapitre bibliographique. Ils ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et RMN <sup>51</sup>V afin de construire une banque de données spectrales pour les analyses futures des produits issus des réactions de conversion.

#### I.A.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre infrarouge PerkinElmer entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> via un montage en réflexion totale atténuée, le blanc est réalisé sur l'atmosphère ambiante. La Figure 37 représente les spectres IR de NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans ces conditions. Les bandes de vibration de ces deux composés se situent entre 1100 et 400 cm<sup>-1</sup>.

Concernant  $V_2O_5$ , la bande observée à  $1019 \, \mathrm{cm}^{-1}$  est attribuée au mode vibrationnel d'étirement de la double liaison V=O [SCHW-1988]. L'épaulement observé à  $980 \, \mathrm{cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration d'étirement que l'on retrouve dans les unités ( $V_2O_8$ ) des matériaux tels que la carnotite [FROS-2005a]. La large bande observée à  $830 \, \mathrm{cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration d'étirement des liaisons pontantes V-O-V. Les bandes situées à

500 et 580 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations d'étirement de la liaison longue V-O des groupements O-V<sub>3</sub>. Enfin, la bande vibrationnelle située à 470 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux contraintes de cisaillement des liaisons V-O-V [GILS-1973].

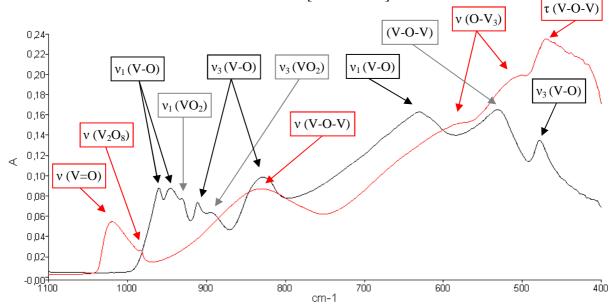


Figure 37 : Spectres IR de NaVO<sub>3</sub> (noir) et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rouge)

Pour NaVO<sub>3</sub>, les analyses RMN  $^{51}$ V (voir I.A.2 Spectroscopie RMN  $^{51}$ V) montrent la présence des deux phases  $\alpha$ -NaVO<sub>3</sub> et  $\beta$ -NaVO<sub>3</sub> qui permet l'interprétation de toutes les bandes d'absorption du spectre infrarouge obtenu.

Pour la forme α-NaVO<sub>3</sub>, les bandes situées à 960, 945 et 630 cm<sup>-1</sup> sont attribuées au mode de vibration d'étirement symétrique des liaisons V-O tandis que les bandes situées à 911, 828 et 478 cm<sup>-1</sup> correspondent au mode d'étirement antisymétrique [GRZEC-1996].

Les bandes situées à 930, 891 et 530 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la forme β-NaVO<sub>3</sub> et correspondent respectivement aux modes de vibration d'étirement symétrique et antisymétrique des groupements VO<sub>2</sub> ainsi qu'à une combinaison de modes des liaisons V-O-V [WAAL-1991].

#### I.A.2. Spectroscopie RMN 51V

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 400 Solide à une vitesse de rotation de 30 kHz et sont présentés dans les Figure 38 et Figure 39. Les données RMN extraites de ces spectres sont rassemblées dans le Tableau 17.

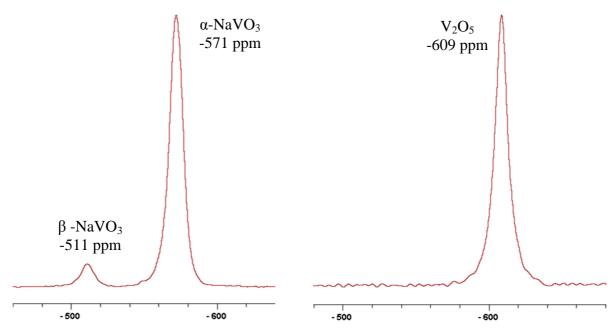


Figure 38 : Spectre RMN <sup>51</sup>V de NaVO<sub>3</sub>

Figure 39 : Spectre RMN <sup>51</sup>V de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tableau 17 : Données RMN <sup>51</sup>V de NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Composé	$\delta_{iso}$	δ(CSA)	η(CSA)
N. WO	-571 ppm	-416 ppm	0,924
NaVO <sub>3</sub>	-511 ppm	641 ppm	0,064
$V_2O_5$	-609 ppm	-760 ppm	0,457

Pour NaVO<sub>3</sub> (Prolabo), deux sites distincts sont identifiés aux déplacements chimiques isotropes -571 ppm et -511 ppm. Ces deux sites correspondent, d'après la bibliographie [SKIB-1993], aux deux formes cristallographiques de NaVO<sub>3</sub>:  $\alpha$ - (-571 ppm) et  $\beta$ - (-511 ppm). Concernant V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un seul site est identifié par RMN <sup>51</sup>V à un déplacement chimique isotrope de -609 ppm.

D'après les travaux de thèse d'Andrieu qui portaient notamment sur la caractérisation de l'environnement proche du vanadium [ANDR-1997], l'anisotropie de déplacement chimique  $\delta(CSA)$  semble être un bon critère de distinction des différents environnements que le vanadium peut avoir sous forme solide (Figure 40) [LAPI-1992]. Pour  $\delta(CSA) < 100$  ppm le vanadium se trouve dans un environnement tétraédrique quasi régulier (Q<sup>0</sup>). Pour 100 ppm  $< \delta(CSA) < 300$  ppm, le vanadium possède un environnement tétraédrique, formant des dimères reliés entre eux par un oxygène (Q<sup>1</sup>). Pour 400 ppm  $< \delta(CSA) < 600$  ppm, le vanadium possède là encore un environnement tétraédrique, mais forme cette fois des chaines

infinies de tétraèdres reliés entre eux par un atome d'oxygène  $(Q^2)$ . Pour  $600 \text{ ppm} < \delta(CSA) < 1400 \text{ ppm}$ , le vanadium a un environnement octaédrique plus ou moins déformé, l'un des deux oxygènes axiaux pouvant être très éloigné du vanadium lui conférant ainsi une coordination 5 (O). Enfin un environnement intermédiaire, bipyramide à base triangulaire déformée (I), est observé pour 500 ppm  $< \delta(CSA) < 700 \text{ ppm}$ .

L'anisotropie de déplacement chimique ( $\delta(CSA)$ ) a été calculée via le logiciel TopSpin 3.1 pour chacun des spectres obtenus et est donnée dans le Tableau 17.

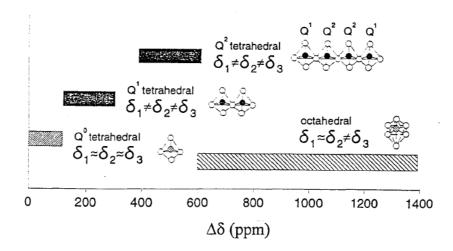


Figure 40 : Evolution de l'anisotropie de déplacement chimique en fonction de la coordination du vanadium [ANDRIEU-1997]

Pour  $V_2O_5$ , les calculs d'anisotropie de déplacement chimique sont en accord avec la cristallographie.  $\delta(CSA)$  est de -760ppm ce qui concorde avec l'environnement octaédrique fortement déformé du vanadium : l'un des deux atomes d'oxygène axiaux est très éloigné du vanadium ce qui confère une coordination 5 au vanadium sous la forme de pyramide à base carrée.

D'après les calculs d'anisotropie de déplacement chimique pour  $NaVO_3$ , le vanadium présent dans la forme  $\alpha$ -NaVO3 est dans un environnement de type  $Q^2$  alors que celui de la forme  $\beta$ -NaVO3 est dans un environnement de type O ou I. Le vanadium est donc sous deux environnements distincts dans le NaVO3 utilisé dans les expériences de solubilité. La forme majoritaire est  $\alpha$ -NaVO3 dans laquelle le vanadium est sous forme de tétraèdres reliés entre eux par un oxygène formant ainsi chaines infinies (Figure 41 (a)). Dans la forme minoritaire,  $\beta$ -NaVO3, le vanadium a un environnement de pyramide à base carrée déformée, ces pyramides étant reliées entre elles par deux côtés formant ainsi des chaînes en zigzag d'orientation top-down (Figure 41 (b)).

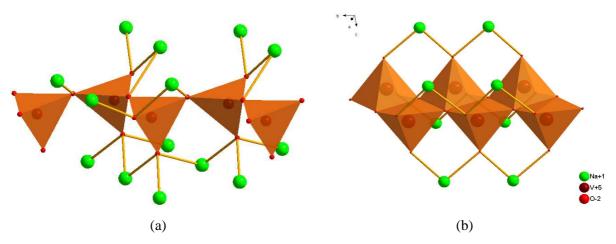


Figure 41 : Structures cristallographiques de  $\alpha$ -NaVO $_3$  (a) et  $\beta$ -NaVO $_3$  (b)

#### I.B. $K_2(UO_2)_2V_2O_8$

Le premier composé de type uranyle-vanadate à avoir été synthétisé dans le cadre de ce travail est la phase carnotite de potassium  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ . Ce composé a été choisi car les phases de type  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  sont très répandues dans les gisements riches en uranium et en vanadium et sont donc à même d'être fréquemment rencontrées dans les concentrés miniers. De plus, leur grande stabilité chimique [LEBR-2009], notamment vis-à-vis des solutions aqueuses, en fait de bons candidats pour tester et mettre en évidence des facteurs clés influençant la cinétique et la décontamination en vanadium lors de la réaction de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium.

#### I.B.1. Synthèse

La synthèse de la carnotite de potassium a été réalisée par voie solide-solide selon le protocole décrit par Abraham *et al*.[ABRA-1993] et consiste en un mélange intime de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et UO<sub>3</sub> en proportions stœchiométriques, chauffé à 600°C pendant 72h avec deux broyages intermédiaires. Une poudre orange est obtenue à l'issue de la synthèse.

Cette synthèse est reproductible et conduit systématiquement à la phase  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) (Figure 42).

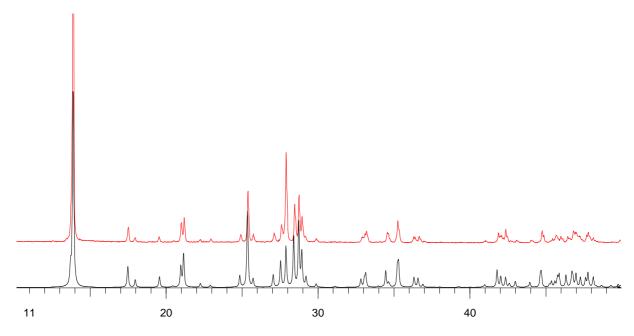


Figure 42 : Diffractogrammes DRX de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  synthétisé (rouge) et calculé d'après les résultats de l'étude structurale [APPL-1965] (noir)

#### I.B.2. Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR de la phase carnotite de potassium a été enregistré dans les mêmes conditions que les autres composés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> et est présenté Figure 43. Les bandes caractéristiques de cette phase sont situées entre 1100 et 400 cm<sup>-1</sup> et répertoriées dans le Tableau 18.

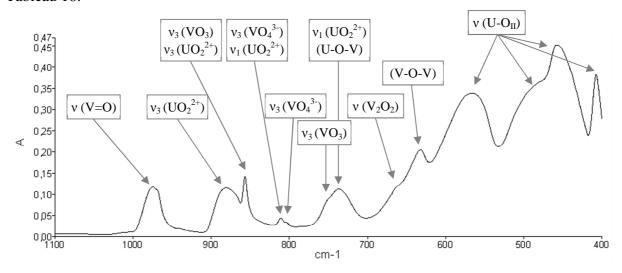


Figure 43 : Spectrogramme IR de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ 

L'attribution des modes de vibration des différentes liaisons rencontrées dans la phase de type carnotite de potassium est résumée dans le Tableau 18. Certaines bandes d'absorption ne peuvent pas être attribuées de manière certaine, en effet on observe que les zones spectrales de certains modes vibrationnels des vanadates correspondent avec celles des uranyles.

 $Tableau\ 18: R\'esum\'e\ et\ attribution\ des\ bandes\ d'absorption\ observ\'ees\ sur\ le\ spectre\ IR\ de\ K_2(UO_2)_2V_2O_8$ 

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Références
975	ν <sub>1</sub> (VO <sub>3</sub> ) ν (V=O)	[FROS-2005a], [OBBA-2004]
881	$v_3 (UO_2^{2+})$	[BURN-1999], [CHER-2010], [OBBA-2004]
857	$v_3$ (VO <sub>3</sub> ) ou $v_3$ (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	[FROS-2005b], [FROS-2005a]
811	$v_3 (VO_4^{3-})$ ou $v_1 (UO_2^{2+})$	[FROS-2005b] [OBBA-2004], [FROS-2005a]
803 (épaulement)	ν <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	[BURN-1999]
750 (épaulement)	ν <sub>3</sub> (VO <sub>3</sub> )	[FROS-2005b], [OBBA-2004]
737	ν <sub>1</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) ou (U-O-V)	[FROS-2005a], [YU-1988]
663 (épaulement)	ν (V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	[FROS-2005a]
632	(V-O-V)	[OBBA-2004], [SCHW-1988]
567	ν (U-O <sub>II</sub> )	[OBBA-2004]
484	ν (U-O <sub>II</sub> )	[FROS-2005a], [OBBA-2004]
459	ν (U-O <sub>II</sub> )	[OBBA-2004]
407	ν (U-O <sub>II</sub> )	[OBBA-2004]

## I.B.3. Caractérisation par spectroscopie RMN $^{51}\mathrm{V}$

Le spectre RMN <sup>51</sup>V de la phase carnotite de potassium est présenté dans la Figure 44.

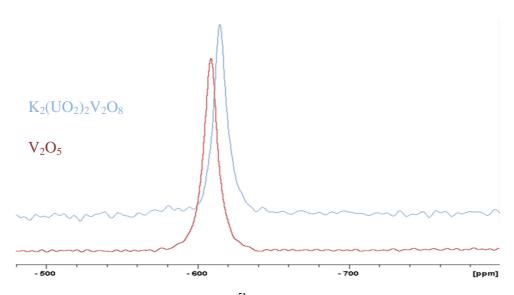


Figure 44 : Spectrogrammes RMN  $^{51}$ V de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  (bleu) et de  $V_2O_5$  (rouge)

L'analyse par RMN  $^{51}$ V et le calcul de l'anisotropie de déplacement chimique  $\delta(CSA)$  de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  permet de confirmer que le vanadium est présent exclusivement sous la forme du dimère (deux pyramides à base carrée reliées entre elles par une arête) qui est retrouvé dans la structure de  $V_2O_5$  (Figure 44 et Tableau 19).

Tableau 19 : Données RMN <sup>51</sup>V de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Composé	$\delta_{ m iso}$	δ(CSA)	η(CSA)
$V_2O_5$	-609 ppm	-760 ppm	0,457
$K_2(UO_2)_2V_2O_8$	-615 ppm	-844 ppm	0,460

La différence de déplacement chimique de -5,6 ppm entre le pic du vanadium de  $V_2O_5$  et celui de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  est due à la présence de l'uranium dans l'environnement proche du vanadium dans la phase de type carnotite : dans  $V_2O_5$  ces dimères sont connectés pour former des feuillets tandis que dans  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  ils sont entourés de groupements uranyles (voir Chapitre I - I.A.1 et I.A.2.).

#### I.C. $U_2V_2O_{11}$

 $U_2V_2O_{11}$  est un composé synthétique qu'on ne retrouve pas dans la nature. Cependant, les concentrés miniers subissant diverses opérations avant leur envoi à Comurhex pour leur transformation en UF<sub>6</sub>, il n'est pas improbable que cette phase puisse être présente dans certains cas. Ce composé offre de plus la possibilité d'étudier l'influence de la coordination du vanadium dans la réaction de conversion car, comme présenté dans le Chapitre I - I.A, l'environnement du vanadium dans  $U_2V_2O_{11}$  (Figure 15) est similaire à celui adopté dans  $NaVO_3$  (Figure 10), ce qui diffère de l'environnement bipyramidal à base carrée de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

#### I.C.1. Synthèse

La synthèse de la phase U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, a également été réalisée par voie solide-solide selon le protocole décrit par Tancret *et al*.[TANC-1995]. Un mélange intime de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en proportions stœchiométriques est calciné à 600°C pendant 24h puis, après un premier rebroyage, à 650°C pendant 72h avec 2 rebroyages intermédiaires. Cependant à l'issue de la dernière étape, l'analyse par diffraction RX montre la présence de pics supplémentaires attribués à la phase UV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (PDF 01-083-0923) (Figure 45). Cinq autres cycles de calcination

à  $650^{\circ}\text{C}$  / rebroyage sont nécessaires à l'obtention de  $U_2V_2O_{11}$  pur qui se présente sous la forme d'une poudre verte.

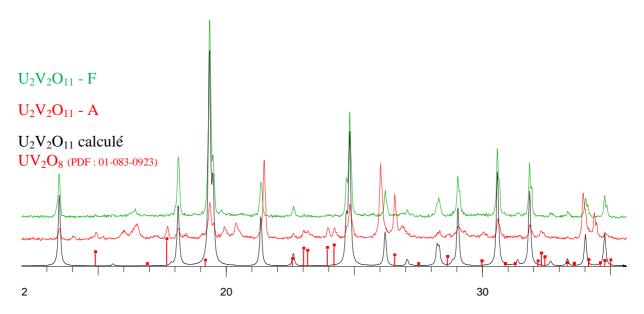


Figure 45 : Analyses DRX des poudres obtenues lors de la synthèse de  $U_2V_2O_{11}$  après le premier cycle de calcination (rouge) et le sixième cycle de calcination (vert)

#### I.C.2. Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR de la phase  $U_2V_2O_{11}$  a été enregistré dans les mêmes conditions que les autres composés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> et est présenté Figure 46. Les bandes caractéristiques de cette phase sont situées entre 1100 et 400 cm<sup>-1</sup> et répertoriées dans le Tableau 20.

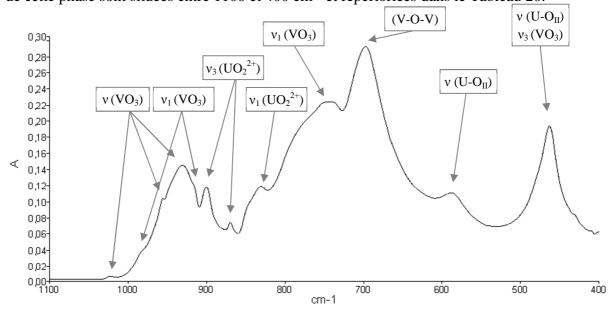


Figure 46 : Spectrogramme IR de l' $U_2V_2O_{11}$ 

L'attribution des modes de vibration des différentes liaisons  $U_2V_2O_{11}$  est résumée dans le Tableau 20. Certaines bandes d'absorption ne peuvent pas être attribuées de manière certaine, en effet on observe que les zones spectrales de certains modes vibrationnels des vanadates sont communes avec celles des uranyles.

Tableau 20 : Attribution des bandes d'absorption IR de  $U_2 V_2 O_{11}\,$ 

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Références
1023	ν (VO <sub>3</sub> )	[FROS-2005b]
982 (épaulement)	$v_1$ (VO <sub>3</sub> )	[OBBA-2004]
956	v (VO <sub>3</sub> )	[FROS-2005b]
931	ν (VO <sub>3</sub> )	[FROS-2005b]
917 (épaulement)	$v_1$ (VO <sub>3</sub> )	[OBBA-2004]
900	$v_3 (UO_2^{2+})$	[OBBA-2004]
870	$v_3 (UO_2^{2+})$	[BURN-1999], [CHER-2010], [OBBA-2004]
831	$v_1 (UO_2^{2+})$	[FROS-2005a]
745	$v_3$ (VO <sub>3</sub> )	[OBBA-2004]
697	V-O-V	[FROS-2005a], [FROS-2005b]
587	ν (U-O <sub>II</sub> )	[OBBA-2004]
463	ν (U-O <sub>II</sub> )	[FROS-2005a],
403	$\delta$ (VO <sub>3</sub> )	[FROS-2005b]

## I.C.3. Caractérisation par spectroscopie RMN $^{51}\mathrm{V}$

Le spectre RMN <sup>51</sup>V de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> est présenté dans la Figure 47.

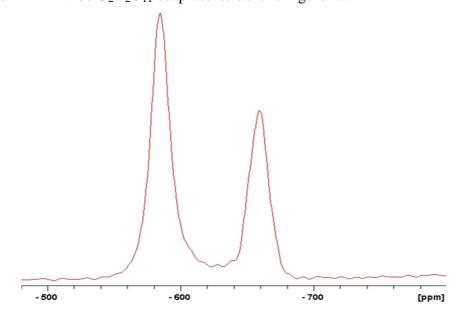


Figure 47 : Spectrogramme RMN <sup>51</sup>V de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

L'analyse par RMN <sup>51</sup>V solide indique la présence de deux types d'environnement différents pour le vanadium (-584 ppm et -658 ppm) dans ce composé. Les déplacements chimiques, ainsi que les anisotropies de déplacement chimique, sont présentés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Données RMN 51V de NaVO3 et de U2V2O11

Composé	$\delta_{ m iso}$	δ(CSA)	η(CSA)
α-NaVO <sub>3</sub>	-571 ppm	-415 ppm	0,924
β-NaVO <sub>3</sub>	-511 ppm	641 ppm	0,064
HVO	-584 ppm	-758 ppm	0,008
$U_2V_2O_{11}$	-658 ppm	373 ppm	0,428

Le premier pic situé à -584 ppm correspond vraisemblablement au dimère V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que l'on retrouve dans la structure de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> et qui fait écho au pic à -571 ppm pour NaVO<sub>3</sub>. L'écart de 13 ppm observé correspond, comme pour la carnotite, au changement d'environnement de ce dimère de vanadium qui se retrouve intégralement entouré d'uranyles. Le deuxième pic situé à -658 ppm ne correspond à aucune des deux formes de vanadium +V dans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NaVO<sub>3</sub>. D'après la littérature, les atomes de vanadium ayant un fort déplacement chimique et une faible anisotropie de déplacement chimique correspondent à des tétraèdres isolés [LAPI-1992], [ANDR-1997]. Dans notre cas, le déplacement chimique important est accompagné d'une anisotropie intermédiaire entre les formes tétraédriques  $\mathbf{Q}^1$  et  $\mathbf{Q}^2$  et se rapprochent fortement de celles de  $Ba(VO_3)_2$  ( $\delta_{iso} = -660$  ppm,  $\delta(CSA) = 410$  ppm) [LAPI-1992] dans lequel le vanadium forme des chaines de bipyramides à base triangulaire déformées de type I [ANDR-1997]. Le deuxième type d'environnement du vanadium serait donc des chaînes de tétraèdres reliés entre eux par deux atomes d'oxygène tel qu'on le retrouve dans la structure de UV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Figure 48) qui avait été identifiée aux premières étapes de calcination lors de la synthèse de ce composé. Le réactif ultérieurement appelé U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> est donc un mélange de deux phases : une phase  $U_2V_2O_{11}$  fortement majoritaire et une phase  $UV_2O_8$  minoritaire.

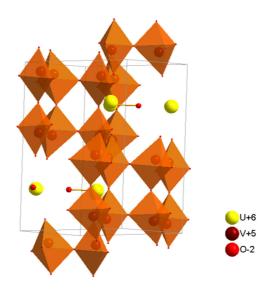


Figure 48 : Structure de UV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

#### I.D. LH-Carnotite

Le simulât LH-Carnotite a été synthétisé par voie solide-solide par mélange intime de  $U_3O_8$  (Prolabo) et de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  puis calcination à 650°C pendant 24h afin d'obtenir une poudre homogène de concentration en vanadium dans le mélange d'environ 7 000 ppm/U (concentration dosée par ICP-AES pour chaque nouveau simulât synthétisé).

L'analyse DRX du mélange montre que les deux phases mises en contact restent distinctes et qu'aucune nouvelle phase n'est apparue au cours du traitement thermique (Figure 49).

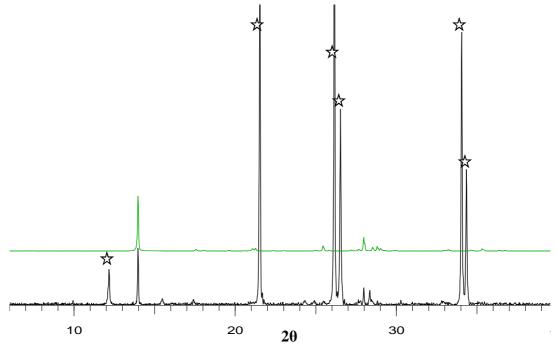


Figure 49 : Diffractogrammes RX de LH-Carnotite (noir),  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  (vert), les  $\Rightarrow$  marquent les pics caractéristiques de  $U_3O_8$ 

#### I.E. Caractérisation du concentré minier Langer-Heinrich

Le concentré minier en provenance de la mine de Langer-Heinrich (Namibie) est reçu sous forme de peroxyde d'uranium metastudtite  $UO_4$ •2 $H_2O$  partiellement calciné en  $UO_3$  Figure 50, la bande de vibration des liaisons infinies ...-U-O-U-O-... caractéristique de  $UO_3$  étant présente à 894 cm<sup>-1</sup>.

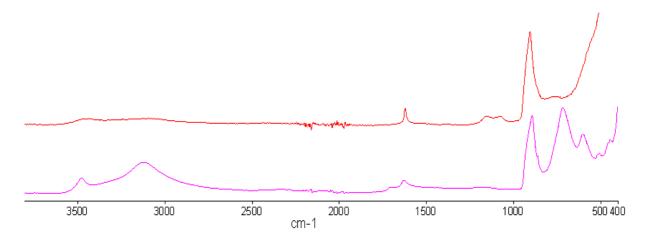


Figure 50 : Spectres IR du Langer-Heinrich (rouge) et de la phase UO4•4H2O (rose)

Le dosage du vanadium dans deux batchs de concentrés reçus a été effectué par ICP-AES et les concentrations sont données dans le Tableau 22.

Tableau 22: Concentrations en vanadium dans le Langer-Heinrich

	LH batch 1	LH batch 2
[V] en ppm/U	1 870	1 480

Une analyse par diffraction haute température a été réalisée entre 25°C et 800°C sous air (Figure 51). Plusieurs changements de phases sont observés en fonction de la température. De l'ambiante et jusqu'à 150°C, la phase metastudtite (UO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O) reste stable et seule présente. A 175°C, la poudre devient amorphe et ce jusqu'à 500°C où des pics correspondant à l'oxyde d'uranium UO<sub>3</sub> commencent à apparaître. A partir de 600°C, cet oxyde se transforme en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, phase oxyde la plus stable de l'uranium.

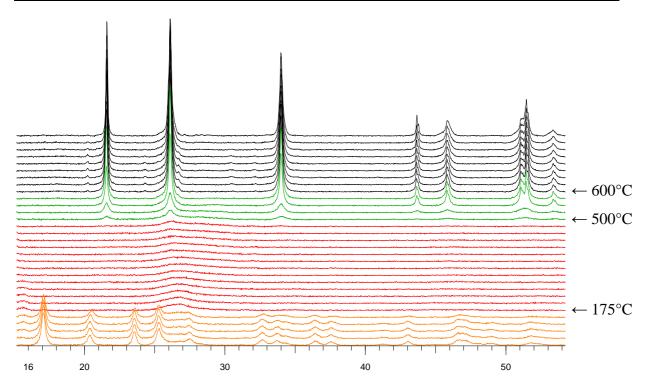


Figure 51 : Analyse par DRX HT du concentré minier Langer-Heinrich

Pour réaliser les études sur la décontamination de ce concentré, deux températures de calcination ont été choisies :  $650^{\circ}$ C afin d'obtenir l'uranium sous forme de  $U_3O_8$  (LH- $650^{\circ}$ C) et  $200^{\circ}$ C pour la forme  $UO_3$  amorphe (LH- $200^{\circ}$ C).

#### I.E.1. LH-650°C

La phase  $U_3O_8$  est très peu soluble, même dans des solutions acides concentrées, et permet donc de tester les paramètres de la conversion sur une phase réfractaire. L'analyse DRX du Langer-Heinrich calciné à  $650^{\circ}$ C (LH- $650^{\circ}$ C) montre la présence de plusieurs phases cristallisées (Figure 52) :  $U_3O_8$ ,  $V_2O_5$  et une ou plusieurs phases non identifiées.

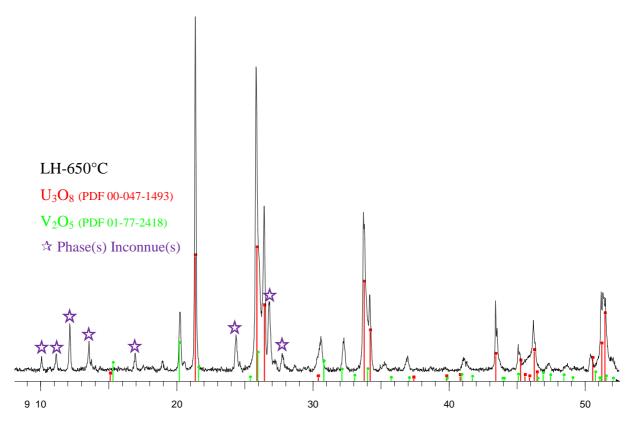


Figure 52 : Diffractogramme RX de LH-650 $^{\circ}$ C

L'analyse par RMN <sup>51</sup>V solide nous révèle que le vanadium contenu dans le composé LH-650°C n'est présent que sous une seule forme (Figure 53) (le pic à -557 ppm est un pic parasite dû au sodium qui présente une fréquence de Larmor proche de celle du vanadium).

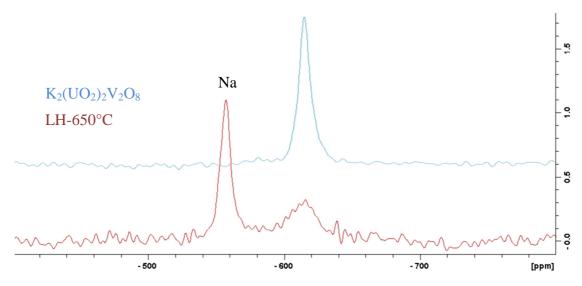


Figure 53 : Spectrogrammes RMN <sup>51</sup>V de LH-650°C (rouge) et K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (bleu)

L'environnement du vanadium est similaire à celui que l'on retrouve dans la carnotite de potassium  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  ( $\delta_{iso}=-616$  ppm) ou dans V2O5 ( $\delta_{iso}=-609$  ppm) et est donc

représentatif d'un vanadium présent sous forme de pyramides à base carrée formant des dimères  $V_2O_8$ .

#### I.E.2. LH-200°C

Une calcination de  $200^{\circ}$ C permet de passer de la phase peroxyde à la phase trioxyde d'uranium  $UO_3$  amorphe par analyse DRX mais identifiée par spectroscopie IR (Figure 54) : la bande à  $764 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des liaisons infinies ...-U-O-U-O-... et celle à  $894 \text{ cm}^{-1}$  de la vibration d'étirement symétrique de l'uranyle  $v_1$  ( $UO_2^{2+}$ ) [YU-1988]. Les bandes d'absorption situées à 1078 et  $1160 \text{ cm}^{-1}$  correspondraient à des impuretés de type phosphates [CHER-2010; FROS-2005a].

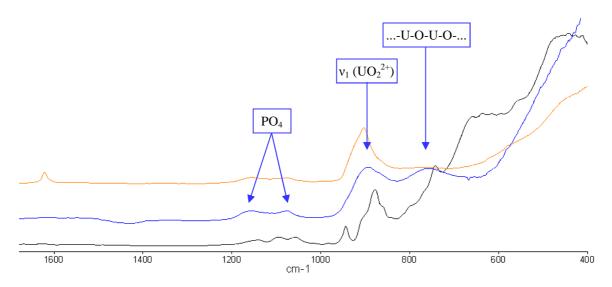


Figure 54 : Spectre IR de LH (orange), LH-200°C (bleu) et LH-650°C (noir)

Dans cette phase, l'uranium est intégralement au degré d'oxydation +VI et est partiellement soluble dans l'eau et très soluble dans des solutions acides mêmes diluées. Elle permet donc d'étudier l'impact de certains paramètres expérimentaux tels que les sulfates introduits en très faible quantité ou de travailler à pH plus proche de la neutralité.

L'analyse par RMN  $^{51}$ V solide montre qu'à cette température de calcination, le vanadium n'est présent que sous une seule forme (pic à -612 ppm) correspondant au dimère des phases carnotite et  $V_2O_5$  (Figure 55).

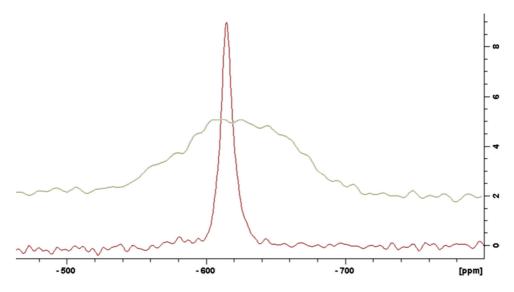


Figure 55 : Spectrogrammes RMN <sup>51</sup>V de LH-200°C (vert) et K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (rouge)

Après une calcination à  $200^{\circ}$ C ou à  $650^{\circ}$ C, le vanadium dans le concentré minier LH se présente sous forme de dimères  $V_2O_8$  semblables à ceux qui constituent les phases carnotite de potassium et  $V_2O_5$ .

#### I.F. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Mac Arthur

Ce concentré minier provient de la mine de Mac Arthur au Canada. Il se compose d'une phase majoritaire  $\alpha$ - $U_3O_8$  et d'une phase minoritaire  $\alpha$ - $U_3O_4$ )<sub>2</sub>( $H_2O_7$ ) et a été caractérisé par R. Thomas durant ses travaux de thèse [THOM-2011]. Ce concentré minier a la particularité d'être réactif à la réaction de conversion en peroxyde d'uranium en présence d' $H_2O_2$  uniquement.

## II. Etudes préliminaires sur le système vanadium-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### II.A. Solubilisation dans le milieu de la conversion

Comme rapporté dans l'étude bibliographique, le vanadium en milieu aqueux peut se trouver sous diverses formes ioniques en fonction des conditions expérimentales telles que le pH ou la concentration en vanadium dans le milieu.

Afin de comprendre pourquoi cet élément reste avec l'uranium lors de la conversion en peroxyde de celui-ci, une étude préliminaire a été réalisée dans des conditions similaires à

celles de la conversion telle que décrite par R. Thomas [THOM-2011], soit un pH variant entre 0,5 et 3 et une concentration en eau oxygénée de 1M.

L'étude des vitesses de dissolution en fonction du pH et de la présence ou non d'eau oxygénée dans le milieu (Figure 56 et Figure 57), ainsi que la solubilité du vanadium en milieu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1M (Figure 59) à partir de NaVO<sub>3</sub> et de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solides ont été réalisées.

Pour l'étude de la cinétique de dissolution, une quantité de NaVO<sub>3</sub> ou de  $V_2O_5$  a été introduite dans le milieu d'étude de telle façon que [V] = 1 g/L, le pH étant fixé aux valeurs de 0,5 - 1,5 - 3,5 via des solutions d'HCl ou de NH<sub>4</sub>OH diluées. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers pour suivre la concentration en vanadium soluble dans le milieu. Le métavanadate de sodium NaVO<sub>3</sub> semble se dissoudre à la même vitesse qu'il y ait ou non de l'eau oxygénée dans le milieu et ce quel que soit le pH étudié (Figure 56).

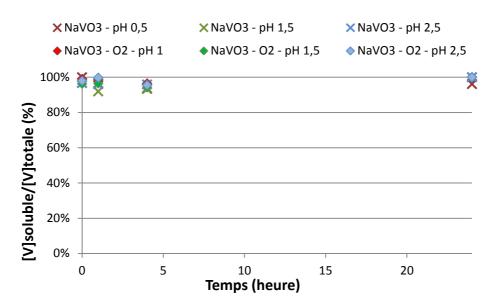


Figure 56 : Cinétique de dissolution de NaVO3 en fonction du pH et de la présence ou non d'eau oxygénée 1M

La vitesse de dissolution de  $V_2O_5$  (Figure 57) est en revanche très dépendante du pH et de la présence ou non d'eau oxygénée. Plus le pH est faible et meilleure est la cinétique ainsi que la concentration finale de vanadium passant en solution. Cette différence de réactivité est nivelée par la présence d'eau oxygénée : celle-ci permet le passage en solution très rapide (moins d'1h) de tout le vanadium initialement présent sous forme solide.

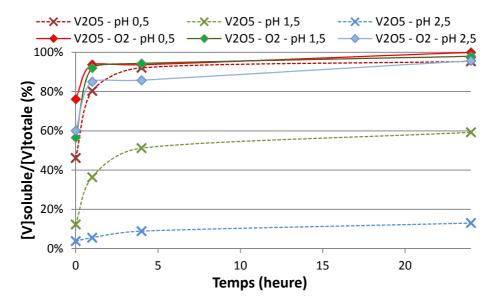


Figure 57 : Cinétique de dissolution de  $V_2O_5$  en fonction du pH et de la présence ou non d'eau oxygénée 1M

Cette différence de réactivité entre NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est également observée lors de l'étude de solubilité maximale de ces deux composés dans un milieu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1M maintenu à différents pH (0,5 - 1,5 - 2,5) via des ajouts de solutions diluées de HCl ou NH<sub>4</sub>OH (Figure 59).

Un fort dégazage est observé à pH 0,5 et 1,5 lors de l'ajout de NaVO<sub>3</sub> ou de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Figure 58 : Comparaison des surnageants obtenus à pH (de d. à g.) 0,5 - 1,5 - 2,5 par dissolution de  $NaVO_3$  (a) et  $V_2O_5$  (b) et des échantillons (g.) et de leur surnageant (d.) à pH 1,5 de  $NaVO_3$  (c) et  $V_2O_5$  (d)

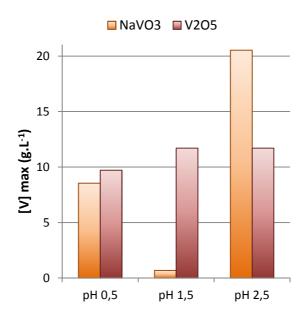


Figure 59: Concentration maximale en vanadium dissous en milieu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1M

Si, pour  $V_2O_5$ , une concentration maximale constante aux environs de 10~g/L est observée, pour  $NaVO_3$ , le pH a une très grande influence sur la solubilité maximale du vanadium. Pour un pH de 0.5, la solubilité de  $NaVO_3$  est moins élevée que celle de  $V_2O_5$  alors que pour pH 2.5 on observe une concentration maximale deux fois plus importante pour  $NaVO_3$ . L'expérience menée à pH 1.5 est la plus marquante. La quantité de  $NaVO_3$  pouvant être introduite dans le milieu est initialement plus importante que celle de  $V_2O_5$  mais, après une heure d'agitation, le milieu s'est totalement gélifié donnant, après séparation du surnageant (Figure 58~(c)), un solide marron foncé que l'on n'observe pas lors de la dissolution de  $V_2O_5$  (Figure 58~(d)).

La différence de coloration des échantillons (Figure 58 (a) et (b)) indique que les espèces présentes en solution ne sont pas les mêmes en fonction du pH et en fonction du solide dissous pour les réaliser.

Afin de vérifier ces observations, des études par spectroscopie Raman et RMN <sup>51</sup>V en liquide ont été réalisées afin de caractériser les espèces présentes en solution.

## II.B. Etude des espèces par spectroscopie Raman et RMN <sup>51</sup>V II.B.1. Etude par spectroscopie Raman

Cette étude a été réalisée par dissolution progressive de NaVO<sub>3</sub> ou de  $V_2O_5$  afin de balayer une gamme de concentration allant de 0,1 à 10 g/L (ou dissolution maximale pour  $V_2O_5$ ) dans une solution d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1M pour laquelle le pH a été maintenu à 2,5 via des solutions diluées de

HCl (pour NaVO<sub>3</sub>) et NH<sub>4</sub>OH (pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Des échantillons ont été prélevés pour différentes concentrations et analysés par spectroscopie Raman via un objectif à immersion. Les spectres obtenus sont donnés sur les Figure 60 pour NaVO<sub>3</sub> et Figure 61 pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

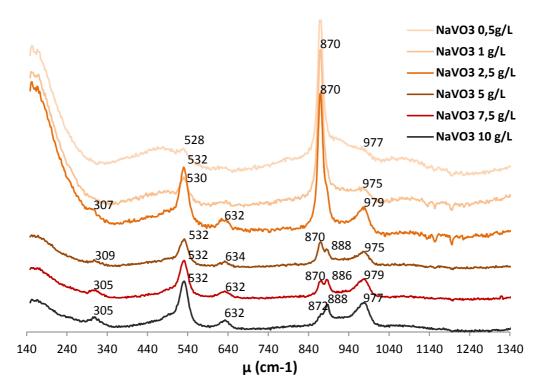


Figure 60: Evolution des spectres Raman en fonction de la concentration en NaVO3 dissous dans H2O2 1M à pH 2,5

Concernant l'évolution des pics d'absorbance des espèces en solution en partant de NaVO<sub>3</sub> à pH 2,5 en présence d'eau oxygénée 1M (Figure 60), une évolution est visible en fonction de la concentration en vanadium dans le milieu entre 860 et 890 cm<sup>-1</sup>. A faibles concentrations, une seule bande de vibration est observée à 870 cm<sup>-1</sup> tandis qu'à partir d'une concentration en vanadium de 2,5 g/L une nouvelle bande est observée à 888 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'absorbance et leur attribution sont résumées dans le Tableau 23.

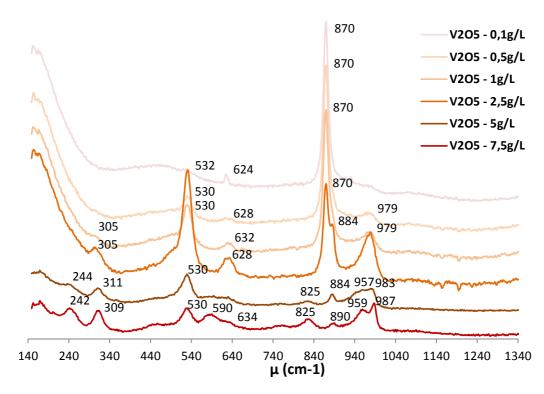


Figure 61: Evolution des spectres Raman en fonction de la concentration en V2O5 dissous dans H2O2 1M à pH 2,5

Concernant l'évolution des pics de vibration des espèces en solution en partant de  $V_2O_5$  à pH 2,5 en présence d'eau oxygénée 1M (Figure 61), plusieurs évolutions sont observables à différentes longueurs d'onde. Tout d'abord, une bande d'absorption apparaît à 244 cm<sup>-1</sup> pour des concentrations supérieurs à 5 g/L. Une autre bande apparaît à 590 cm<sup>-1</sup> tandis que la bande à 630 cm<sup>-1</sup> disparaît pour la concentration de 7,5 g/L. La bande à 870 cm<sup>-1</sup> disparaît totalement entre 2,5 et 5 g/L au profit de bandes à 825, 884 et 957 cm-1. Enfin, la bande d'absorbance à 979 cm<sup>-1</sup> se décale à 987 cm<sup>-1</sup> entre les concentrations de 2,5 et 7,5 g/L. Les bandes d'absorbance et leurs attributions sont résumées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Résumé et attribution des bandes d'absorbance Raman observées pour  $NaVO_3$  et  $V_2O_5$  en milieu  $H_2O_2$  1M à pH 2,5 - attribution d'après [FONT-2000] et [BHAT-1989]

Na	$VO_3$	, , -1 <sub>2</sub>	$ m V_2O_5$		A 44 • 5 4•	
$[V] \le 2.5 \text{ g/L}$	$[V] \geq 5g/L$	λ (cm <sup>-1</sup> )	$[V] \le 1g/L$	[V] = 2.5g/L	$[V] \ge 5g/L$	Attributions
		242			✓	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$
	✓	305		✓		?
✓		313			✓	δ (V=O)
✓	✓	532	✓	✓	✓	ν (V-O <sub>P</sub> )
		595			✓	ν (V-O <sub>P</sub> )
✓	✓	632	✓	✓		ν <sub>1</sub> (V-O <sub>P</sub> )
		825			✓	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$

✓	✓	870	✓	✓		ν (O <sub>P</sub> -O <sub>P</sub> ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	✓	886		✓	✓	ν (O <sub>P</sub> -O <sub>P</sub> )
		959			✓	(V-O-V)
	✓	977				V=O
		987		✓	✓	V=O

 $O_P = O du groupement peroxyde O_2^{2-}$ 

Afin de voir l'effet du pH sur les espèces en solution, une acidification du milieu a été réalisée via des ajouts progressifs de HCl et des échantillons ont été prélevés aux pH 2,4 - 1,5 - 1 - 0,5 pour être analysés par spectroscopie Raman. Les résultats sont donnés Figure 62. Lors de l'acidification de l'échantillon, le milieu s'est gélifié au passage à pH 1, cette gélification s'accompagnant d'un dégazage intense. Le spectre Raman a donc été réalisé sur le surnageant et la concentration réelle en vanadium n'est donc pas de 10 g/L. La poursuite de l'acidification permet la remise en solution totale du vanadium : le milieu redevient limpide à pH 0,5.

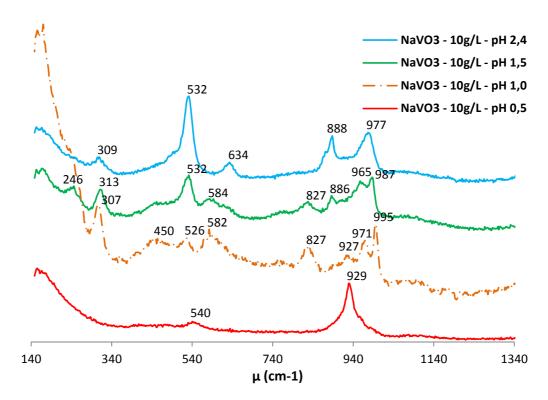


Figure 62 : Evolution des spectres Raman de l'échantillon NaVO<sub>3</sub> à 10g/L en fonction du pH

Les spectres Raman (Figure 62) sont totalement différents de part et d'autre du pH de gélification.

A pH 0,5, seulement deux bandes d'absorption à 540 cm<sup>-1</sup> et 929 cm<sup>-1</sup> sont observées. Celle à 929 cm<sup>-1</sup> se situe dans la zone correspondant aux liaisons vanadyle V=O. Celle à 540 cm<sup>-1</sup> se situe dans la zone correspondant aux liaisons V-O<sub>P</sub>. La deuxième bande étant beaucoup moins intense que la première, il semblerait qu'il n'y ait que deux espèces en présence dont l'une est très majoritaire. D'après Griffith et Lesniak [GRIF-1969], l'espèce majoritaire serait  $VO_2^+$  (bande d'absorption vers 940 cm<sup>-1</sup>) et l'espèce minoritaire, du fait de cette liaison V-O<sub>P</sub> serait donc un complexe peroxo :  $VO(O_2)^+$  ou  $VO(O_2)_2^-$ .

A pH > 1, la multitude des bandes d'absorption ne permet pas une détermination précise des espèces en solution avec les spectres Raman seuls.

Une caractérisation de ces espèces par spectroscopie RMN <sup>51</sup>V liquide a donc été réalisée afin de comptabiliser et connaître précisément les espèces en solution.

#### II.B.2. Etude par spectroscopie RMN 51V

Cette étude a été réalisée à partir de différents composés solides du vanadium :  $V_2O_5$ ,  $NaVO_3$  et  $Na_3VO_4$  (afin de savoir s'il existe une différence de mise en solution entre le métavanadate où les tétraèdres de vanadium sont reliés entre eux et l'orthovanadate de sodium où les tétraèdres de vanadium sont isolés). Les échantillons ont été réalisés par dissolution de ces solides dans des solutions d' $H_2O_2$  1M, maintenues à différents pH via ajout de solutions diluées d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque. Pour chacun des trois composés solides les concentrations en vanadium étudiées ont été de 7 mg/L - 35 mg/L - 70 mg/L - 350 mg/L - 0,7 g/L - 1,8 g/L - 3,5 g/L et 8,5 g/L. Pour chacune de ces concentrations, des pH de 0,5 - 1,25 - 2 et 2,5 ont été étudiés. Les échantillons ont été réalisés 24h avant leur analyse.

Pour les fortes concentrations (8,5 g/L - 3,5 g/L et 1,8 g/L) et les pH acides (0,5 et 1,25), tout comme pour l'étude de solubilité maximale, une précipitation d'un solide rouge-marron a été observée, quel que soit le composé solide initial, accompagnée d'un fort dégazage. L'échantillon à pH 2,5 de 8,5 g/L d'origine  $V_2O_5$  a également précipité pendant la nuit. Tous les autres échantillons sont restés stables dans le temps.

Les analyses RMN ont été réalisées avec un spectromètre RMN Brucker 400 Liquide et les déplacements chimiques sont donnés à partir du déplacement chimique du vanadium de VOCl<sub>3</sub> fixé à 0 ppm.

Les espèces présentes en solution en fonction de la nature du vanadium, le pH et la concentration sont résumées dans les Tableau 24 (Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>), Tableau 25 (NaVO<sub>3</sub>) et Tableau 26 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Les attributions ont été réalisées d'après les travaux de Fontenot *et al*.[FONT-2000], Alonso et Livage [ALON-1999] et Jaswal et Tracey [JASW-1991]. Les déplacements chimiques et les spectres RMN <sup>51</sup>V liquide sont rassemblés en annexe II.

Tableau 24 : Espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration en vanadium pour Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	рН 0,5	рН 1,25	pH 2	рН 2,5
≤ 70 mg/L	$VO(O_2)_2^-$	$VO(O_2)_2^-$	$VO(O_2)_2^-$	$VO(O_2)_2^-$
350 mg/L	$VO(O_2)^+$	$VO(O_2)^+$ $VO_2^+$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
0,7 g/L	$VO(O_2)^+$	$VO(O_2)^+ VO_2^+ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
1,8 g/L	VO(O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$VO(O_2)^+ VO_2^+ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
3,5 g/L	VO(O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$VO(O_2)^+ VO_2^+ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
8,5 g/L	-	-	$H_2V_{10}O_{28}^{4}$	-

Tableau 25 : Espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration en vanadium pour NaVO<sub>3</sub>

NaVO <sub>3</sub>	рН 0,5	рН 1,25	pH 2	рН 2,5
≤ 70 mg/L	$VO(O_2)_2$	$VO(O_2)_2^-$	$VO(O_2)_2^-$	$VO(O_2)_2$
350 mg/L	$VO(O_2)_2^- VO(O_2)^+ VO_2^+$	$VO(O_2)_2^-$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
0,7 g/L	$VO(O_2)_2^ VO(O_2)^+$	$VO(O_2)_2^- VO(O_2)^+ VO_2^+$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
1,8 g/L	$VO(O_2)^+ VO_2^+$	$VO(O_2)^+ VO_2^+ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
3,5 g/L	$VO(O_2)^+ VO_2^+$	$VO(O_2)^+ VO_2^+ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	$VO(O_2)_2^ H_2V_{10}O_{28}^{-4}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
8,5 g/L	-	-	$VO_2^+ \\ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	-

Tableau 26: Espèces présentes en solution en fonction du pH et de la concentration en vanadium pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

$V_2O_5$	рН 0,5	рН 1,25	рН 2	рН 2,5
≤ 70 mg/L	$VO(O_2)_2$	$VO(O_2)_2^-$	$VO(O_2)_2$	$VO(O_2)_2$
350 mg/L	$VO(O_2)_2^ VO(O_2)^+$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
0,7 g/L	$VO(O_2)_2^ VO(O_2)^+$	$VO(O_2)_2^- VO(O_2)^+ VO_2^+$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
1,8 g/L	VO(O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$VO(O_2)_2^ VO(O_2)^+$ $VO_2^+$ $H_2V_{10}O_{28}^{-4-}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
3,5 g/L	$\frac{\mathrm{VO(O_2)}^+}{\mathrm{VO_2}^+}$	$VO(O_2)^+ VO_2^+ H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	$VO(O_2)_2^ H_2V_{10}O_{28}^{-4}$	VO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
8,5 g/L	$\frac{VO(O_2)^+}{VO_2^+}$	$VO_2^+$	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$

Aux faibles concentrations (jusqu'à 70 mg/L) aucune différence significative dans les déplacements chimiques du vanadium n'est observée et ce quel que soit le pH ou la forme solide du vanadium introduit dans le système.

Un basculement dans la composition des espèces vanadium est observé à pH 1,25. En dessous de ce pH, les espèces  $VO(O_2)_2^-$  (à faibles concentrations),  $VO(O_2)^+$  et  $VO_2^+$  (à fortes concentrations) sont les seules espèces présentes en solution. Au-dessus de pH 1,25, les espèces  $VO(O_2)_2^-$  puis  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  avec l'augmentation de la concentration en vanadium, deviennent les espèces majoritaires en solution. A pH 1,25 ces différentes espèces cohabitent en solution.

Cette différence d'espèces en solution autour d'un pH « charnière » peut s'expliquer par la présence d'un point de charge nulle du vanadium vers pH  $\approx 2$  [LIVA-1998] qui permet, dans le cas d'une solution de vanadates, la précipitation du gel  $V_2O_5$ •nH $_2O$  à partir de la condensation des vanadates sous forme  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ .

#### II.C. Conclusion

Les deux techniques de caractérisation, spectroscopie Raman et spectroscopie RMN <sup>51</sup>V liquide, employées au cours de cette première étude ont permis d'obtenir des résultats identiques sur la composition des différents milieux étudiés. Elles permettent de mettre en

évidence des différences significatives dans la mise en solution du vanadium en fonction de la forme solide dans laquelle il se trouve initialement, du pH de la solution et enfin de la présence ou non d'eau oxygénée dans le milieu. Plusieurs espèces vanadates et/ou peroxovanadates peuvent ainsi se trouver simultanément dans le milieu et, à forte concentration en vanadium, la précipitation d'un gel a été observée.

Il s'agit à présent d'étudier l'impact de la présence d'uranium sur la mise en solution du vanadium afin de trouver les conditions expérimentales qui permettront la bonne décontamination du concentré minier Langer-Heinrich.

### III. Etude des paramètres expérimentaux de la conversion

Comme décrit lors du Chapitre I, la conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium est soumise à l'influence de plusieurs facteurs indépendants : le type de composé uranifère, la concentration en  $H_2O_2$ , la température, le pH, la nature de l'acide utilisé pour favoriser l'étape de dissolution et la présence d'autres composés tels que des ligands ou les stabilisants de l'eau oxygénée. L'influence de ces paramètres sur le facteur de décontamination (F.D.) est également suivie.

Les différentes études en conversion ont été réalisées sur plusieurs composés uranifères :  $U_3O_8$  (Prolabo),  $U_3O_8$ -MacArthur,  $U_2V_2O_{11}$ ,  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et un mixte  $U_3O_8$ - $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  dont la concentration en vanadium reproduit celle du concentré minier Langer-Heinrich.

## III.A. Réactivité des différents composés uranifères

Afin de comprendre les mécanismes liés à la présence de vanadium en fin de conversion dans le peroxyde d'uranium, plusieurs matériaux uranifères ont été utilisés préalablement aux expériences sur le concentré minier Langer-Heinrich.

## III.A.1. Réactivité des différents composés uranifères - conditions expérimentales d'après R. Thomas [THOM-2011]

La réaction de conversion de ces différents composés a été étudiée dans des conditions normales de conversion :  $0.5 \, g$  de poudre dans  $10 \, \text{mL}$  d' $H_2O_2$  de concentration 1M en présence d'acide sulfurique (Annexe I). Les résultats sont présentés Tableau 27.

#### Chapitre II : Etude de la décontamination en vanadium

Tableau 27 : Comparaison des réactivités des différents composés uranifères

Réactifs nom exp	Conditions expérimentales	Temps réactionnel	[V] <sub>initiale</sub> ppm/U	[V] <sub>finale</sub> ppm/U	F.D.	Analyse DRX
$U_3O_8$	$H_2O_2/U = 8$ $SO_4/U = 0,125$	8h	-	-	-	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> KUVO	$H_2O_2/U = 8$ $SO_4/U = 0,125$	24h	214 000	55 350	3,9	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + UO_4 \cdot 4H_2O$
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> <u>UVO</u>	$H_2O_2/U = 8$ $SO_4/U = 0.125$	8h	214 000	185 340	1,2	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O mal cristallisé
LH-Carno	$H_2O_2/U = 5$ $SO_4/U = 0,125$	8h	6 960	920	7,6	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )

Dans des conditions similaires de conversion, une grande différence de réactivité entre  $U_2V_2O_{11}$  et  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  est observée. Pour  $U_2V_2O_{11}$  (expérience UVO), une très forte réactivité de la poudre avec la solution d' $H_2O_2$  dès son introduction dans le système est observée, le système virant de jaune à rouge-orange lors de l'addition d' $H_2O_2$ ; tandis que pour  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  (expérience KUVO), aucune réactivité particulière n'est observée lors de la mise en contact avec la solution d' $H_2O_2$ . La cinétique de conversion de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  est très lente, ceci étant dû à la très bonne stabilité chimique de cette phase solide vis-à-vis de la dissolution.

Pour U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> la dissolution rapide de cette phase est observée, suivie d'une reprécipitation d'une phase peroxyde d'uranium très mal cristallisée, en plus d'une phase secondaire amorphe de type vanadate ou uranyle-vanadate, aucune décontamination en vanadium n'étant obtenue en fin de réaction (Tableau 27). Cette hypothèse est confirmée par l'analyse par spectroscopie IR de la poudre obtenue pour la réaction UVO (Figure 63) qui montre la présence du groupement peroxo de même que la présence de vanadates et d'uranyles. Le spectre IR de la poudre UVO est très différent du composé initial U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> ce qui implique la destruction de cette phase lors de la réaction avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

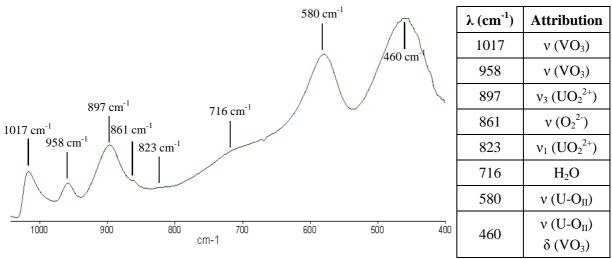


Figure 63 : Spectre IR et attribution des bandes d'absorption pour la poudre obtenue par conversion de  $U_2V_2O_{11}$ 

A l'inverse de la réaction UVO, le spectre IR de la poudre KUVO issue de la conversion de la phase  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  montre la présence des deux phases identifiées par DRX : la phase peroxyde d'uranium et la phase carnotite de potassium (Figure 64).

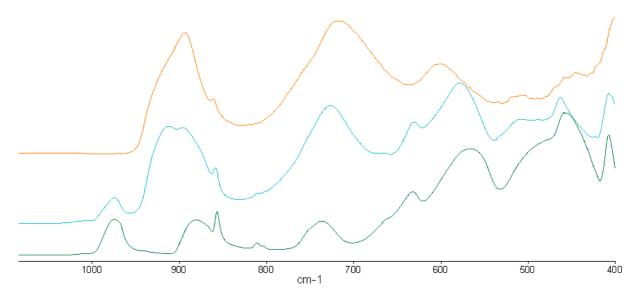


Figure 64 : Spectres IR de UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O (orange), KUVO (bleu) et K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (vert)

La conversion du réactif LH-Carnotite est en accord avec les cinétiques de conversion de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_3O_8$ . Le F.D. est meilleur pour le mixte que pour  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  seul car la présence en moindre quantité de phase carnotite par rapport à la masse totale de la poudre fait que, à quantité égale de masse dissoute de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  en fin de réaction, il restera moins de vanadium en phase solide dans le mixte que dans la phase carnotite pure.

#### III.B. Influence de l'acide : utilisation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Dans ses travaux de thèse, R. Thomas [THOM-2011], confronté à des concentrés miniers réfractaires à la conversion, a étudié l'impact de différents acides -HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ainsi que du rapport acide/U sur la réaction de conversion. Ses travaux ont montré que l'acide utilisé influençait la morphologie et l'aire spécifique du peroxyde d'uranium obtenu ainsi que les fuites en uranium (concentration en uranium soluble contenu dans le filtrat après conversion). Le rapport acide/U influence lui aussi les fuites en uranium mais également la cinétique de conversion. De ses études, R. Thomas a conclu que le meilleur rapport acide/U pour optimiser la cinétique tout en minimisant les fuites en uranium était atteint avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour un rapport SO<sub>4</sub>/U de 0,125.

La littérature ayant montré des phénomènes de complexation entre le vanadium et les ions phosphates [GRES-1986], une étude complémentaire sur l'influence des ions phosphates a été menée via l'introduction d'acide phosphorique dans le milieu de la conversion.

#### III.B.1. Conversion de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prolabo)

Afin de tester l'influence de l'acide phosphorique, celui-ci a été introduit dans le système, soit en remplacement des ions sulfates ( $PO_4/U = SO_4/U = 0,125$ ), soit en remplacement de la quantité d'ions  $H^+$  apportés au système, l'acide phosphorique étant un acide faible comparé à l'acide sulfurique.

A rapport acide/U égal, la cinétique de conversion est fortement ralentie en présence d'ions phosphates (Figure 65), l'analyse DRX montrant la présence d'oxyde d'uranium non converti en peroxyde d'uranium. On obtient une conversion totale de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O après plus de 20h de réaction.

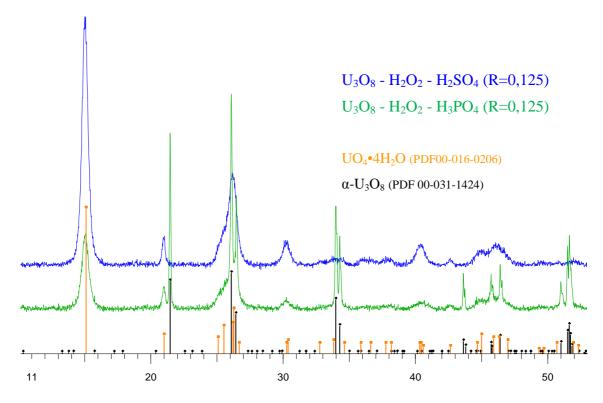


Figure 65 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues après conversion de  $U_3O_8$  en présence de  $H_2SO_4$  ou de  $H_3PO_4$ 

Cependant la morphologie en aiguilles est conservée avec les ions phosphates (Figure 66 (a) et (b)), ce qui n'était pas le cas avec les ions nitrates [THOM-2011].

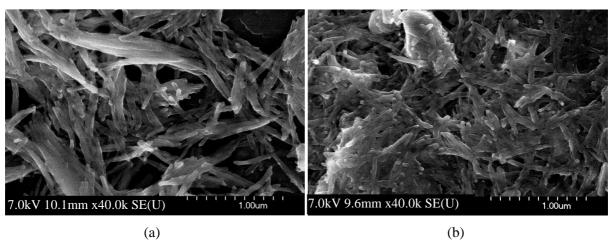


Figure 66 : Observations MEB de  $\rm U_3O_8\text{-}H_2O_2\text{-}H_2SO_4$  (a) et  $\rm U_3O_8\text{-}H_2O_2\text{-}H_3PO_4$  (b)

L'absence de modification morphologique du peroxyde d'uranium obtenu par conversion en présence d'acide phosphorique a conduit à la poursuite de l'étude de cet acide en tant que complexant potentiel du vanadium.

#### III.B.2. Conversion de $U_2V_2O_{11}$ et de $K_2(UO_2)_2V_2O_8$

La constante de complexation des ions vanadates avec les phosphates n'étant pas très élevée [GRES-1986], un rapport PO<sub>4</sub>/V de 5 est requis pour avoir une complexation quantitative des ions vanadate en milieu aqueux. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 28 et les répartitions de l'uranium et du vanadium entre la phase solide et les phases aqueuses (filtrat et lavage) après le temps réactionnel sont représentées Figure 67.

Tableau 28 : Conditions expérimentales et résultats des conversions menées avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Réactifs nom exp	Conditions expérimentales	Temps réactionnel	[V] <sub>initiale</sub> ppm/U	[V] <sub>finale</sub> ppm/U	F.D.	Analyse DRX
K <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> KUVO-P	$H_2O_2/U = 8$ $SO_4/U = 0,125$ $PO_4/V = 5$	24h	214 000	82 400	2,6	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + K_2(UO_2)_2(PO_4)_2$ •6 $H_2O$
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> UVO-P	$H_2O_2/U = 8$ $SO_4/U = 0,125$ $PO_4/V = 5$	24h	214 000	470	459,3	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O

La présence d'ions phosphate en grande quantité ( $PO_4/U = PO_4/V = 5$ ) conduit à la formation de phases de type uranyle-phosphate au détriment de la phase peroxyde d'uranium habituellement observée en fin de conversion (Tableau 28). Dans le cas de la conversion KUVO-P, la phase uranyle-phosphate de potassium  $K_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  est obtenue tandis que dans le cas de l'expérience UVO-P c'est la phase  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$  qui s'est formée. Cette différence s'explique par l'absence de contre-cation autre que les protons  $H^+$  dans l'expérience UVO-P, ce qui n'est pas le cas de l'expérience KUVO-P du fait de la présence de carnotite de potassium  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

Dans le cadre de la réaction de cette phase carnotite de potassium, la présence d'ions phosphates ne semble pas propice à la décontamination en vanadium. En effet, le F.D. est moins bon dans l'expérience KUVO-P (F.D = 2,6) que dans l'expérience KUVO (F.D. = 3,9). Ceci s'explique par un phénomène de complexation plus important de l'uranium avec les ions phosphate qu'avec les ions sulfate, phénomène observé dans la partie III.B.1 avec la diminution de la cinétique de conversion de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en présence de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au lieu de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il résulte de cette complexation de plus grandes fuites en uranium (Figure 67 (a)) ce qui implique que, pour une solubilisation similaire du vanadium en solution entre KUVO et

KUVO-P (Figure 67 (b)), le F.D. sera moins bon en présence de phosphates du fait de la moins grande quantité d'uranium en phase solide en fin de conversion.

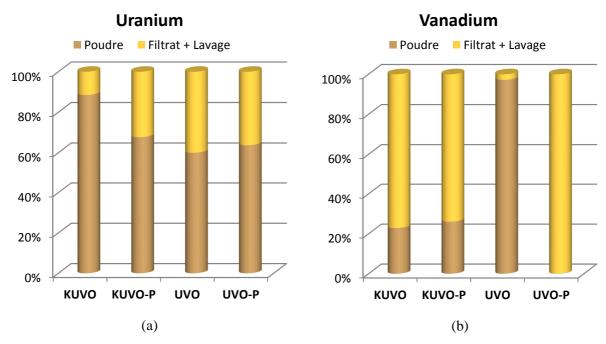


Figure 67 : Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) entre la poudre et les phases aqueuses à l'issue des conversions menées sur  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_2V_2O_{11}$  en présence ou non d'ions phosphates

Concernant la réaction UVO-P, la présence d'ions phosphate permet une excellente décontamination de la phase U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> puisque l'on retrouve plus de 95% du vanadium dans la phase aqueuse (Figure 67 (b)). A l'inverse de K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ce sont ici les phénomènes de complexation des ions uranyles avec les ions phosphates qui permettent la décontamination. Comme remarqué dans la réaction UVO, une destruction rapide de la phase U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est observée. Les ions phosphate ici présents vont donc pouvoir se complexer avec les ions uranyle présents en grande quantité en solution et reprécipiter sous la forme uranyle-phosphate UO<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O à la place de la phase uranyle-vanadate et du peroxyde d'uranium, comme le montrent les analyses par spectroscopie IR des poudres obtenues à l'issue des réactions UVO et UVO-P (Figure 68). La bande d'absorption caractéristique des liaisons peroxo est absente du solide UVO-P alors que les bandes caractéristiques des ions phosphate sont présentes [CHER-2010].

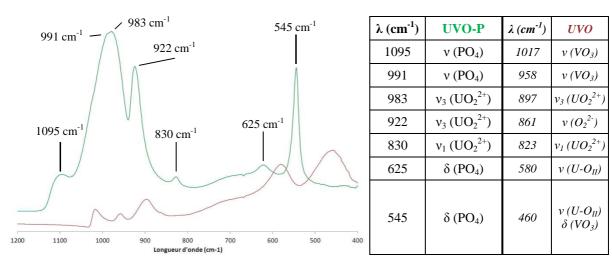


Figure 68 : Spectres IR des poudres obtenues pour les conversions UVO (rouge) et UVO-P (vert)

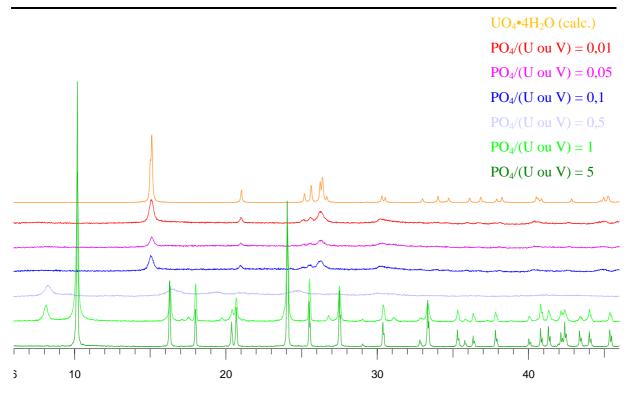
En grande quantité, les ions phosphate permettent une décontamination de  $U_2V_2O_{11}$  par des phénomènes de complexation-précipitation avec les ions uranyle, empêchant ainsi les ions vanadate de reprécipiter avec l'uranium. Concernant la décontamination de la carnotite, la cinétique de dissolution de cette phase étant toujours le facteur limitant dans la solubilisation du vanadium, l'ajout d'une grande quantité d'ions phosphate influence négativement la décontamination en vanadium par une plus grande solubilisation de l'uranium.

#### III.B.3. Influence des ions phosphate en quantité infime

Si une grande quantité d'ions phosphate peut influencer positivement ou négativement la décontamination en vanadium des phases uranyles-vanadates  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_2V_2O_{11}$ , il s'agit à présent de quantifier l'apport minimal et/ou maximal en ions phosphate dans le milieu qui permettrait une optimisation de la décontamination.

#### III.B.3.i. Conversion de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

Pour cette étude, des conversions du composé  $U_2V_2O_{11}$  ont été réalisées sur 8h en présence de sulfates ( $SO_4/U = 0.125$ ) et à des rapports  $PO_4/(U \text{ ou } V)$  de 1 - 0.5 - 0.1 - 0.05 - 0.01. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 29 et l'analyse par diffraction DRX est présentée Figure 69.



 $Figure~69: Diagrammes~DRX~des~poudres~obtenues~après~conversion~de~U_2V_2O_{11}~en~fonction~du~rapport~PO_4/(U~ou~V)\\$ 

Tableau 29: Résultats des conversions de U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> en fonction du rapport PO <sub>4</sub> /(U
---

PO <sub>4</sub> /(U-V)	Analyse DRX	[V] ppm/U	F.D.
<b>5</b> (UVO-P)	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O	470	459,3
1	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O	21 370	10,0
0,5	« (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •8H <sub>2</sub> O »	129 250	1,7
0,1	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + amorphe	256 140	0,8
0,05	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + amorphe	257 070	0,8
0,01	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + amorphe	250 990	0,9
<b>0</b> (UVO)	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + amorphe	234 850	0,9

Une corrélation entre la décontamination en vanadium et la présence de la phase uranyle-phosphate est observée Tableau 29. Pour le rapport PO<sub>4</sub>/(U ou V) diminuant de 5 à 0,5, la phase uranyle-phosphate est de moins en moins bien cristallisée (Figure 69) et parallèlement une forte diminution du F.D. est observée, passant de près de 460 pour le rapport 5 à environ 2 pour le rapport 0,5.

En dessous du rapport  $PO_4/(U-V) = 0,1$ , la phase uranyle-phosphate ne précipite plus tandis que la phase peroxyde d'uranium apparaît, sa cristallisation augmentant avec la diminution de la quantité de phosphates présents dans le système (Figure 69). Aucune décontamination n'est observée pour les rapports  $PO_4/(U-V) < 0,5$  (Tableau 29).

Les analyses par spectroscopie IR des poudres obtenues sont présentées Figure 70 et les attributions des bandes d'absorption sont données Tableau 30 .

Les spectres IR des rapports PO<sub>4</sub>/U de 5 (UVOP) et 1 sont identiques et témoignent de la phase UO<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O. Le rapport PO<sub>4</sub>/U de 0,5 montre une composition intermédiaire de phases comportant des phosphates, des uranyles et des vanadates. Pour les rapports inférieurs à 0,1 des phases doubles uranyles - vanadates sont obtenues.

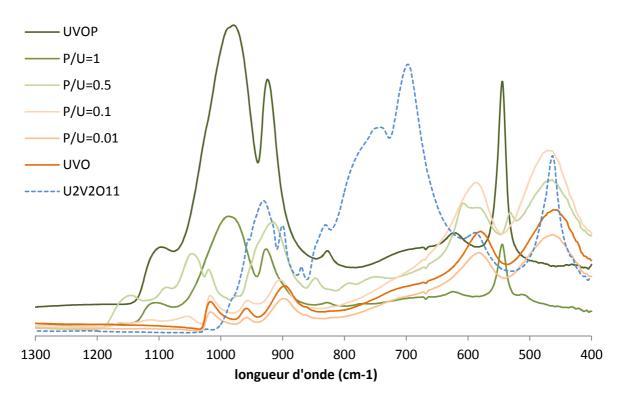


Figure 70 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> en fonction du rapport PO<sub>4</sub>/U

 $Tableau\ 30: Attribution\ des\ bandes\ d'absorption\ IR\ des\ poudres\ obtenues\ par\ conversion\ de\ U_2V_2O_{11}\ en\ fonction\ du\ rapport\ PO_4/U$ 

PO <sub>4</sub> /U	Phosphates		Uranyles		Vanadates	
UVO et R1	545 623 980 1096	v <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) v <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) v <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) v <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	827 924	v <sub>1</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) v <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )		-
R0,5	532 976 1050 1089 1150	ν <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) ν <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) ν (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) ν <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) ν (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	464 579 793 850 917	ν (U-O <sub>II</sub> ) ν (U-O <sub>II</sub> ) ν <sub>1</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) ν <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) ν <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	607 750 850 1018	ν (V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ν <sub>3</sub> (VO <sub>3</sub> ) ν <sub>3</sub> (VO <sub>3</sub> ) ν (VO <sub>3</sub> )

PO <sub>4</sub> /U	Phosphates	Uranyles		Vana	dates
		460	ν (U-O <sub>II</sub> )		
		580	ν (U-O <sub>II</sub> )	861	$v_3$ (VO <sub>3</sub> )
$R \leq 0,1$	-	821	$v_1 (UO_2^{2+})$	960	$v_1$ (VO <sub>3</sub> )
		861	$\nu (O_2^{2-})$	1017	$\nu (VO_3)$
		896	$v_3 (UO_2^{2+})$		

Les ions phosphate en faible quantité ne permettent donc pas la décontamination de la phase  $U_2V_2O_{11}$ .

#### III.B.3.ii. Conversion de LH-Carnotite

En grande quantité, les ions phosphate influencent négativement la décontamination du composé  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  seul. Cette étude porte à présent sur l'influence du rapport  $PO_4/V$  dans la conversion du simulât LH-Carnotite dans lequel la phase carnotite de potassium est minoritaire par rapport à la phase  $U_3O_8$ . Les conversions de ce simulât ont été réalisées sur 8h en présence de sulfates ( $SO_4/U = 0.125$ ) et à des rapports  $PO_4/V$  de 5 - 1 - 0,5 - 0,1 - 0,05 - 0,1 - 0. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 31 et l'analyse DRX est présentée  $UO_4 \circ 4H_2O$  (calc.)

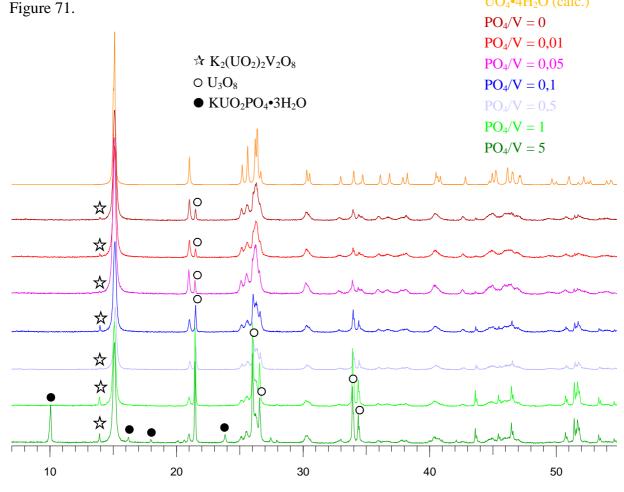


Figure 71 : Diagrammes DRX des poudres obtenues après conversion de LH-Carnotite en fonction du rapport PO<sub>4</sub>/V

Tableau 31 : Résultats des conversions de LH-Carnotite en fonction du rapport PO<sub>4</sub>/V

PO <sub>4</sub> /V	Analyse DRX	[V] ppm/U	F.D.
5	$KUO_{2}PO_{4} \bullet 3H_{2}O + UO_{4} \bullet 4H_{2}O + U_{3}O_{8} + \\ K_{2}(UO_{2})_{2}V_{2}O_{8}$	7 560	1,2
1	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8 + K_2(UO_2)_2V_2O_8$	8 140	1,1
0,5	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8 + \epsilon (K_2(UO_2)_2V_2O_8)$	2 550	3,4
0,1	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8 + \epsilon (K_2(UO_2)_2V_2O_8)$	2 820	3,1
0,05	$UO_4$ •4 $H_2O + \epsilon (U_3O_8 + K_2(UO_2)_2V_2O_8)$	3 120	2,8
0,01	$UO_4$ • $4H_2O + \epsilon (U_3O_8 + K_2(UO_2)_2V_2O_8)$	2 330	3,8
0	$UO_4$ •4 $H_2O + \epsilon (U_3O_8 + K_2(UO_2)_2V_2O_8)$	2 320	3,8

Les ions phosphate en faible quantité vis-à-vis de l'uranium ont très peu d'influence sur la décontamination en vanadium. Pour des rapports  $PO_4/V$  jusqu'à 0,5 (soit  $PO_4/U$  jusqu'à 0,02), la composition de la poudre obtenue après une conversion de 8h reste sensiblement la même quel que soit le rapport  $PO_4/V$  (Figure 71). Au-delà du rapport 1 ( $PO_4/U = 0,04$ ), quasiment aucune décontamination n'est observée après le temps réactionnel (F.D.  $\approx$  1) et pour un rapport de 5 ( $PO_4/U = 0,2$ ), la phase uranyle phosphate  $UO_2HPO_4\bullet 4H_2O$  que l'on retrouvait pour la conversion de  $U_2V_2O_{11}$ , précipite également, signe que les phosphates reprécipitent préférentiellement avec les ions uranyle au-delà d'un certain rapport  $PO_4/U$ , au détriment des ions peroxo.

En conclusion, les ions phosphate ajoutés au milieu réactionnel ne sont, d'une manière générale, pas souhaitable. En plus de ralentir la cinétique de conversion, ils ont tendance à former une phase secondaire avec les ions uranyle, et ce même en présence d'eau oxygénée, dès que le rapport PO<sub>4</sub>/U est supérieur à 0,2. Cette phase n'est pas souhaitable car les phosphates sont considérés comme des impuretés vis-à-vis des réactions d'hydrofluoration et de fluoration qui suivent dans le procédé.

L'utilisation d'ions phosphate pour le traitement du concentré minier Langer-Heinrich ne sera donc pas étudiée.

# III.C. Influence de la concentration en $H_2O_2$

La phase carnotite étant une phase uranyle-vanadate naturelle très répandue et peu réactive à la conversion, elle a été choisie pour étudier l'influence de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ou du

rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U) dans le milieu de la conversion sur la cinétique de conversion ainsi que sur la décontamination.

Différentes expériences de conversion ont donc été réalisées sur un temps réactionnel de 24h à divers rapports  $H_2O_2/U:1,2,5,10,15,20,40$  et 104 (conversion menée dans de l'eau oxygénée à 30%). Le pH n'est pas fixé à une valeur précise et se situe entre 1,7 et 2,1 pour chacune des conversions réalisées. L'analyse qualitative des différentes poudres est donnée Figure 72, les résultats des analyses ICP sont donnés dans le Tableau 32 et la Figure 73.

Plus le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U est élevé et plus la phase peroxyde devient majoritaire à l'issue des 24h de conversion pour devenir l'unique phase lorsque la conversion est menée dans de l'eau oxygénée à 30% (Figure 72).

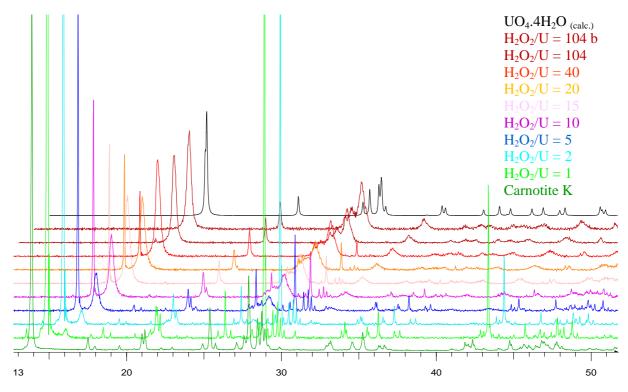


Figure 72 : Analyse DRX des poudres obtenues par conversion de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  en fonction du rapport  $H_2O_2/U$ 

D'un point de vue quantitatif, l'augmentation du rapport permet une mise en solution plus importante du vanadium à l'issue des 24h de conversion (Figure 73). Ce résultat s'explique par un avancement chimique plus poussé de la réaction ainsi que par la possibilité pour le vanadium d'être fortement complexé par les ions peroxo, ces deux causes étant intimement liées. En effet, par la présence d'une forte concentration en eau oxygénée dans le milieu, celle-ci a la possibilité d'agir en tant qu'acide pour aider à la dissolution de la carnotite de potassium, mais également comme très bon complexant du vanadium et de l'uranium, ce qui

va contribuer à la destruction de la phase carnotite au profit de la reprécipitation de l'uranium sous forme de peroxyde et le maintien en solution du vanadium sous forme de complexes peroxo  $VO(O_2)^+$  et  $VO(O_2)_2^-$ .

Il est également à remarquer que l'influence du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U sur la décontamination en vanadium de la poudre obtenue n'est pas linéaire (Tableau 32). On peut voir que pour des rapports H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U < 5, il n'y a pas d'influence de l'eau oxygénée sur le facteur de décontamination. Entre les rapports 5 et 40, l'augmentation de la quantité d'eau oxygénée dans le milieu influence très fortement la décontamination en vanadium des poudres obtenues. Enfin, au-delà du rapport 40, un apport en très large excès d'eau oxygénée n'améliore que très peu les performances du facteur de décontamination et du vanadium reste dans la phase solide à une concentration résiduelle de l'ordre de 10 000 ppm (contre 214 000 ppm initialement présents dans la carnotite de potassium).

Tableau 32: F.D. en fonction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U

$\mathrm{H_2O_2/U}$	F.D
104bis	18,0
104	15,7
40	14,2
20	4,7
15	5,6
10	4,4
5	1,7
2	1,0
1	1,3

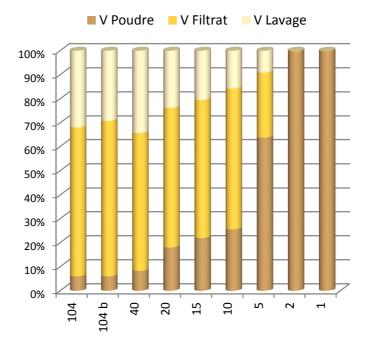


Figure 73: Répartition du vanadium en fonction du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U

Le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U est donc un facteur important dans la cinétique de conversion de la carnotite de potassium en peroxyde d'uranium, mais également dans la décontamination en vanadium. Cependant, même avec un fort excès d'eau oxygénée, une partie du vanadium reste, ou reprécipite, sous forme solide à l'issue du temps réactionnel. Les expériences de solubilité du vanadium présentées dans la partie II.A ont montré que, dans un milieu aqueux semblable à celui de cette étude, en l'absence d'uranium on observait une très bonne solubilité

du vanadium (~10 g/L). Or la concentration maximale de vanadium pouvant être atteinte au cours de ces expériences est d'environ 4 g/L, ce qui est bien inférieur à la solubilité maximale. Une explication probable de la présence de cette concentration en vanadium résiduelle dans les poudres pour des rapports H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U élevés serait donc liée au mécanisme de dissolution (lente) - reprécipitation (rapide) de la réaction de conversion. En effet, il se peut que la grande quantité d'eau oxygénée dans le milieu conduise à ce qu'environ 5% de la carnotite n'ait pas accès au milieu réactionnel par recouvrement progressif de la poudre par la phase peroxyde d'uranium.

### III.D. Influence du pH

Un autre paramètre clé de la réaction de conversion semble être le pH. La première étape de cette réaction étant une étape (limitante) de dissolution, il semble logique qu'un pH acide favorisera la cinétique de la conversion. Cependant, étant donné que la solubilité ainsi que les espèces vanadium en solution sont également dépendantes du pH (II.A et II.B), l'influence du pH sur le facteur de décontamination se doit d'être étudiée.

L'étude de l'influence du pH a donc été réalisée, dans un premier temps, sur le simulât LH-Carnotite, puis sur  $U_2V_2O_{11}$  et  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  avant d'être finalement poursuivie sur le concentré minier Langer-Heinrich, cette dernière étude sera abordée dans la partie IV.

#### III.D.1. Simulât LH-Carnotite

Les réactions de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium réalisées précédemment ont en commun un pH du milieu réactionnel s'établissant naturellement à environ  $1,7\sim2,1$ . A ce pH, la conversion de la phase carnotite présente dans le simulât LH-Carnotite ne s'effectue jamais complètement. Une mise en solution totale du vanadium nécessite donc que cette phase puisse se dissoudre totalement au cours de la réaction de conversion. Pour ce faire des conversions sur un temps réactionnel total de 8h ont été réalisées pour deux valeurs du pH initial du milieu réactionnel (2,6 et 1) fixé par ajout d'une solution de HCl diluée. L'eau oxygénée ( $H_2O_2/U = 6$ ) a été amenée au système par ajouts fractionnés toutes les heures. Les conditions et résultats expérimentaux sont donnés Tableau 33 et Figure 74.

Lors du premier ajout en  $H_2O_2$ , une diminution immédiate du pH est observée, il se stabilise au deuxième ajout à 1,8 pour le pH initial (pHi) de 2,6 et à 0,9 pour le pHi de 1 (Tableau 33 et Figure 74).

Tableau 33 : Résultats des conversions de LH-Carnotite à pH initial fixé

pH initial	pH H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[V] ppm/U	F.D.	Analyse DRX
2,6	1,8	1 740	2,3	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8 + K_2(UO_2)_2V_2O_8$
1,0	0,9	3 730	5,0	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O

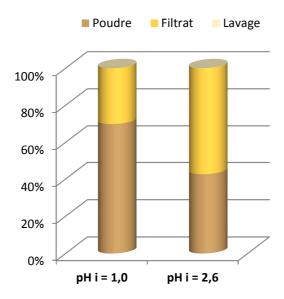


Figure 74 : Répartition du vanadium après conversion du LH-Carnotite en fonction du pH initial

A l'issue de la réaction de conversion, une meilleure décontamination de LH-Carnotite est observée pour pHi = 2,6 bien que la phase carnotite soit encore présente. A l'inverse, une moins bonne décontamination est observée pour pHi = 1 alors que pour cette expérience la totalité du LH-Carnotite a été convertie en peroxyde d'uranium.

Cette étude montre donc que le pH est un élément clé dans le maintien en solution du vanadium. La conversion totale n'est donc pas gage d'une forte décontamination si le pH n'est pas optimisé. Une étude plus poussée de l'influence du pH sera réalisée sur le concentré minier Langer-Heinrich dans la partie IV.A.

#### III.D.2. $U_2V_2O_{11}$ et $K_2(UO_2)_2V_2O_8$

Le pH étant un facteur important, des conversions des phases  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_2V_2O_{11}$  ont été réalisées à un pH fixé à 2,5 afin d'être dans de bonnes conditions de solubilité du vanadium. Pour ces conversions, le temps réactionnel total a été de 8h et l'eau oxygénée a été amenée dans le milieu réactionnel par ajouts fractionnés toutes les heures tel que  $H_2O_{2tot}/U = 6$ . Des prélèvements ont été effectués toutes les heures après chaque ajout afin de doser

l'uranium et le vanadium solubles. Le pH a été fixé à 2,5 après chaque ajout d' $H_2O_2$  via une solution d'ammoniaque diluée.

#### $K_2(UO_2)_2V_2O_8$

Une baisse du pH est observée au premier ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le pH passant de 2,5 à 2. A partir du deuxième ajout, le pH est plus stable mais une légère acidification du milieu est observée entre chaque ajout, le pH passant de 2,5 à 2,4 en une heure. Une coloration jaune de plus en plus intense du surnageant est observée.

Les analyses par ICP-AES révèlent que le vanadium initialement très peu soluble avant le premier ajout ([V]<sub>soluble</sub> = 17 mg/L) passe massivement en solution dès le premier ajout d' $H_2O_2$  ([V]<sub>soluble</sub> = 125 mg/L) et continue à se solubiliser de manière continue avec l'avancée de la réaction et les ajouts successifs d' $H_2O_2$  (Figure 75). A l'inverse, l'uranium est initialement très soluble ([U]<sub>soluble</sub> = 0,8 g/L) avant le premier ajout d' $H_2O_2$  mais devient insoluble dès l'introduction de l'eau oxygénée dans le milieu ([U]<sub>soluble</sub> = 4 mg/L après le premier ajout d' $H_2O_2$  et [U]<sub>soluble</sub> < 1 mg/L en fin de conversion).

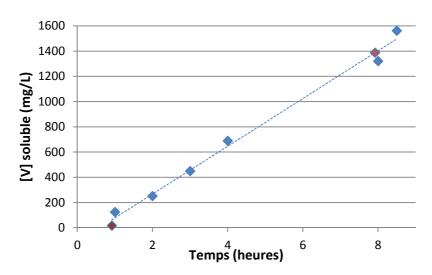


Figure 75 : Evolution de la concentration en vanadium soluble lors de la conversion à pH 2,5 de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  avant ajout d' $H_2O_2$  (rouge) et après ajout d' $H_2O_2$  (bleu)

L'analyse par MEB (Figure 76) de la poudre obtenue montre la présence de deux phases, identifiées comme  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $UO_4{}^{\bullet}4H_2O$  par DRX. La phase peroxyde d'uranium se présente sous la forme d'aiguilles ( $L\approx 1\mu m$ ,  $e\approx 0,1~\mu m$ ) qui cristallisent autour de gros grains mal définis ( $\emptyset\approx 2~\mu m$ ) de carnotite de potassium.

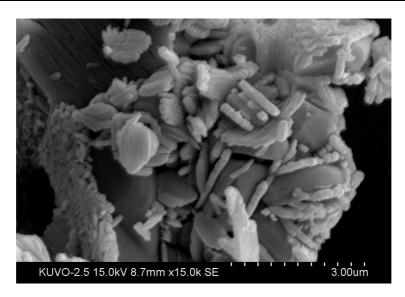


Figure 76 : Image MEB de la poudre obtenue après conversion de K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à pH 2,5

La réaction de conversion de la phase carnotite semble donc suivre le mécanisme de dissolution-reprécipitation proposé par R. Thomas [THOM-2011]. La dissolution de la phase carnotite étant lente et la précipitation du peroxyde rapide, les aiguilles croissent donc le long des grains de carnotite.

#### $\underline{U_2}\underline{V_2}\underline{O}_{11}$

Contrairement à la conversion de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ , le pH du milieu réactionnel de la conversion de  $U_2V_2O_{11}$  évolue constamment pendant le temps réactionnel. Initialement fixé à 2,5, il diminue à 2,2 au premier ajout d' $H_2O_2$ . Le pH augmente ensuite de telle manière qu'après une heure il atteint 4,7. L'ajout d' $H_2O_2$  suivant permet de le redescendre immédiatement à environ 2,5 (Figure 77). Une consommation d'acide a donc lieu entre deux ajouts d' $H_2O_2$ .

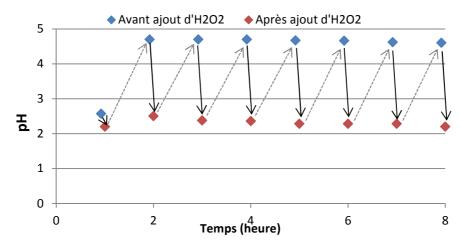


Figure 77 : Evolution du pH de la conversion de  $U_2V_2O_{11}$  à pH 2,5

L'évolution des phases aqueuses après filtration de chaque échantillon prélevé est également différente de la conversion de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ . Là où une coloration progressive était observée pour la phase carnotite, les surnageants sont initialement rouges foncés mais une reprécipitation progressive d'un solide jaune est observé, le surnageant devenant jaune clair.

Le dosage du vanadium soluble (Figure 78) montre que celui-ci est initialement insoluble à pH 2,5 (1h-). Le premier ajout d' $H_2O_2$  provoque son passage massif en solution (1h+) dans le milieu réactionnel. Laissés à évoluer, les surnageants des prélèvements effectués après les ajouts d' $H_2O_2$  (#h+) montrent une reprécipitation importante et rapide (moins de 30 minutes) du vanadium. Cette reprécipitation est rapide car quasiment aucune précipitation n'est observée dans les échantillons prélevés avant les ajouts d' $H_2O_2$  (8h- et 8h30).

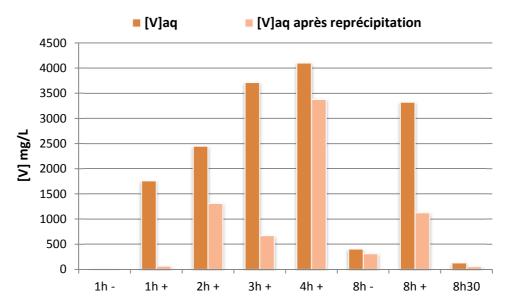


Figure 78 : Evolution de la concentration en vanadium soluble lors de la conversion de  $U_2V_2O_{11}$  à pH 2,5 en fonction du temps et du moment de la prise d'échantillon : avant (-) et après (+) les ajouts d' $H_2O_2$ 

Le dosage de l'uranium (Figure 79) montre que celui-ci est initialement beaucoup plus soluble que la carnotite (8 g/L contre 0.8 g/L pour  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ ) et le premier ajout d' $H_2O_2$  provoque une augmentation de cette concentration en uranium soluble là où il provoquait la précipitation de l'uranium. Cet uranium soluble reprécipite rapidement (moins de 30 minutes) et chaque ajout d' $H_2O_2$  provoque sa mise en solution importante.

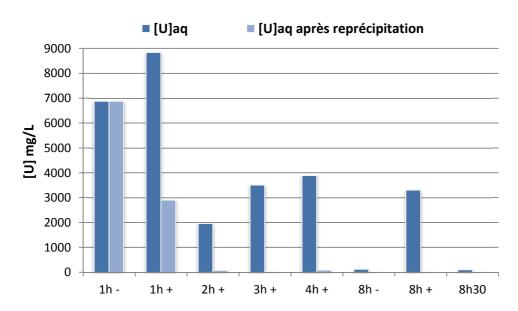


Figure 79 : Evolution de la concentration en uranium soluble lors de la conversion de  $U_2V_2O_{11}$  à pH 2,5 en fonction du temps et du moment de la prise d'échantillon : avant (-) et après (+) les ajouts d' $H_2O_2$ 

Au premier ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la concentration en uranium est de 8,8 g/L soit 3,7.10<sup>-2</sup> mol/L et la concentration en vanadium est de 1,8 g/L soit 3,5.10<sup>-2</sup> mol/L. L'ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet donc aux vanadates, séparés des ions uranyles passés en solution, de se solubiliser à leur tour, achevant ainsi la destruction totale de la phase U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. La différence de solubilité du vanadium et de l'uranium après les autres ajouts d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> montre que l'uranium précipite sous forme d'une phase réfractaire à l'eau oxygénée, caractérisée en DRX comme étant une phase peroxyde d'uranium mal cristallisée, mais probablement également sous une deuxième forme amorphe qui pourrait contenir des vanadates. Concernant le vanadium, sa reprécipitation massive puis sa remise en solution massive à chaque ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> laisse supposer sa reprécipitation sous une forme soluble dans l'eau oxygénée ce qui *a priori* exclut une reprécipitation sous une forme carnotite avec l'uranium.

L'analyse de la poudre obtenue par MEB (Figure 80) montre que celle-ci est composée de nombreux très petits grains ( $\emptyset$  < 0,2  $\mu$ m) formant des agrégats de grande taille ( $\emptyset$   $\approx$  5  $\mu$ m).

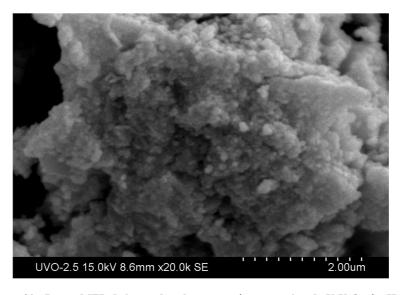


Figure 80 : Image MEB de la poudre obtenue après conversion de  $\mathrm{U}_2\mathrm{V}_2\mathrm{O}_{11}$  à pH 2,5

Il semblerait donc que le mécanisme de conversion de  $U_2O_2V_{11}$  consiste en une destruction totale et rapide de la phase  $U_2V_2O_{11}$  suivie de la reprécipitation rapide de l'uranium et du vanadium sous plusieurs formes dont le peroxyde d'uranium.

Une étude plus poussée a été réalisée afin de mieux cerner les mécanismes liés à la réactivité particulière de ce composé.

# III.E. Analyse de la réactivité de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

Afin de comprendre la réactivité particulière de  $U_2V_2O_{11}$  face à la réaction de conversion en présence d'eau oxygénée, des suivis des concentrations en uranium, vanadium et eau oxygénée en solution ont été réalisés pour différentes conditions expérimentales (Tableau 34), le pH étant fixé tout au long du temps réactionnel via des solutions diluées de HCL ou  $NH_4OH$ .

Tableau 34 : Conditions expérimentales des conversions de  $U_2V_2O_{11}$  pour l'analyse de sa réactivité

Expériences	Conditions Exp.	Remarques	
${ m U_2V_2O_{11} ext{-}Evolution}$	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 2$ pH = 2.5	$H_2O_2$ ajoutée en 2 fois à 1heure d'intervalle Mesure de [V], [U] et $[O_2]$ à partir du $2^{\text{ème}}$ ajout	
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> -Continu	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 6$ pH = 2.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ajoutée en continu au milieu	
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> - Reprécipitation	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 2$ pH = 2.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ajoutée en 2 fois à 1h d'intervalle Filtration du système après le 2 <sup>ème</sup> ajout	

Chapitre II : Etude de la décontamination en vanadium

Expériences	Conditions Exp.	Remarques
U <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> - Reprécipitation bis	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 6$ pH = 2.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ajoutée en fractionné sur 8h en 8 ajouts Prélèvement et filtration de 1mL à t = 1h et 3h pour enregistrement en RMN <sup>51</sup> V liquide

Le suivi des différentes concentrations a été réalisé par prélèvement et filtration à intervalles réguliers, les espèces solubles ont été dosées par ICP-AES et le vanadium caractérisé par RMN <sup>51</sup>V liquide pour U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Reprécipitation bis. Les poudres obtenues ont été analysées par spectroscopie IR, diffraction RX et leurs éléments métalliques (uranium - vanadium) dosés par ICP-AES.

#### III.E.1. U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Evolution

Concernant la conversion U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Evolution, la présence dans le milieu réactionnel d'une grande quantité d'eau oxygénée permet une forte mise en solution initiale de l'uranium et du vanadium contenus dans la phase solide (Figure 81). Au cours de la première heure, les concentrations en uranium, vanadium et peroxyde diminuent simultanément. Après la première heure, les concentrations en vanadium et eau oxygénée continuent de diminuer alors que l'uranium se resolubilise petit à petit. Il y aurait donc précipitation, dans un premier temps, d'une ou plusieurs phases uranyles (dont UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O), vanadates et/ou uranyle vanadates comportant des ions peroxo. Puis l'une des phases uranyles se solubiliserait lorsque la concentration en ions peroxo dans le milieu devient trop faible pour précipiter l'uranium sous forme de peroxyde d'uranium.

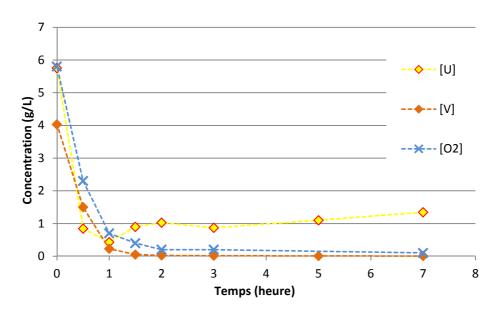
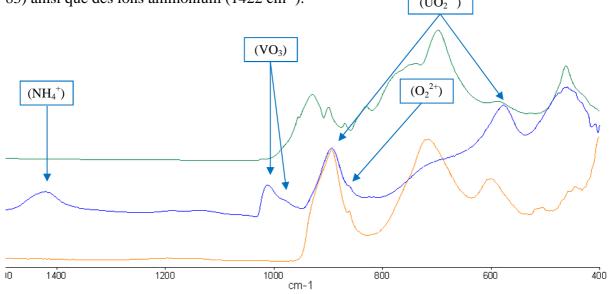


Figure 81 : Suivi de [U], [V] et  $[O_2]$  libres en fonction du temps pour  $U_2V_2O_{11}$ -Evolution

L'analyse par spectroscopie de la poudre obtenue après la réaction  $U_2V_2O_{11}$ -Evolution (Figure 82) montre la présence d'ions uranyles (894, 577, 461 cm<sup>-1</sup>), peroxo (862 cm<sup>-1</sup>), vanadates (1011, 980 (épaulement), 461 cm<sup>-1</sup>), liaison vanadium-peroxo (544 cm<sup>-1</sup> voir Figure 83) ainsi que des ions ammonium (1422 cm<sup>-1</sup>).



 $Figure~82: Spectres~IR~de~UO_4 \bullet 4H_2O~(orange),~U_2V_2O_{11} \cdot Evolution~(bleu)~et~U_2V_2O_{11}~(vert)$ 

Le maintien du pH via une solution ammoniacale permet donc la précipitation d'une phase amorphe contenant des ions ammonium. La solubilité des phases de type carnotite étant généralement faible et la présence de la bande d'absorption de la liaison vanadyle V=O à 980 cm<sup>-1</sup> font que cette phase pourrait être la carnotite d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [BOTT-1976]. De même, la présence des liaisons vanadyle et vanadium-peroxo laissent supposer la précipitation d'une phase peroxovanadate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)[VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] [BHAT-1989].

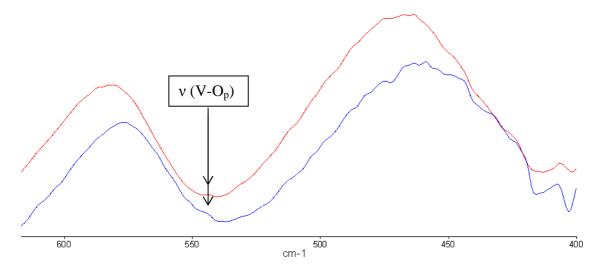


Figure 83 : Spectres IR entre 400 et 620cm<sup>-1</sup> des poudres U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Continu (rouge) et U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Evolution (bleu)

#### III.E.2. U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Continu

Au cours de la réaction  $U_2V_2O_{11}$ -Continu, une baisse du pH de 2,5 à 2,25 est observée entre chaque prélèvement effectué au cours des 4 premières heures (le pH étant fixé ou remonté à 2,5 après mesure via une solution diluée d'ammoniaque). Après ces 4 premières heures, la tendance s'inverse, le pH augmentant à 2,63 en deux heures (le pH étant refixé à 2,5 après mesure via une solution diluée d'HCl).

Ce changement de tendance dans les variations du pH est accompagné par un changement dans l'évolution des concentrations en eau oxygénée résiduelle et du vanadium en solution (Figure 84). En effet, au cours des 4 premières heures, les concentrations en  $H_2O_2$  résiduelle et vanadium soluble augmentent progressivement tandis que la concentration en uranium soluble diminue fortement. Entre 4 et 6 heures, une stabilisation des concentrations en vanadium en solution et  $H_2O_2$  résiduelle est observée.

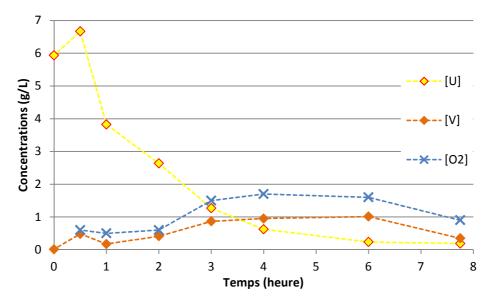


Figure 84 : Suivi de [U], [V] et  $[O_2]$  libres en fonction du temps pour  $U_2V_2O_{11}$ -Continu

Concernant l'eau oxygénée, son apport continu dans le milieu devrait provoquer une hausse de la concentration de 5,35 g/L toutes les heures pour atteindre 42,8 g/L si aucun mécanisme de consommation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'entrait en jeu dans le milieu. Le fait que l'on atteigne un maximum de concentration de l'eau oxygénée de 1,7 g/L montre une forte consommation de cette dernière.

Entre 6h et 8h, une baisse de la concentration du vanadium en solution est observée, correspondant à un palier de solubilité de l'uranium ( $[U]_{6h} = [U]_{8h} = 0.2 \text{ g/L}$ ). La baisse

concomitante de la concentration en peroxyde laisserait supposer une précipitation du vanadium avec les ions peroxo.

Le spectre IR de la poudre obtenue à l'issue de la réaction  $U_2V_2O_{11}$ -Continu est semblable à celui obtenu par la réaction  $U_2V_2O_{11}$ -Evolution (Figure 83 et Figure 85). Cependant, la différence d'intensité des bandes d'absorption caractéristiques du peroxyde d'uranium (~900 cm<sup>-1</sup>) dans la poudre  $U_2V_2O_{11}$ -Evolution tend à confirmer l'hypothèse de la redissolution partielle de la phase  $UO_4$ •4 $H_2O$  en fin de conversion lorsque la concentration en  $H_2O_2$  dans le milieu devient insuffisante pour contrebalancer les phénomènes de dissolution.

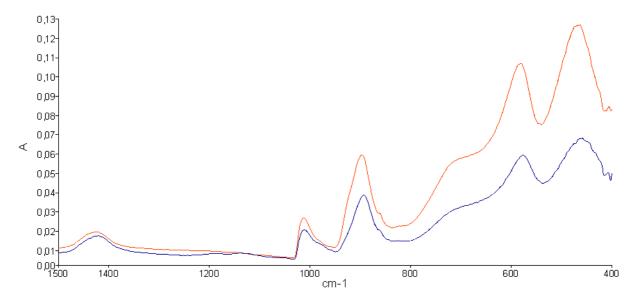


Figure 85 : Spectres IR des poudres U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Continu (rouge) et U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Evolution (bleu)

En conclusion, la faible présence d'eau oxygénée dans le milieu et la forte concentration en ions uranyles dans le milieu de la conversion favorisent la précipitation du peroxyde d'uranium pendant la première moitié de la réaction de conversion  $U_2V_2O_{11}$ -Continu. Lorsque la concentration en ions uranyles devient suffisamment faible, l'eau oxygénée permet la solubilisation du vanadium encore présent sous forme solide par complexation. Cependant, il semblerait qu'au-delà d'une certaine concentration en vanadium, celui-ci reprécipite sous une forme oxo-peroxo en fin de conversion.

#### III.E.3. U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Reprécipitation

Afin de caractériser le(s) composé(s) autre que la phase peroxyde d'uranium qui précipite lors de la conversion de  $U_2V_2O_{11}$ , une conversion a été réalisée à pH 2,5 via des ajouts

successifs d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette conversion est stoppée après le deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par le biais de la filtration du milieu réactionnel. Le surnageant est conservé et laissé à évoluer. Un précipité jaune est obtenu. Son analyse par diffraction RX montre que ce composé est amorphe. Son spectre IR est totalement différent de ceux précédemment obtenus (Figure 86, longueurs d'onde d'absorption et attribution - Tableau 35). Les bandes d'absorption de cette poudre montrent la présence de vanadium, peroxyde et ammonium et sans doute uranium bien que les bandes d'absorption des ions uranyles soient faibles comparées aux autres composés obtenus précédemment.

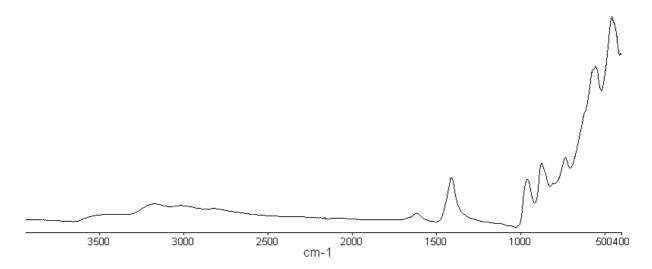


Figure 86 : Spectre IR de la poudre  $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation

 $Tableau\ 35: R\'esum\'e\ et\ attribution\ des\ bandes\ d'absorption\ IR\ des\ diff\'erentes\ conversions\ de\ U_2V_2O_{11}$ 

UVO	Evolution	Continu	Reprécip.	Attributions
459	461	469	459	δ (VO <sub>3</sub> )□
	544 (ép)	544	544 (ép)	$v_3 (V-O-V)^{\square} ; v_3 (V-O_p)^{ullet}$
			557	ν (U-O <sub>II</sub> ) <sup>0</sup>
580	577	583	574	$[\nu_3  (V_2 O_2) \; ; \delta  (V O_3)]^{\scriptscriptstyle \square}  ; \nu  (U \hbox{-} O_{II})^*$
			625 (ép)	(V-O-V)°
711	711	716		$(\mathrm{H_2O})^{\scriptscriptstyle \triangle}$
			735	$v (V - O - V)^{\square} ; v (V O_3)^* ; (H_2 O)^{\triangle} ; $ $v_1 (U O_2^{2+})^* ; U - O - V^{\blacksquare}$
			808	$[\nu(V_{10}O_{28});(V{O_4}^{3\text{-}})]^{\Box};\nu_1(U{O_2}^{2\text{+}})^{\circ*}$
824	824	824		v <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )*
862	862	862	857 (ép)	ν (O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) <sup>Δ</sup>
			876	$\nu (V_{10}O_{28})^{\square}$

UVO	Evolution	Continu	Reprécip.	Attributions
896	894	896		$v_3 (UO_2^{2^+})^{\circ}$
958			961	ν (V=O) <sup>Δ</sup>
	980 (ép)	980 (ép)		ν (V=O) <sup>• □</sup>
1017	1012	1012	1016	[ν (V=O) ; (VO <sub>3</sub> )] <sup>□</sup>
	1422	1422	1411	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )*

Pour approfondir la caractérisation, cette poudre est analysée par RMN  $^{51}$ V solide et comparée aux spectres RMN obtenus pour  $U_2V_2O_{11}$ -Continu,  $U_2V_2O_{11}$ , NaVO<sub>3</sub> et  $V_2O_5$  (Figure 87). La poudre obtenue par reprécipitation du surnageant possède, comme pour l'analyse IR, un spectre RMN  $^{51}$ V bien différent du produit obtenu par conversion normale de  $U_2V_2O_{11}$ .

Deux environnements bien distincts du vanadium sont identifiés dans le produit  $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation. Les pics situés à -610 ppm et -509 ppm correspondent à un environnement sous forme de pyramide à base carrée que l'on retrouve dans  $V_2O_5$  et  $\beta$ -NaVO3. L'épaulement situé à -576 ppm correspond plutôt à un environnement tétraédrique du vanadium semblable à celui de  $\alpha$ -NaVO3. Dans tous les cas, les déplacements chimiques observés correspondent davantage à la forme vanadium seul qu'au composé uranyle-vanadate correspondant ( $V_2O_5$  plutôt que  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $\alpha$ -NaVO3 plutôt que  $U_2V_2O_{11}$ ) confirmant la tendance observée en spectroscopie IR.

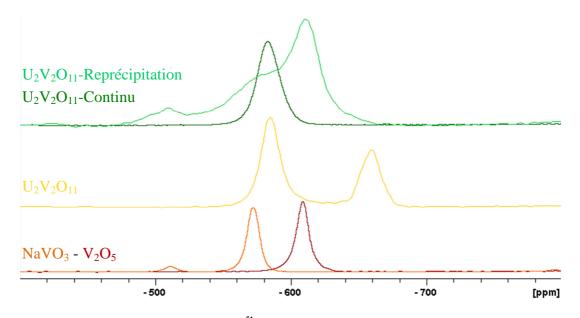


Figure 87 : RMN  $^{51}\mbox{V}$  comparative des conversions de  $\mbox{U}_{2}\mbox{V}_{2}\mbox{O}_{11}$ 

Afin de mieux cerner les mécanismes conduisant à la précipitation de cette forme lors de la filtration du surnageant, une conversion identique à  $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation est réalisée avec cette fois un suivi du déplacement chimique du vanadium dans le surnageant via la RMN  $^{51}V$  liquide.

#### III.E.4. U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Reprécipitation bis

Le suivi de l'évolution du spectre RMN  $^{51}$ V liquide du surnageant de la réaction  $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation bis est présenté Figure 88. Ce suivi est réalisé pendant 3h via des enregistrements successifs de temps d'acquisition de 5min environ. Les spectres représentent donc l'environnement du vanadium moyen sur ce temps d'acquisition.

Une diminution de l'intensité du pic ainsi que son déplacement vers des  $\delta_{iso}$  plus grands sont observés au fur et à mesure de l'avancée des enregistrements. Ceci veut donc dire que la concentration en vanadium diminue au cours du temps, mais qu'également son environnement et donc la composition de la solution évoluent. En début d'analyse, le vanadium à un  $\delta_{iso}$  de -709 ppm puis progressivement celui-ci se décale vers -703 ppm. Cette valeur de  $\delta_{iso}$  correspondrait d'après la partie II.B.2 et Fontenot *et al.*[FONT-2000] à la forme protonnée du complexe diperoxovanadate HVO(O<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>).

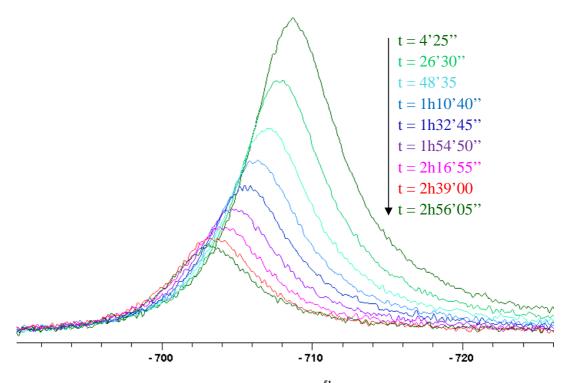


Figure 88 : Evolution du  $\delta_{iso}$  du vanadium soluble par RMN  $^{51}V$  liquide pour  $U_2V_2O_{11}$ -Reprécipitation bis

Le fait que le  $\delta_{iso}$  du vanadium se décale vers les valeurs plus positives indique que l'environnement du vanadium change. Le déplacement initial de 6 ppm du déplacement chimique du complexe  $HVO(O_2)(OH_2)$  indique la présence d'uranium dans le surnageant, de la même manière que la présence d'uranium dans les phases  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_2V_2O_{11}$  diminue le déplacement chimique du vanadium présent dans les environnements similaires à  $\alpha$ -NaVO3 et  $V_2O_5$ . D'autre part, le décalage observé au cours du temps montre que la concentration en uranium en solution présent dans le surnageant diminue en même temps que la concentration en vanadium. Il y a donc *a priori* présence d'uranium dans ce composé obtenu par reprécipitation en milieu peroxyde de  $U_2V_2O_{11}$ .

#### III.E.5. Conclusion de l'analyse de la réactivité de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

La réaction de  $U_2V_2O_{11}$  avec un milieu peroxyde conduit à de grands changements de composition de la phase solide, et la façon dont est amenée l'eau oxygénée pendant la conversion joue un rôle majeur dans la composition des produits formés.

En effet,  $U_2V_2O_{11}$  ne se dissout pas de façon congruente lorsqu'il est introduit dans une solution aqueuse de pH acide. En absence d'ions peroxo, seul l'uranium passe en solution à des concentrations pouvant atteindre plusieurs g/L, le vanadium restant insoluble. Cependant, la présence d'eau oxygénée dans le milieu permet de rétablir la dissolution congruente de  $U_2V_2O_{11}$  dans le milieu aqueux.

Ainsi, un ajout fractionné ou continu d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu de la conversion va permettre, de par la présence d'une grande quantité d'ions uranyles en solution, la précipitation de la phase peroxyde d'uranium. Lorsque la concentration en uranium dissout est suffisamment faible, les ions peroxo complexent le vanadium resté sous forme solide permettant ainsi sa solubilisation. Cependant, si la concentration en vanadium dissout est trop importante, elle peut conduire à des phénomènes de reprécipitation conduisant ainsi à la formation de phases oxo-peroxo de vanadium.

La précipitation de ces phases est accrue lorsque l'eau oxygéné est amenée d'un coup dans le milieu (conversion UVO) ou que la phase solide est soustraite du surnageant (U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>-Reprécipitation) empêchant ainsi un apport continu en uranium, favorisant la précipitation de la phase UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O. Dans ces deux conversions, les analyses IR font état de la présence en plus grande quantité (voir majoritairement) d'une ou plusieurs phases oxo-peroxo vanadate dans lesquelles le vanadium présente des environnements différents. Ces phases précipitent à

partir des complexes du vanadium avec l'eau oxygénée, les concentrations en vanadium et eau oxygénée en solution ayant des évolutions identiques.

#### III.F. Conclusion

Ces études ont permis de mettre en évidence l'importance de la maîtrise des paramètres expérimentaux sur la réactivité et la décontamination des différents composés uranyle-vanadates étudiés (U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et LH-Carnotite).

Le remplacement des ions sulfate par des ions phosphate en grande quantité lors de l'utilisation d'acide phosphorique a permis d'obtenir de très bons F.D. lors de la conversion de  $U_2V_2O_{11}$  et  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  mais cette décontamination s'effectue au détriment de la formation de la phase peroxyde d'uranium voulue. En faible quantité, les phénomènes de complexation des ions phosphate avec les uranyles ralentissent considérablement la cinétique de conversion sans améliorer le F.D.

L'augmentation de la concentration en eau oxygénée dans le milieu de la conversion permet une nette augmentation de la cinétique de conversion de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  qui est pourtant fortement réfractaire à la dissolution. Cependant, il ne semble pas souhaitable de travailler à très forte concentration en  $H_2O_2$  autant d'un point de vue économique que d'un point de vu des F.D. obtenus : au-delà de  $H_2O_2/U = 40$ , un palier de décontamination est observé malgré une cinétique plus rapide. Il semblerait donc qu'une cinétique rapide ne soit pas bénéfique pour une bonne décontamination en vanadium.

Le pH joue un rôle majeur dans la décontamination en vanadium. A plus haut pH, la mise en solution de cet élément est plus élevée qu'à pH plus acide, entrainant un gain de F.D. et ce même si la conversion n'est pas totale.

Enfin, à conditions expérimentales égales, l'environnement du vanadium dans le réactif solide uranyle-vanadate s'est avéré très important. Pour le réactif  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  qui est très stable, l'ajout d' $H_2O_2$  conduit à une solubilisation progressive du vanadium au fur et à mesure de la conversion, permettant ainsi une bonne décontamination. A l'inverse, le réactif  $U_2V_2O_{11}$  réagit vivement à l'ajout d'eau oxygénée dans le milieu. Cette forte réactivité conduit à la solubilisation massive du vanadium qui reprécipite ensuite sous des formes oxoperoxovanadates voire uranyle-vanadates telles que  $(NH_4)_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

Les principaux axes d'étude de la conversion du concentré minier Langer-Heinrich sont donc l'optimisation de la cinétique de conversion ainsi que le pH auquel elle se déroule.

# IV. <u>Etude de la conversion du concentré minier Langer-</u> Heinrich

#### IV.A. Réactivité de LH-650°C et LH-200°C

Les réactivités face à la réaction de conversion des deux réactifs LH-650°C et LH-200°C ont été testées sur 8h et 24h, pour des rapports molaires  $SO_4/U = 0,125$  et  $H_2O_2/U = 6$ , l'eau oxygénée étant amenée dans le milieu réactionnel par ajouts fractionnés toutes les heures. Les résultats de ces conversions sont donnés dans le Tableau 36.

Réactif	[V] finale ppm/U	fuites en U (mg/L)	F.D.	Analyse DRX
LH-650°C	510	1,2	3,7	$UO_4$ •4 $H_2O$ + $\epsilon$ ( $U_3O_8$ )
LH-650°C - 24h	570	9,4	3,3	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O
LH-200°C	790	32,6	2,4	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O

Tableau 36 : Résultats de l'étude de réactivité de LH-650°C et LH-200°C en réaction de conversion

La conversion de LH-650°C est incomplète après 8h de conversion tandis que celle de LH-200°C est complète quelques minutes après le deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui se traduit par une stabilisation du pH après le deuxième ajout (Figure 89).

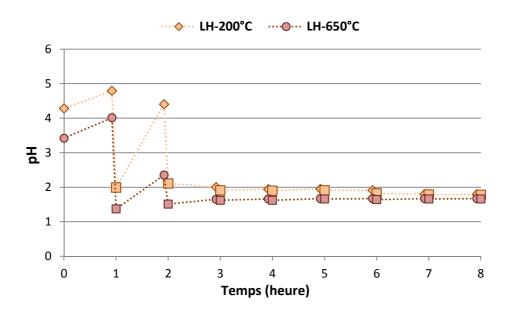


Figure 89 : Evolution du pH des réactions de conversion de LH-650°C et LH-200°C, avant  $(\diamondsuit, \bigcirc)$  et après  $(\Box)$  ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Cette stabilisation est également observée pour LH-650°C, mais la réactivité est beaucoup moins importante (variations de pH plus faibles) que pour LH-200°C. Ce deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspond au dépassement de la stœchiométrie de la réaction de conversion de l'oxyde d'uranium (UO<sub>3</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) en peroxyde d'uranium.

Dans le cas de la réaction de conversion de LH-200°C, la cinétique de dissolution étant très rapide, la reprécipitation de l'uranium sous forme de peroxyde s'effectue très massivement lors de l'ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la taille des grains de peroxyde obtenus est donc très petite (L  $\approx$  250 nm, e  $\approx$  50 nm) (Figure 90 (a)). Concernant la conversion de LH-650°C, la compétition entre dissolution et reprécipitation favorise la croissance des grains de peroxyde sur les grains d'oxyde, empêchant ces derniers de se convertir totalement (Figure 90 (b)). Cependant, la faible quantité d'ions uranyle dissous permet une bonne croissance des aiguilles de peroxydes (L  $\approx$  2  $\mu$ m, e  $\approx$  0,2  $\mu$ m).

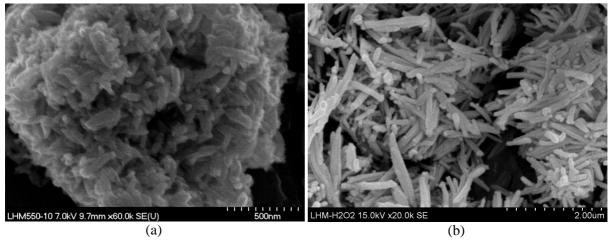


Figure 90 : Images MEB de la poudre issue de la conversion de LH-200°C (a) et LH-650°C (b)

Une conversion plus poussée a été réalisée pour valider ces mécanismes : une réaction sur 8h avec ajouts fractionnés d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été réalisée puis le milieu est laissé sous agitation pendant 16h. Un dernier ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est alors réalisé et la réaction est arrêtée. L'analyse DRX de la poudre obtenue montre une conversion totale de LH-650°C en UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O et l'analyse MEB ne montre que la présence d'aiguilles de peroxyde (Figure 91).

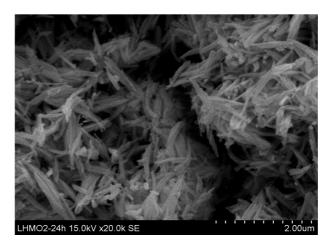


Figure 91 : Image MEB de la poudre obtenue après conversion de LH-650°C pendant 24h

Concernant la décontamination en vanadium, une cinétique rapide semble très défavorable à la mise en solution du vanadium, la décontamination de LH-200°C étant plus faible que celle de LH-650°C et LH-650°C-24h. Il semblerait également qu'un temps réactionnel plus long ne permette pas une mise en solution plus importante du vanadium contenu dans le réactif.

#### IV.B. Etude des conditions expérimentales de conversion de LH-200°C

La réactivité de LH-200°C étant visiblement beaucoup trop importante pour assurer une bonne décontamination, plusieurs changements des conditions expérimentales ont été réalisés afin d'optimiser la décontamination en vanadium. Le trioxyde d'uranium UO<sub>3</sub> obtenu à cette température de calcination est beaucoup plus soluble que U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Aussi, les principaux paramètres expérimentaux investigués sont les rapports SO<sub>4</sub>/U et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U.

#### IV.B.1. Modification du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U

Les conditions expérimentales et les résultats quantitatifs obtenus à l'issue des conversions réalisées pour l'étude de l'impact du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U sur la conversion de LH-200°C sont donnés Tableau 37 et les analyses par DRX Figure 92.

La conversion de LH-200°C, dans des conditions similaires à celles de LH-650°C (A et A'), conduit à une cinétique de conversion très rapide, un avancement total de la réaction étant observé quelques minutes après le second ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettant la stœchiométrie de cette réaction. Un ajout progressif d'eau oxygénée dans le milieu a donc été testé afin de mieux maîtriser la cinétique globale de conversion de LH-200°C en peroxyde d'uranium et donc potentiellement permettre une meilleure décontamination. Dans la conversion B, l'eau

oxygénée a été amenée au milieu tout d'abord sous la forme d'une solution diluée à 3% pendant les trois premières heures afin de ne pas dépasser la stœchiométrie de la réaction de conversion et donc de potentiellement permettre au vanadium de passer en solution. Dans la deuxième moitié de la conversion, l'eau oxygénée a été amenée via une solution concentrée à 30% afin de permettre la conversion totale de l'uranium en peroxyde d'uranium.

Tableau 37: Conditions expérimentales et résultats de l'influence du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U sur la conversion de LH-200°C

Exp.	SO <sub>4</sub> /U	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /U tot	Remarques	[V] ppm/U	F.D.	Fuites U
A	0,125	6	Ajouts H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> fractionnés sur 8h	1 130	1,7	36,3 mg/L
A'	0,125	6	Ajouts H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> fractionnés sur 8h	790	2,4	32,6 mg/L
В	0,125	3,2	Ajouts $H_2O_2$ fractionnés : $H_2O_2 - 3\%$ sur $3h \rightarrow H_2O_2/U = 0,3$ Puis ajouts $H_2O_2$ fractionnés $H_2O_2 - 30\%$ sur $5h \rightarrow H_2O_2/U = 3,2$	1 430	1,3	10 mg/L

La modification de ce paramètre permet la conversion totale de LH-200°C en peroxyde d'uranium (Figure 92). L'avancement total de la réaction B s'effectue lors du deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% soit après 5h de réaction, donc 3h de plus que pour les conversions A et A', totales au deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après 2h de conversion. Cependant, l'ajout plus lent d'eau oxygénée ne permet pas une meilleure décontamination du LH-200°C, le facteur de décontamination obtenu étant très proche de ceux obtenus pour des ajouts fractionnés normaux (Tableau 37).

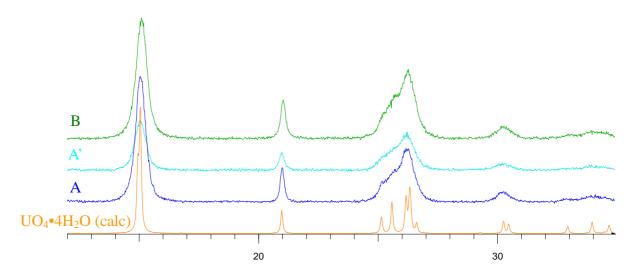


Figure 92 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues à l'issue des conversions A, A' et B

La cinétique de conversion en peroxyde d'uranium étant principalement dictée par la cinétique de dissolution du composé uranifère, l'optimisation de la conversion du LH-200°C s'est donc portée sur l'apport en acide sulfurique qui permet la mise en solution de l'uranium.

#### IV.B.2. Modification du rapport SO<sub>4</sub>/U

Les conditions expérimentales et les résultats quantitatifs obtenus à l'issue des conversions réalisées pour l'étude de l'impact du rapport SO<sub>4</sub>/U sur la conversion de LH-200°C sont donnés Tableau 38 et les analyses DRX Figure 93

Tableau 38 : Conditions expérimentales et résultats de l'influence du rapport SO<sub>4</sub>/U sur la conversion de LH-200°C

Exp.	SO <sub>4</sub> /U	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /U tot	Remarques	[V] ppm/U	F.D.	Fuites U
C	0	2	Ajout H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en continu sur 8h	140	13,9	110 mg/L
D	0,01	2	Ajout H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en continu sur 8h	110	17,7	3 mg/L
E	0,05	2	Ajout H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en continu sur 8h	360	5,2	41 mg/L

D'un point de vue quantitatif, la présence d'ions sulfate à un rapport  $SO_4/U > 0.01$  semble néfaste pour la décontamination en vanadium, le facteur de décontamination était trois fois moins bon au rapport  $SO_4/U = 0.05$  qu'au rapport 0.01. Cependant, en très faible quantité, la présence d'ions sulfate permet visiblement un léger gain de décontamination mais surtout une baisse significative des fuites en uranium.

D'un point de vue qualitatif, la modification du rapport  $SO_4/U$  entraîne un ralentissement de la cinétique de conversion. En effet, pour le rapport  $SO_4/U = 0,05$  la réaction de conversion est terminée au quatrième ajout d' $H_2O_2$  (3h de temps réactionnel) tandis que pour les rapports 0 et 0,1, la conversion n'est totale respectivement qu'après 7h et 6h de réaction. L'analyse par DRX des poudres obtenues montre une baisse de la cristallinité avec l'augmentation du rapport  $SO_4/U$  (Figure 93).

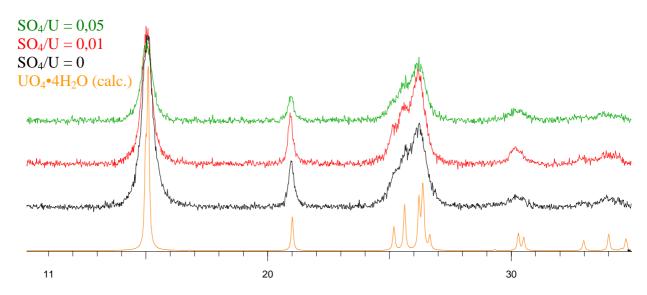


Figure 93: Analyse DRX des poudres obtenues pour les conversions C, D et E

Le suivi du pH pendant les expériences C, D et E (Figure 94 (a)) permet de mettre en évidence la différence de réactivité du LH-200°C en fonction du rapport SO<sub>4</sub>/U. En l'absence de sulfate (C), une augmentation légère du pH est observée pendant la première heure et celui-ci se stabilise vers 6,3 assez vite. A l'inverse, pour le rapport SO<sub>4</sub>/U de 0,05 (E), une baisse progressive du pH est observée pendant les 5 premières heures, suivie d'une stabilisation du pH vers 3. Pour un rapport SO<sub>4</sub>/U intermédiaire (D), une baisse du pH similaire à E est d'abord observée pendant la première heure. Le pH repart ensuite à la hausse pour atteindre après 5h de réaction une valeur stabilisée similaire à celle de la conversion sans sulfate.

La baisse de pH observée pour la conversion E peut être mise en parallèle avec celle observée lors de la conversion A' où le rapport SO<sub>4</sub>/U est de 0,125 (Figure 94 (b)). Pendant cette conversion, une forte baisse du pH est observée après les deux premiers ajouts, signe d'une forte précipitation des uranyles sous forme UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O. La réaugmentation du pH observée entre les deux premiers ajouts correspond à une consommation d'acide liée à la mise en solution du reste d'UO<sub>3</sub> non encore converti. La totalité de l'avancement de la réaction est atteinte après le deuxième ajout (stœchiométrie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U alors dépassée) et le pH se stabilise vers pH 2 ce qui veut dire qu'il n'y a plus de réaction de dissolution en jeu dans le milieu réactionnel et donc que tout l'UO<sub>3</sub> a été converti.

Dans les conversions C, D et E, l'eau oxygénée est amenée en continu dans le milieu réactionnel ce qui empêche les grands sauts de pH observés pour A'.

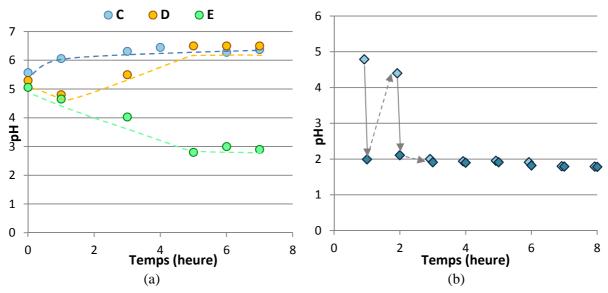


Figure 94: Suivi du pH des conversions C,D et E (a) et conversion A' (b)

La baisse progressive du pH et sa stabilisation à pH 3 pour la conversion E (Figure 94 (a)) signifie que la quantité de sulfates initialement présents dans le milieu est suffisante pour qu'il y ait précipitation continue du peroxyde d'uranium au fur et à mesure de l'addition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Au contraire, en l'absence de sulfate, la dissolution de UO<sub>3</sub> est la réaction qui contrôle la cinétique de conversion : tout l'acide produit lors de la précipitation des uranyles en UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O est immédiatement consommé pour la dissolution de UO<sub>3</sub>. Enfin, pour le rapport SO<sub>4</sub>/U de 0,01, la quantité de sulfates présents permet initialement une présence d'ions uranyles suffisamment importante pour que la quantité d'ions uranyles précipités sous forme de peroxyde soit supérieure à la quantité d'ions uranyles passés en solution par dissolution de UO<sub>3</sub>. Cependant, la cinétique de précipitation étant bien plus rapide que celle de dissolution, un inversement de cette tendance est observé entre la première et la troisième heure, la conversion se retrouve donc par la suite régie par la dissolution de UO<sub>3</sub> comme pour la conversion réalisée sans sulfate.

En conclusion, la conversion de LH-200°C en peroxyde d'uranium ne nécessite pas la présence d'ions sulfate pour être totale en un temps réactionnel de 8h. Cependant, il semble que la présence de sulfates en faible quantité permette de diminuer significativement les fuites en uranium et donc d'augmenter la décontamination du peroxyde d'uranium. L'optimisation de la conversion de ce composé passe par l'obtention d'une cinétique de conversion guidée principalement par la dissolution progressive du LH-200°C et non par une cinétique guidée

par la précipitation du peroxyde d'uranium à partir d'ions uranyles présents en grande quantité dans le milieu aux premiers ajouts d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## IV.C. Influence du pH

Comme vu lors de la partie III.D, le pH auquel se déroule la conversion joue un rôle important sur la cinétique de la réaction ainsi que sur la décontamination en vanadium. L'étude réalisée sur le simulât LH-Carnotite, a montré qu'un pH moins acide favorisait la mise en solution du vanadium, et ce même si l'avancement de la réaction de conversion est nettement moindre. L'influence du pH a été étudiée sur LH-650°C et le pH optimisé a ensuite été testé sur LH-200°C pour étudier l'influence de la réactivité de la phase solide sur la décontamination en conditions de pH optimum.

# IV.C.1. Influence du pH sur la conversion du LH-650°C IV.C.1.i. Conversion à pH fixe

L'étude de l'influence du pH sur la décontamination a été réalisée sur le LH-650°C pour des pH allant de 0,5 à 2,5 maintenus manuellement au cours de la conversion via des ajouts de solutions diluées d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque. L'eau oxygénée est ajoutée de manière fractionnée toutes les heures pendant 8h pour un rapport molaire total H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U = 6. Conformément aux conversions menées par le HRP, le pH a été remonté à environ 3 dans la dernière demi-heure réactionnelle afin de se situer dans la zone d'insolubilité du peroxyde d'uranium et donc précipiter l'uranium dissout potentiellement très présent pour des pH acides. Les conditions expérimentales et les résultats quantitatifs sont présentés Tableau 39 et Figure 96 et les DRX des poudres obtenues Figure 95.

Tableau 39 : Conditions expérimentales et résultats des conversions de LH-650°C en fonction du pH réactionnel

pH Temps réactionnel Réactionn		[V] ppm/U	Fuites en U	F.D.	Temps pour conversion totale
pH variable	8h30*	510	1,2 mg/L	3,7	-
рН 0,5	8h30	700	< 0,1 mg/L	2,7	4h
рН 0,7	8h30	700	< 0,1 mg/L	2,7	5h-5h30
рН 1	8h30	700	0,9 mg/L	2,7	5h-5h30
рН 1,5	23h30	370	< 0,1 mg/L	5,1	8h-23h30

pH réactionnel	Temps Réactionnel	[V] ppm/U	Fuites en U	F.D.	Temps pour conversion totale
pH 2	32h*	200	< 0,1 mg/L	9,5	-
рН 2,5	32h*	130	< 0,1 mg/L	14,5	-

pH variable = conversion présentée partie IV.A

Le temps réactionnel est initialement de 8h30, cependant, plus le pH augmente et plus le temps nécessaire pour atteindre l'avancement total de la conversion est long (Tableau 39).

Ainsi, pour pH 1,5, l'avancement total est atteint après un temps réactionnel compris entre 8h et 23h30), et pour des pH  $\geq$  2, la conversion reste partielle même après 32h de conversion, temps après lequel la réaction a été stoppée. La phase  $U_3O_8$  résiduelle est identifiable sur les DRX (Figure 95) à partir de pH 2, l'intensité de ses pics augmente avec le pH.

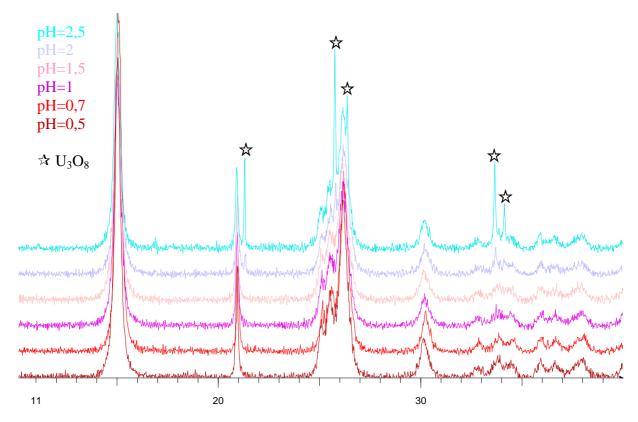


Figure 95 : Evolution des diffractogrammes DRX des poudres obtenues par conversion de LH- $650^{\circ}$ C en fonction du pH du milieu réactionnel

Cependant, comme pour la conversion du simulât LH-Carnotite, l'avancement de la réaction de conversion ne semble pas jouer un rôle important dans la décontamination en vanadium (Figure 96 et Tableau 39). Le meilleur F.D. est obtenu pour pH 2,5 avec une

<sup>\*</sup> Conversion non totale à la fin du temps réactionnel

concentration résiduelle en vanadium dans le produit d'environ 130 ppm/U ([V]<sub>LH-650°C</sub> = 1 870 ppm/U). Lorsque la mise en solution du vanadium (Figure 96 (a)) et la concentration résiduelle en vanadium dans le produit de conversion (Figure 96 (b)) sont corrélées avec le pH du milieu réactionnel, une valeur seuil de pH entre 1 et 1,5 se révèle. En dessous de ce seuil, une décontamination faible est observée (F.D  $\approx$  2,7) tandis qu'au-dessus de ce pH seuil, la décontamination augmente de manière inversement proportionnelle au pH du milieu réactionnel.

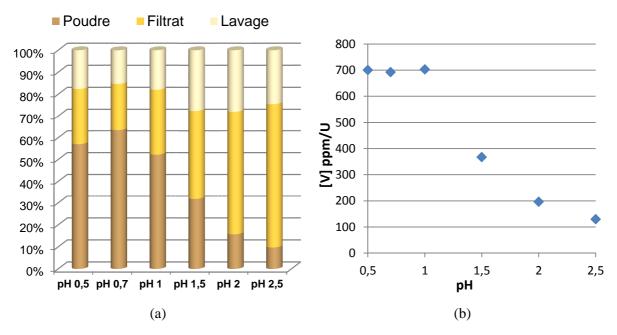


Figure 96: Répartition du vanadium entre la poudre et les phases aqueuses (a) et évolution de la concentration résiduelle en vanadium dans le peroxyde d'uranium (b) en fonction du pH de conversion

Lors des expériences préliminaires sur la solubilité et la caractérisation des espèces en solution en fonction du pH et de la présence d'eau oxygénée (partie II.A et II.B), il avait été remarqué i) la présence d'un pH seuil aux alentours de 1,25 lié à la reprécipitation de la phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O et ii) le changement des espèces majoritaires en solution : VO<sub>2</sub><sup>+</sup> et VO(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> pour des pH inférieurs à 1,25 et VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> pour les pH supérieurs. Les mécanismes de mise en solution du vanadium sont donc différents en fonction du pH et la solubilité du vanadium dans le milieu de la conversion de LH-650°C est plus importante pour des pH moins acides. Ceci est vérifié par un suivi de la concentration en vanadium soluble pour des pH réactionnels de 1 (Figure 97 (a)) et 2,5 (Figure 97 (b)).

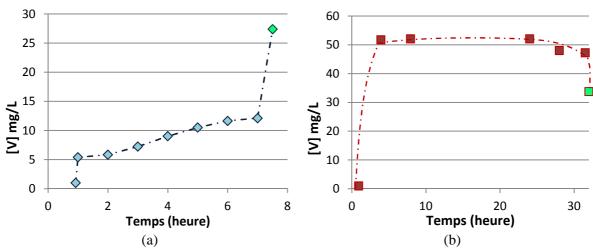


Figure 97 : Suivi de la concentration en vanadium dissout lors des conversions de LH-650°C à pH 1 (a) et pH 2,5 (b) - et après remontée du pH à 3 (vert)

La concentration en vanadium dissout pour la conversion à pH 1 (Figure 97 (a)) augmente très lentement au fur et à mesure des ajouts de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu pour atteindre les 10 mg/L au temps réactionnel de 7h. L'augmentation du pH de 1 à 3 (point vert) est accompagnée d'une forte augmentation de la concentration en vanadium dissout qui atteint 27 mg/L. A l'inverse, la conversion se déroulant à pH 2,5 (Figure 97 (b)) voit le vanadium passer très rapidement en solution pour atteindre une concentration stable de 53 mg/L après 4h de conversion. La poursuite au-delà de 8h de temps réactionnel confirme la stabilisation de cette concentration à environ 50 mg/L. Cependant, à l'inverse de la conversion à pH 1, l'augmentation du pH de 2,5 à 3 (point vert) est cette fois accompagnée d'une diminution de la concentration en vanadium qui passe de 47 mg/L à 34 mg/L. Malgré tout, la réaction à pH 2,5 ne permet pas une mise en solution totale du vanadium puisqu'environ 8% du vanadium présent initialement dans le LH-650°C reste dans le produit issu de la conversion.

Pour vérifier que cette concentration résiduelle n'est pas issue de la non conversion totale du LH-650°C, une conversion à pH variable à été réalisée.

#### IV.C.1.ii. Conversion à pH variable

Le milieu a été stabilisé à pH 2,5 pendant une heure avant le premier ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Après le deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le pH du milieu réactionnel a été abaissé à 1 afin de favoriser la mise en dissolution du concentré minier et donc la conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium. Lorsque cette conversion s'est avérée totale, soit après 5h de conversion, le pH du milieu a été augmenté jusqu'à 2,5 et maintenu à cette valeur jusqu'à la fin des 8h de temps réactionnel (Figure 98).

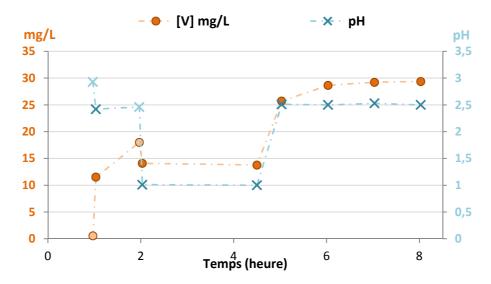


Figure 98 : Suivi du pH (bleu pâle av. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - foncé ap. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et de la concentration en vanadium dissout (orange pâle av. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - foncé ap. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en fonction du temps réactionnel

Le suivi de la concentration en vanadium en fonction du temps réactionnel et des variations du pH du milieu montre un lien direct entre la solubilité du vanadium et le pH. Le premier ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet la mise en solution du vanadium dont la concentration passe de 1 mg/L à 12 puis 18 mg/L pendant l'heure suivante. Au deuxième ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le pH est abaissé à 1 et la solubilité du vanadium est diminuée à 14 mg/L, valeur correspondant à la concentration maximale observée après 7h de conversion à pH 1 (Figure 97 (a)). La poursuite de la conversion à ce pH ne permet pas une augmentation de la mise en solution du vanadium. A la cinquième heure de conversion, le pH est ramené à 2,5 après ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et, à nouveau, une mise en solution du vanadium est observée. La concentration en vanadium soluble augmente légèrement pendant l'heure suivante mais se stabilise à environ 30 mg/L à partir de la sixième heure et ce jusqu'à la fin de la réaction.

La baisse de pH a donc stoppé net la mise en solution du vanadium et sa réaugmentation en fin de conversion n'a pas permis de retrouver une solubilité égale à celle observée lorsque la conversion se déroule entièrement à pH 2,5 (Figure 97 (b)). Il semble donc que le vanadium, non dissout et celui reprécipité lors de la baisse du pH, se retrouve prisonnier du peroxyde d'uranium qui est insoluble à pH 2,5 bloquant ainsi sa remise en solution.

#### IV.C.1.iii. Influence de la cinétique de conversion

Lors des travaux de thèse de R. Thomas [THOM-2011], il a été remarqué qu'une augmentation de la température permettait une augmentation significative de la cinétique de conversion. La conversion de LH-650°C à pH 2,5 a donc été réalisée à 45°C dans des conditions similaires à celle de l'étude à pH fixe (IV.C.1.i). Les conditions expérimentales et

les résultats des conversions à 25 et 45°C sont présentés Tableau 40. Un suivi de la concentration en vanadium dissout a été réalisé sur un temps réactionnel de 8h via des prélèvements du milieu réactionnel (Figure 99).

Tableau 40 : Conditions expérimentales et résultats des conversions de LH-650°C en fonction de la température

Température	pH conversion	Temps	[V] ppm/U	F.D.	Fuites U	Analyse DRX
25°C	2,5	32h *	130	14,5	< 0,1 ppm	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8$
25°C	2,5	24h *	190	10,0	0,6 ppm	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8$
45°C	2,5	28h	400	4,6	0,3 ppm	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O
45°C	2,5	8h *	410	4,5	1,0 ppm	$UO_4$ •4 $H_2O + U_3O_8$

<sup>\* :</sup> conversion partielle en fin de temps réactionnel

L'augmentation de la température du milieu réactionnel permet effectivement une augmentation de la cinétique de conversion, un avancement total étant obtenu après 28h de conversion à 45°C alors qu'à 25°C un avancement partiel était obtenu après 32h de temps réactionnel. Cependant, l'augmentation de la cinétique ne semble pas favorable à la décontamination en vanadium. Les F.D. obtenus à 45°C sont moins bons qu'à 25°C (Tableau 40). L'avancement de la réaction de conversion n'est donc pas un facteur essentiel à l'obtention d'une bonne décontamination du LH-650°C.

Le suivi de la concentration en vanadium dissout (Figure 99) confirme cette tendance. Pour la conversion menée à 45°C, une concentration en vanadium d'environ 47 mg/L est mesurée alors qu'elle est d'environ 53 mg/L à 25°C.

Comme pour l'expérience réalisée à pH variable (IV.C.1.ii), l'augmentation de la cinétique de conversion semble empêcher la mise en solution du vanadium, vraisemblablement par une reprécipitation du peroxyde d'uranium sur la phase solide contenant encore le vanadium.

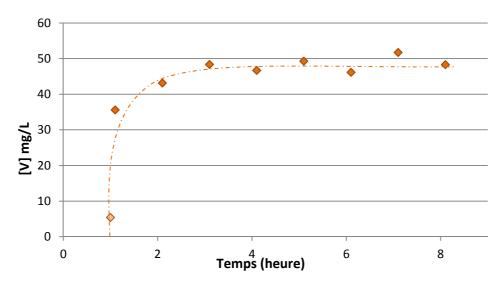


Figure 99 : Suivi de concentration en vanadium soluble pendant la conversion de LH-650°C à 45°C

En conclusion de cette étude, la mise en solution du vanadium lors de la conversion du concentré minier LH-650°C dépend du pH et de la cinétique de la réaction de conversion. Ainsi, à 25°C, une bien meilleure décontamination est observée à pH 2,5 qu'à des pH plus acides malgré une baisse significative de l'avancement de la conversion. De plus, un pH plus élevé que 2,5 ne semble pas être conseillé, la solubilité du vanadium diminuant lors de l'augmentation du pH de 2,5 à 3 (Figure 97 (b)). Concernant l'impact de la cinétique de conversion, il été vu qu'une augmentation de la cinétique via une baisse de pH au milieu du temps réactionnel ou une augmentation de la température du milieu réactionnel, ne permettait pas d'atteindre les valeurs des facteurs de décontamination obtenus à pH 2,5 à 25°C.

Un temps de contact long entre le LH-650°C et le milieu réactionnel contenant des ions peroxyde ainsi qu'un pH de 2,5 semblent être de bonnes conditions expérimentales pour favoriser la décontamination en vanadium de ce composé. Toutefois, même avec ces conditions optimisées, il reste encore une fraction non négligeable (~10%) du vanadium total qui reste insoluble pendant la conversion et est donc présent dans le mixte oxyde-peroxyde d'uranium obtenu.

# IV.C.2. Conversion de LH-200°C à pH 2,5

Afin de tester les conditions précédemment établies avec une cinétique de conversion plus rapide, la conversion de LH-200°C a été réalisée à pH 2,5 pour des rapports SO<sub>4</sub>/U de 0,125 et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U de 6, l'eau oxygénée étant introduite dans le milieu de manière fractionnée sur 8h.

2h

4,0

Les résultats de cette conversion sont présentés et comparés à LH-650°C dans le Tableau 41. Le suivi de la concentration en vanadium dissout a été réalisé au cours de la conversion par prélèvements et est présenté Figure 100.

Réactif	Temps Réactionnel	[V] ppm/U	Fuites en U	F.D.	Temps pour conversion totale
LH-650°C	32h*	130	< 0,1 mg/L	14,5	-

0.4 mg/L

470

8h

LH-200°C

Tableau 41: Conditions expérimentales et résultats quantitatifs des conversions de LH-650°C et LH-200°C à pH 2,5

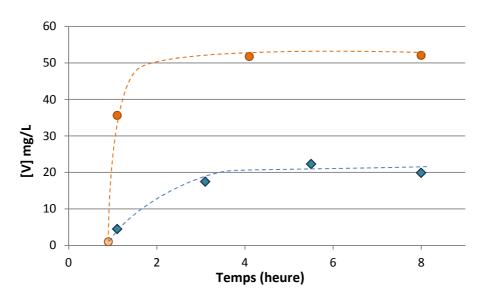


Figure 100 : Suivi de la concentration en vanadium dissout pendant les conversions de LH-650 $^{\circ}$ C (orange) et LH-200 $^{\circ}$ C (bleu) à pH 2,5

Une moins bonne décontamination est observée pour la conversion de LH-200°C mais, cependant, la régulation du pH à 2,5 permet un meilleur résultat vis-à-vis de la décontamination en vanadium que lorsque que le pH n'est pas régulé (conversion A et A', partie IV.B.1). Le suivi de la concentration en vanadium dissout (Figure 100) confirme ce résultat, la concentration maximale observée pour la conversion de LH-200°C étant entre 2 et 3 fois moins importante que pour LH-650°C.

En conclusion, le pH joue un rôle important dans la décontamination en vanadium du concentré minier Langer-Heinrich. Dans des conditions trop acides, la cinétique de conversion

est certes améliorée mais le vanadium se solubilise beaucoup moins qu'à des pH moins acides. Pour optimiser la décontamination, il faut donc veiller à ce que le pH du milieu réactionnel soit stabilisé aux alentours de 2,5 ce qui permet une mise en solution rapide du vanadium lors de l'ajout de l'eau oxygénée. Il ne semble pas qu'un temps réactionnel long soit nécessaire pour la décontamination puisque la concentration en vanadium dissout est stable après 3h de réaction. Cependant, à pH 2,5 la cinétique de conversion est fortement ralentie et nécessite donc un temps réactionnel très long pour obtenir un avancement de la réaction de conversion conséquent.

# IV.D. Conversion en conditions « industrielles »

Les études précédentes ont été réalisées à des concentrations en uranium de l'ordre de 50 g/L. Cependant, à l'échelle industrielle, en entrée de procédé, l'uranium est à une concentration de 300 g/L. La conversion de LH-200°C a donc été réalisée pour une concentration en uranium de 300 g/L et des rapports  $H_2O_2/U = 2$  et  $SO_4/U = 0$  et 0,01. L'eau oxygénée est amenée en continu dans le milieu réactionnel pendant 8h, puisle milieu est filtré et lavé sur büchner. Les résultats sont donnés Tableau 42.

1 ableau 42 : Conditions experimentales et resultats des conversions de LH-20	$0^{\circ}$ C a [U] = 300 g/L

SO <sub>4</sub> /U	[U] tot	pH <sub>réacteur</sub>	[V] ppm/U	F.D.	Fuites U	[V] filtrat
0	300	5,5	200	7,5	24,6 mg/L	369,2 mg/L
0	50	6,5	140	13,9	110 mg/L	61,7 mg/L
0,01	300	5,3	170	8,7	9,3 mg/L	268,1 mg/L
0,01	50	6,3	100	17,7	3 mg/L	73,4 mg/L

L'augmentation à 300 g/L de la concentration en uranium diminue les F.D. par rapport à ceux obtenus à 50 g/L. Cependant, la tendance concernant la présence ou non de sulfates est conservée, de meilleurs F.D. étant obtenus en présence de sulfates.

Les concentrations en vanadium soluble pour les deux réactions effectuées à 300 g/L sont d'environ 360 mg/L. Ceci implique que retrouver environ 10% du vanadium dans la phase solide à l'issue de la réaction de conversion ne provient pas d'un mécanisme de reprécipitation du vanadium pendant la conversion mais bel et bien de la présence d'une ou plusieurs phases vanadifères qui seraient réfractaires à la dissolution.

# IV.E. Etude de la conversion en continu

A l'échelle industrielle, les réactions chimiques sont réalisées de manière continue, c'est-àdire que le réacteur est en permanence alimenté en réactif et soutiré en produit. Ce mode de fonctionnement diffère grandement des études réalisées précédemment car, en mode continu, le milieu réactionnel possède un régime dit stationnaire - les différents paramètres et concentrations des espèces présentes sont constants - tandis qu'en mode batch ces paramètres évoluent tout au long du temps réactionnel. Afin de quantifier l'influence du mode continu sur la conversion, un montage de conversion en continu a été dimensionné et construit afin de respecter les conditions de travail en laboratoire. Son impact sur la réaction de conversion a ensuite été testé sur des oxydes d'uranium purs U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Prolabo) et UO<sub>3</sub> (calcination du peroxyde obtenu par conversion de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Enfin, des conversions en continu sur le concentré minier Langer-Heinrich ont été réalisées pour étudier l'impact de ce mode de conversion sur la décontamination en vanadium.

# IV.E.1. Description du montage

Le montage en continu est représenté Figure 101. Il est constitué d'un bécher d'alimentation (A) contenant le réactif uranifère ( $U_3O_8$  -  $UO_3$ ) à convertir en suspension dans de l'eau en présence ou non d'acide sulfurique. Cette solution d'alimentation est amenée dans le réacteur double paroi thermostaté à  $25^{\circ}$ C (R) à un débit de 1 mL/5 min via une pompe péristaltique (P) et des tuyaux en Tygon® de diamètre interne  $\emptyset$  = 0,9 mm. L'eau oxygénée est parallèlement introduite dans le milieu via une burette automatique. Le soutirage s'effectue à un débit équivalent à celui de l'alimentation via la même pompe péristaltique et un autre jeu de tuyaux de même nature jusqu'au bécher de soutirage (S) dans lequel est récupéré et décanté le peroxyde d'uranium.

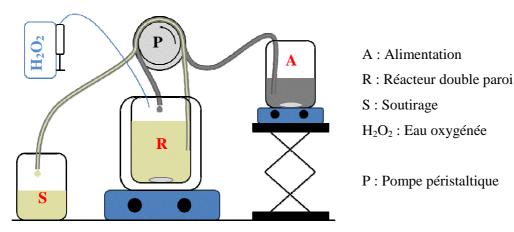


Figure 101 : Schéma du montage de conversion en mode continu

Les réactions de conversion se déroulent sur trois jours :

- J1 : mise en route du réacteur,
- J2 : conversion en continu,
- J3 : filtration, lavage et séchage des poudres.

La mise en route du réacteur s'effectue en une journée, avec un remplissage sur 8h du réacteur et un apport continu d'eau oxygénée sur le même temps. Le réacteur est laissé sous agitation pendant la nuit. Au deuxième jour, la conversion continue commence avec des débits d'alimentation et de soutirage identiques et un apport en continu d'eau oxygénée pendant 8h. Le soutirage est laissé au repos pendant une nuit puis filtré et lavé sur büchner. Le réacteur est laissé sous agitation pendant la nuit puis filtré et lavé sur büchner.

#### IV.E.2. Etude sur U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et UO<sub>3</sub>

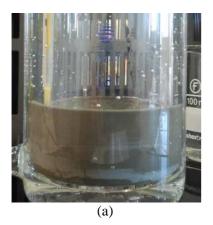
# IV.E.2.i. Conversion en mode continu de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

La conversion menée sur  $U_3O_8$  a été réalisée dans les conditions expérimentales décrites dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Conditions ex	périmentales de la conversi	on en mode continu de U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
rubicuu ie i conditions es	perimentales de la conversi	on en mode commu de e 303

	Paramètres Alimentation	Paramètres Réacteur	Soutirage	Fuites U
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - J1	[U] = 45  g/L $SO_4/U = 0.125$ pH = 1.83	pH = 1,4	-	8,5 mg/L
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - J2		$pH_{red.} = 1,5$ $pH_{conv.} = 1,4$	Très bonne décantation	4,6 mg/L

L'évolution du milieu réactionnel peut être suivie visuellement via les changements de couleurs observés pendant la conversion (Figure 102). Pendant le remplissage du réacteur, le milieu est de couleur grise (a), signe de la présence simultanée d'oxyde d'uranium  $U_3O_8$  (noir) et de peroxyde d'uranium  $UO_4$ •4 $H_2O$  (jaune pâle). Ceci est vérifié par baisse du pH entre l'alimentation et le réacteur, signe qu'il y a précipitation de peroxyde et donc libération de protons dans le réacteur. Après une nuit sous agitation, le milieu réactionnel est totalement converti en peroxyde d'uranium (b). Lors de la reprise de la conversion, un changement de couleur est observé, le milieu redevenant gris à cause de la présence d' $U_3O_8$  non encore converti (c).





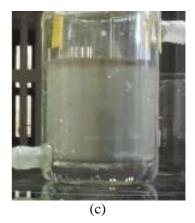


Figure 102 : Evolution du milieu réactionnel : J1 (a), J2 avant reprise (b), J2 après reprise de la conversion (c)

Le soutirage obtenu pendant J2 se présente sous la forme d'un précipité gris pâle qui décante bien. Laissé au repos entre J2 et J3, le précipité vire au jaune pâle ce qui indique une poursuite de la conversion de l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> restant en UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O dans le bécher de soutirage.

Les analyses DRX des poudres obtenues (Figure 106) montrent une conversion totale de  $U_3O_8$  en  $UO_4$ •4 $H_2O$  à l'issue du temps réactionnel, les images MEB montrent une bonne croissance des aiguilles de peroxyde (Figure 103) ( $L\approx 6~\mu m$ ,  $e\approx 0,2~\mu m$ ) qu'il soit en provenance du soutirage (croissance et fin de conversion sans agitation) ou du réacteur (croissance et fin de conversion sous agitation), permettant une filtration aisée des milieux ( $t\approx 5~min$ ).

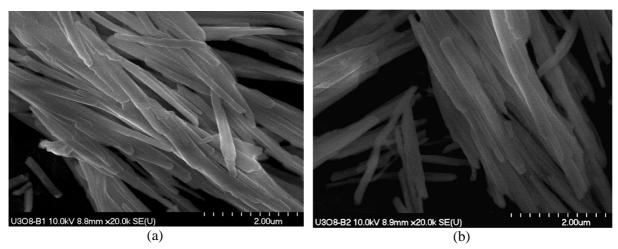


Figure 103 : Images MEB des poudres obtenues après conversion en mode continu  $deU_3O_8$  : Soutirage (a) et Réacteur J3 (b)

Le peroxyde obtenu a ensuite été calciné à 200°C pendant 24h afin d'obtenir UO<sub>3</sub> amorphe afin de pouvoir étudier l'impact de la conversion en continu sur ce composé beaucoup plus réactif. UO<sub>3</sub> conserve la forme d'aiguilles du peroxyde (Figure 104), conformément aux observations faites dans les travaux de R. Thomas [THOM-2011].

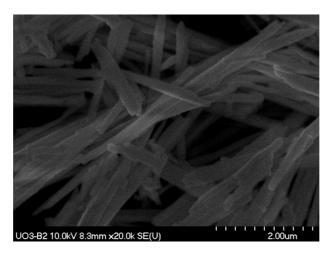


Figure 104 : Image MEB de  $UO_3$  issu de la calcination de  $UO_4$ -4 $H_2O$  obtenu par conversion continue de  $U_3O_8$ 

# IV.E.2.ii. Conversion en mode continu de UO3

La conversion de UO<sub>3</sub> a été réalisée dans les conditions expérimentales décrites dans le Tableau 44. Lors de la mise en solution de UO<sub>3</sub> dans une solution contenant des ions sulfates, un changement progressif de couleur de l'alimentation a lieu. La poudre initialement orange brique devient progressivement jaune vif, signe d'une hydratation de UO<sub>3</sub>, ce phénomène est accompagné d'une forte dissolution de UO<sub>3</sub> (augmentation du pH à 4 et coloration jaune du surnageant).

Tableau 44 : Conditions expérimentales de la conversion en mode continu de  $UO_3$ 

	Paramètres Alimentation	Paramètres Réacteur	Soutirage	Fuites U
UO <sub>3</sub> - J1	[U] = 40  g/L	pH = 1,4	-	3,1 mg/L
UO <sub>3</sub> - J2	$SO_4/U = 0.125$ pH = 4,3	$pH_{red.} = 1,4$ $pH_{conv.} = 1,4$	Particules fines en suspension	4,4 mg/L

Contrairement à la conversion de  $U_3O_8$ , la conversion totale de l'uranium en peroxyde est observée dès le début de l'introduction de la solution d'alimentation dans le milieu réactionnel contenant des ions peroxyde. Ceci est vérifié par le maintien du pH à 1,4 pendant la nuit entre J1 et J2 puis à la reprise de la conversion. Le milieu réactionnel reste donc jaune pâle du début à la fin de la réaction de conversion. Le soutirage est lui bien différent de celui de la conversion de  $U_3O_8$ . Il se présente sous la forme d'une suspension de très fines particules ( $L \approx 0,2~\mu m$ ,  $e \approx 0,1~\mu m$ ) jaunes pâles et dont la décantation est quasi-inexistante (Figure 105), ce qui conduit à des temps de filtration très élevés (t > 30 min).

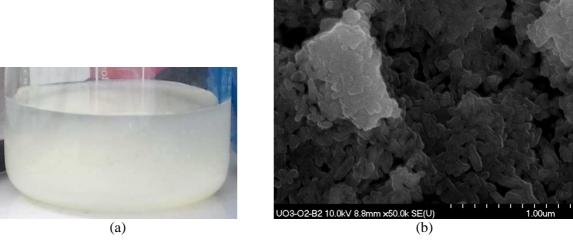


Figure 105 : Soutirage (a) et analyse MEB de la poudre obtenue par conversion continue de UO<sub>3</sub> (b)

Les analyses DRX des poudres obtenues montrent la présence d'une phase unique  $UO_4$ •4 $H_2O$  beaucoup moins bien cristallisée que lors de la conversion de  $U_3O_8$  (Figure 106).

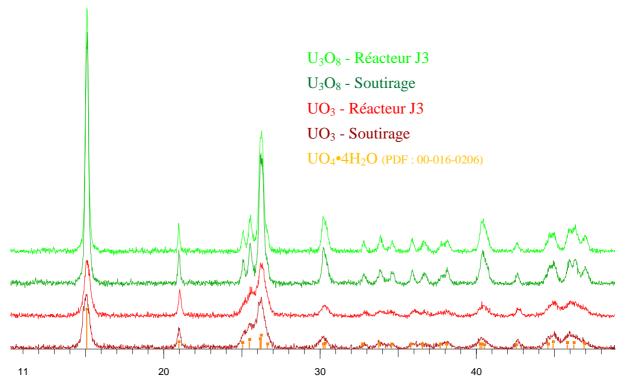


Figure 106: Analyses DRX des poudres obtenues à l'issue des conversions en mode continu de l'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et l'UO<sub>3</sub>

La conversion en continu ne semble pas modifier la réactivité des oxydes d'uranium. Cependant elle permet une stabilisation du pH du milieu réactionnel à une valeur de 1,4 pour les deux oxydes d'uranium étudiés,  $U_3O_8$  et  $UO_3$ . Comme pour la conversion en batch, la présence d'ions sulfate à un rapport  $SO_4/U = 0,125$  est trop importante vis-à-vis de la

réactivité de UO<sub>3</sub> et conduit à la formation d'un peroxyde très mal cristallisé et de petite taille ce qui pose problème lors de la filtration.

La conversion n'étant pas totale dans le cas de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, et la température de calcination pour l'obtention de UO<sub>3</sub> étant moins élevée, donc moins énergivore pour l'industriel, il a été décidé de n'étudier la décontamination en vanadium du concentré Langer-Heinrich lors d'une conversion en continue que dans le cadre du composé LH-200°C.

#### IV.E.3. Etude de la décontamination de LH-200°C

Les réactions de conversion de LH-200°C en mode continu ont été réalisées pour des rapports  $H_2O_2/U = 2$  et  $SO_4/U = 0$  ou 0,001 afin de pouvoir confronter les résultats obtenus avec ceux des conversions en batch (partie IV.B.2). Les conditions expérimentales et les résultats des conversions en mode continu sont présentés Tableau 45. Les poudres ont été analysées par DRX (Figure 107), spectroscopie IR (Figure 108) et MEB (Figure 109).

Tableau 45 : Conditions expérimentales et résultats des conversions en mode continu de LH-200°C

Cycle	SO <sub>4</sub> /U	pH réacteur	[V] ppm/U	F.D.	Fuites U	[V] filtrat
Soutirage	0	J1 = 5,5	60	24,1	6,4 mg/L	65,4 mg/L
Réacteur J3		J2 = 6,2	60	25,6	9,9 mg/L	71,7 mg/L
Soutirage		J1 = 5	60	23,7	0,4 mg/L	65,4 mg/L
Réacteur J3	0,01	J2 = 5,3	50	26,9	1,9 mg/L	70,9 mg/L

La diminution de la quantité de sulfates par rapport à la conversion réalisée sur UO<sub>3</sub> permet une diminution de la réactivité de LH-200°C face à la réaction de conversion. Ceci se traduit par une baisse légère du pH entre l'alimentation (pH = 5,6 et 5,5 pour SO<sub>4</sub>/U = 0 et 0,01) et le réacteur lors de la mise en route de la réaction. Le régime stationnaire semble atteint lors du redémarrage, le pH étant alors stabilisé même après la reprise de la conversion. Les analyses par spectroscopie IR (Figure 108) et DRX (Figure 107) montrent que la conversion est bien totale à l'issue des expériences, seule la phase UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O étant présente.

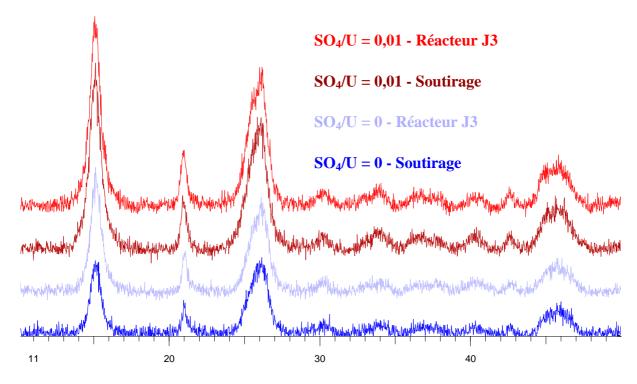


Figure 107: Analyses DRX des poudres obtenues par conversion en mode continu de LH-200°C

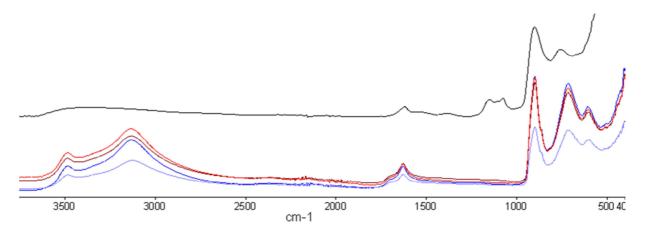


Figure 108 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion en mode continu de LH-200°C : LH-200°C (noir) - SO<sub>4</sub>/U = 0 [Soutirage (bordeaux) et réacteur J3 (rouge)] - SO<sub>4</sub>/U = 0 [Soutirage (bleu) et réacteur J3 (lilas)]

Cependant, une différence de cristallinité en fonction du rapport  $SO_4/U$  est observée par DRX (Figure 107) et confirmée par imagerie MEB (Figure 109). Un léger apport de sulfates permet d'obtenir un peroxyde un peu mieux cristallisé, ce qui se traduit par des cristallites plus longues et mieux définies pour le rapport  $SO_4/U = 0.01$  que sans sulfates.

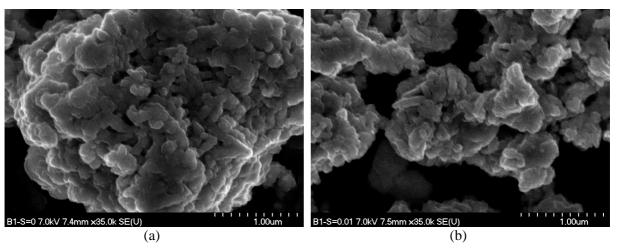


Figure 109 : Images MEB des poudres obtenues par soutirage lors des conversions en mode continu de LH-200°C pour les rapports  $SO_4/U = 0$  (a) et  $SO_4/U = 0.01$  (b)

Quantitativement, la présence des ions sulfates ne permet pas une meilleure décontamination en vanadium. Les F.D. sont identiques entre les deux conversions, cependant elle permet une légère diminution des fuites en uranium.

Par contre, un fort gain dans la décontamination est observé pour les conversions en mode continu (F.D.  $\approx$  25) par rapport aux conversions en mode batch (F.D.  $\approx$  15). Un apport progressif en  $H_2O_2$  et en LH-200°C permet donc d'optimiser la décontamination. Au vue des différentes expériences réalisées précédemment, une explication probable est qu'en mode continu il ne peut pas y avoir reprécipitation du peroxyde en grande quantité sur du concentré minier non encore converti, permettant ainsi la solubilisation du vanadium en plus grande quantité ( $\sim$ 70 mg/L pour le continu contre  $\sim$  50 mg/L pour le batch).

# IV.E.4. Conclusion du passage au mode continu

En conclusion, le passage du mode batch au mode continu permet de conserver la réactivité du concentré minier, de diminuer les fuites en uranium tout en favorisant la mise en solution du vanadium et donc la décontamination du Langer-Heinrich. De par sa réactivité contrôlée par l'apport des ions sulfate en très faible quantité, le composé obtenu via une calcination à 200°C semble tout indiqué pour le traitement par voie peroxyde de ce concentré.

# IV.F. Conclusion

A conditions expérimentales égales, la réactivité de LH-200°C est très supérieure à celle de LH-650°C. Cette différence de réactivité s'explique par la solubilité bien plus importante de UO<sub>3</sub> que U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Afin de réduire la réactivité de LH-200°C, il est possible de travailler en

absence de sulfates lors de la conversion. Cependant, un apport minime de sulfates (SO<sub>4</sub>/U = 0,01) permet la réduction des fuites en uranium et une légère augmentation du F.D. Concernant LH-650°C, une augmentation de la cinétique de conversion via l'augmentation de la température du milieu donne des résultats similaires à l'augmentation de la cinétique par l'utilisation de LH-200°C. Il semblerait donc qu'une cinétique trop importante empêche, via le dépôt de peroxyde d'uranium sur le réactif uranifère, la bonne solubilisation du vanadium.

Il est donc important de maîtriser la cinétique de conversion afin que celle-ci ne soit pas trop rapide.

Comme vu dans la partie III.D, le pH joue un rôle important dans la décontamination du peroxyde d'uranium. Il a été montré l'existence d'une valeur seuil de pH entre 1 et 1,5 pour lequel un travail au-dessus de ce seuil entraine une augmentation très significative de la décontamination en vanadium en parallèle avec une forte diminution de la cinétique de conversion, le meilleur taux de décontamination étant obtenu à pH 2,5. Il n'y a donc pas nécessité d'obtenir un taux de conversion total pour avoir de bons F.D. ce qui signifie que la dissolution du concentré minier Langer-Heinrich, tout comme U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> n'est pas congruente dans le milieu de la conversion. La modification du pH du milieu réactionnel au cours de la conversion a permis de mettre en évidence que la solubilité du vanadium était directement reliée au pH. Le gain de décontamination obtenu avec l'augmentation du pH est donc la résultante d'un pH élevé et d'une cinétique lente.

Le passage en conditions « industrielles » a montré que l'augmentation de la concentration en uranium n'était pas en faveur de la décontamination en vanadium. A conditions expérimentales égales, environ 4% de vanadium en plus sont dosés entre les conversions menées à 300 g/L et celles menées à 50 g/L. Il est donc souhaitable de travailler à plus basse concentration pour favoriser la décontamination en vanadium. Le passage d'une conversion en mode batch à un mode continu permet lui une augmentation de la décontamination en vanadium grâce à une augmentation des concentrations en vanadium en solution et labile (entraîné par le lavage) en fin de conversion.

En conclusion, la décontamination en vanadium est régie par la cinétique de conversion et par le pH du milieu réactionnel, ces deux paramètres pouvant être maîtrisés de manière simultanée par l'action du pH sur la cinétique ou de manière séparée par l'utilisation de composés plus ou moins calcinés et donc plus ou moins réactifs à la réaction de conversion.

# Chapitre II : Etude de la décontamination en vanadium

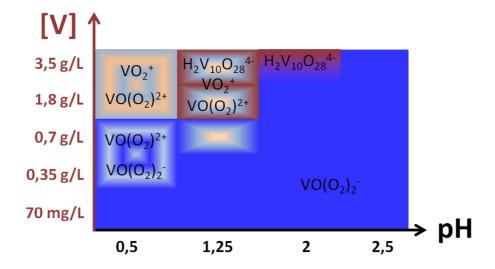
Pour des raisons économiques, il est plus avantageux de travailler avec un matériau calciné à basse température (200°C) afin d'obtenir un composé très réactif (UO<sub>3</sub>). Ceci permet alors un gain énergétique lors de la calcination, mais également un gain dans la consommation d'acide sulfurique. Le pH du milieu réactionnel ne doit pas être trop acide, idéalement autour de 2,5. Dans ces conditions, une conversion en mode continu sur un temps de séjour en réacteur de 8h semble être optimisée pour la décontamination en vanadium.

# **FICHE RECAPITULATIVE**

# **\*** Caractérisation des différents composés utilisés et réactivité en condition simple

Composé	Environnement V	[V] ppm/U	Réactivité	Décontamination
$U_2V_2O_{11}$	Pyramide - et bipyramide - à base triangulaire déformée	214 000	très réactif	nulle
$K_2(UO_2)_2V_2O_8$	Pyramide à base carrée	214 000	peu réactif	moyenne
LH-Carnotite	Pyramide à base carrée	6 960	moy. réactif	bonne
LH-200°C	Pyramide à base carrée	1 870	très réactif	faible
LH-650°C	Pyramide à base carrée	1 480	moy. réactif	moyenne

# **Système vanadium - H2O2**



# ❖ Influence des paramètres sur la conversion du concentré Langer-Heinrich

Impact sur Paramètre	Cinétique	Fuites en U	F.D.
pH ⊅		+	++
T réaction <b>↗</b>	++	0	-
T calcination 7		-	+
[U] 7	0	0	-
Mode continu	X	+	+

<sup>+ +</sup> impact très positif; + impact positif; 0 sans impact; - impact négatif; - - impact très négatif; X non mesuré

# **CHAPITRE III**

# Décontamination en présence de complexants

Lors de l'étude bibliographique, il a été vu que l'utilisation de molécules organiques ou inorganiques permettait de séparer l'uranium de certains éléments. Cette partie traite de l'utilisation de molécules organiques en tant que complexants du vanadium ainsi que de l'utilisation de l'acide fluorhydrique pour la décontamination en zirconium et en titane.

# I. Décontamination du vanadium

Concernant le vanadium, après recherches bibliographiques, la 8-Hydroxyquinoline (8HQ), l'acide acétylhydroxamique (AHA) et l'acide N-hydroxyiminodiacétique (H3-hida) ont été sélectionnés pour étudier l'apport sur la décontamination en vanadium de la présence de complexant dans le milieu de la conversion sur la décontamination.

La réactivité en solution de ces trois molécules a été testée vis-à-vis de solutions aqueuses comportant des ions uranyles et/ou des ions vanadates, à un rapport molaire U/V = 1 afin d'exacerber les phénomènes de complexation pouvant avoir lieu entre ces molécules et ces éléments.

Ces molécules ont ensuite été testées dans des réactions de conversion de différents composés uranifères tels  $U_2V_2O_{11}$ ,  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et le simulât LH-Carnotite à différents rapports molaires Complexant/Vanadium et pour différents temps de contact entre le complexant et le milieu réactionnel de la conversion.

Enfin, certains phénomènes de complexation étant importants, des essais de croissance cristalline de ces complexes ont été réalisés et les structures de complexes originaux ont été résolues.

# I.A. Utilisation de la 8-Hydroxyquinoline

La molécule 8-Hydroxyquinoline notée dans la suite 8HQ est schématisée Figure 110.

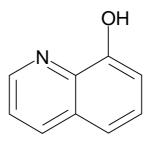


Figure 110: 8-Hydroxyquinoline (8HQ)

# I.A.1. Etude de la réactivité de la 8HQ

# I.A.1.i. Réactivité de la 8HQ en solution aqueuse

La 8HQ étant très peu soluble dans l'eau, sa dissolution en milieu aqueux nécessite l'emploi d'acides inorganiques. Les ajouts progressifs de ces acides afin d'aider à la dissolution de la 8HQ ont conduit à une solution de 8HQ de concentration 0,4M dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,01M (utilisation d'HCl pour la régulation du pH pendant la conversion) et d'acide sulfurique 0,57M (utilisation de sulfates pendant la conversion). Cette solution a ensuite été mise en contact avec des solutions aqueuses de NaVO<sub>3</sub> et/ou de nitrate d'uranyle UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 0,1M afin d'atteindre un rapport molaire 8HQ/M de 1. Les conditions expérimentales et les observations sont retranscrites dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Expériences préliminaires sur la 8HQ

8HQ/M	Observations	Analyse IR des poudres
8HQ/UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Solution orange limpide	-
8HQ/VO <sub>3</sub> -	Solution jaunâtre + Solide noir	8HQ-UO <sub>2</sub> -VO <sub>3</sub> 8HQ-VO <sub>3</sub>
8HQ/(UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Solution jaune + Solide noir- verdâtre	1600 1400 1200 1000 800 600 44

Lors de la mise en contact de la solution de la 8HQ (jaune) et de la solution d'ions uranyles (jaune), la solution résultante devient orange mais aucune précipitation n'est observée.

A l'inverse, la mise en contact de la solution de 8HQ (jaune) avec la solution d'ions vanadates (incolore) provoque la précipitation rapide d'un solide noir amorphe en DRX mais dont l'analyse par spectroscopie IR (Figure 111) révèle la présence de 8HQ et de vanadates.

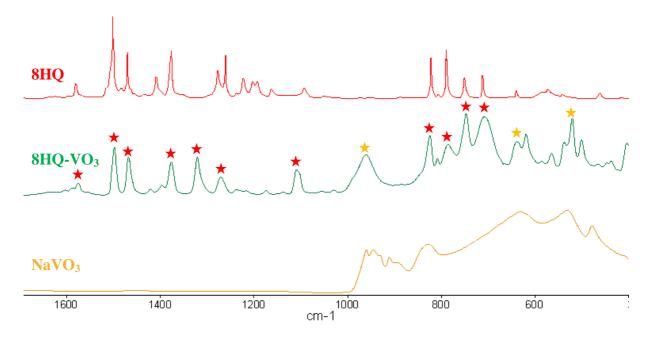


Figure 111 : Analyses IR de la 8HQ, précipité 8HQ-VO<sub>3</sub> et NaVO<sub>3</sub>

Le mélange de la solution d'uranyle avec la solution de vanadate provoque la rapide précipitation d'une phase de type carnotite de sodium (solide jaune) [BART-1958]. Cependant, à l'ajout de la solution de 8HQ, un changement de phase solide est observé, celleci devenant vert-noir après quelques minutes d'agitation (Tableau 46 - Spectre IR). Ce solide est amorphe en DRX mais son analyse par spectroscopie IR révèle la présence de la 8HQ, des ions vanadates et des ions uranyles (bandes d'absorption supplémentaires à 1000cm<sup>-1</sup> et 900cm<sup>-1</sup> [PATI-2011]). Cependant, du fait de la précipitation initiale de la phase carnotite et de l'absence de précipité lors de la réaction 8HQ - UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, il est probable que la présence d'uranium dans ce précipité soit le fait d'un reste de la phase carnotite et non de la précipitation d'un complexe d'uranium avec la 8HQ.

Le changement de couleur observé lors du mélange des solutions de 8HQ et d'ions uranyles montre la complexation de cette molécule avec les ions uranyles. Cependant, la réactivité de cette molécule semble être beaucoup plus importante avec les ions vanadate comme le prouve la rapide précipitation de la 8HQ avec cet élément. Néanmoins, la faible solubilité de la 8HQ en phase aqueuse et sa rapide précipitation avec les ions vanadate

peuvent éventuellement poser problème lors de son utilisation dans le milieu réactionnel de la conversion.

La 8HQ est une molécule très peu soluble dans l'eau mais soluble dans des solvants organiques tels que l'acétone ou les alcools. Son addition dans une phase non miscible à l'eau pourrait donc être permettre son utilisation pendant la réaction de conversion.

# I.A.1.ii. Utilisation de la 8HQ en solution organique

Le choix du solvant organique a été réalisé sur la base de différents critères tels qu'une bonne solubilité de la 8HQ, sa non miscibilité à l'eau mais également des contraintes toxicologiques faibles. Le solvant répondant le mieux à tous ces critères est le 1-Hexanol.

Une solution de 8HQ 0,4M dans du 1-Hexanol a été réalisée et mise en contact avec les solutions d'uranyle et de vanadate précédentes afin de balayer des rapports molaires 8HQ/M de 1 ou 2. Après quelques minutes de vive agitation, le milieu réactionnel est laissé à décanter.

# Système 8HQ-Hexanol / uranium

Après décantation du milieu réactionnel, une bonne séparation des phases organique et aqueuse est observée. La phase aqueuse, initialement jaune (uranyles), est devenu orange foncé comme le système monophasé précédent. La phase organique, initialement jaune (8HQ), est devenue trouble, un précipité orange en suspension dans cette phase s'étant formé. Ces changements sont identiques pour les deux rapports molaires 8HQ/U = 1 et 2 étudiés.

La présence de précipité au sein de la phase organique conforte l'hypothèse d'une complexation assez forte des ions uranyles par la 8HQ. La solubilité du complexe formé étant plus importante en solution aqueuse qu'en solution organique laisse supposer un caractère ionique pour ce complexe.

# Système 8HQ-Hexanol / vanadium

Après décantation du milieu réactionnel, une bonne séparation des phases organique et aqueuse est observée. La phase aqueuse, initialement incolore (vanadates), est devenue jaune-orange et est restée limpide. La phase organique, initialement jaune (8HQ), est devenue rose-orangé sans trace de précipité. Ces changements sont identiques pour les deux rapports molaires 8HQ/U étudiés avec une augmentation de l'intensité des colorations observées avec l'augmentation du rapport de 1 à 2.

L'absence de précipité dans la phase aqueuse montre la très bonne solubilité dans l'hexanol du complexe formé entre la 8HQ et les ions vanadate. Ceci est en faveur d'un complexe non ionique.

# Système 8HQ-Hexanol / uranium-vanadium

Lors du mélange des deux solutions aqueuses d'uranium et de vanadium, la précipitation immédiate d'une phase carnotite de sodium est observée [BART-1958]. Après ajout de la solution de 8HQ et forte agitation du milieu réactionnel, une différence de temps de décantation est observée en fonction du rapport 8HQ/M.

Pour le rapport  $\frac{1}{2}$  [n(8HQ) = n(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) = n(VO<sub>3</sub><sup>-</sup>)], la décantation s'effectue rapidement et donne lieu à une phase aqueuse de couleur vert-kaki contenant un solide noir fin en suspension. La phase organique se présente sous la forme d'une suspension d'un solide orange fin. Les deux précipités ne décantent quasiment pas.

Pour le rapport 2  $[n(8HQ) = 2 \ n(UO_2^{2+}) + 2 \ n(VO_3^{-})]$ , la décantation est rendue impossible par la présence en trop grande quantité de poudre dans la phase organique. Après transvasement de la totalité du milieu réactionnel dans un tube à essai, la décantation donne lieu à une phase aqueuse jaune contenant un précipité orange qui décante rapidement. La phase organique se présente sous la forme d'une suspension marron-rouge dans laquelle le précipité ne décante pas.

Pour une faible quantité de 8HQ introduite dans le milieu (R = ½), la réactivité observée est une combinaison de celle décrite pour le système 8HQ-H<sub>2</sub>O/vanadium et le système 8HQ-hexanol/uranium. Ceci implique que le complexe 8HQ-uranium est extrait de la phase aqueuse dans la phase organique où il précipite empêchant ainsi au complexe 8HQ/vanadium de se solubiliser dans la phase organique, conduisant à sa précipitation en phase aqueuse.

Pour une quantité de 8HQ plus importante (R = 2), la présence d'une grande quantité de précipité rend impossible l'attribution des phénomènes de complexation.

En conclusion, la 8HQ forme des complexes avec l'uranium et le vanadium, ces complexes possédant des propriétés différentes en fonction de la phase aqueuse ou organique dans laquelle ils se trouvent. Toutefois, la compétition entre la complexation du vanadium et de l'uranium avec la 8HQ semble être en faveur du vanadium en phase aqueuse ce qui

permettrait donc d'améliorer la décontamination en vanadium pendant la réaction de conversion.

# I.A.2. Résultats en conversion

La 8HQ a été testée en conversion via deux modes différents. Le premier consiste en sa mise en solution directement dans le milieu de la conversion. Les études ont été menées sur les composés U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> et K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Le deuxième mode consiste en sa mise en solution dans du 1-hexanol, la 8HQ jouant donc le rôle de complexant et d'extractant du vanadium. Ce mode d'utilisation a été étudié sur le simulât LH-Carnotite.

# I.A.2.i. Utilisation de la 8HQ en solution aqueuse

La 8HQ est introduite dans le milieu réactionnel de la conversion via une solution identique à celle des essais de réactivité en phase aqueuse (partie I.A.1.i). En raison de la présence d'HCl dans cette solution, les conversions se déroulent dans un milieu plus acide que celui de l'étude de la conversion simple du Chapitre II de ces deux composés uranifères  $(U_2V_2O_{11}$  et  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ ).

Différents rapports molaires 8HQ/V ont été testés ainsi que différents temps réactionnels (Tableau 47).

Tableau 47 : Conditions expérimentales et résultats des conversions en présence de 8HQ en solution aqueuse

Composé U	8HQ/V	Temps réactionnel	Conditions expérimentales	Analyse DRX des poudres obtenues Pourcentage massique		
	R = 1	8h	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 8$	UO₄•4H <sub>2</sub> O + amorphe		
HVO	R = 2	011		Amorphe + $\varepsilon$ (UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O)		
$U_2V_2O_{11}$	R = 1	241		Amorphe		
	R = 2	24h		Amorphe		
	R = 1	8h 24h		$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + UO_4.4H_2O$		
	R = 2		8h	8h	8h	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + UO_4.4H_2O$
Compatita	R = 3		$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 7.9$	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + UO_4.4H_2O$		
Carnotite	R = 1			$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + UO_4.4H_2O$		
	R = 2			$K_2(UO_2)_2V_2O_8 + UO_4.4H_2O$		
	R = 3			$K_{2}(UO_{2})_{2}V_{2}O_{8}+UO_{4}.4H_{2}O \\$		

La conversion de  $U_2V_2O_{11}$ , réalisée avec un temps de contact/conversion de 24h conduit à une phase amorphe quel que soit le rapport 8HQ/V. Pour un temps de contact/conversion de 8h et un rapport 8HQ/V = 1 un mélange de peroxyde d'uranium et d'une phase amorphe en DRX est obtenu. Pour un même temps de contact/conversion et un rapport de 2, la poudre est quasiment amorphe, la phase peroxyde est encore discernable.

L'analyse par spectroscopie IR des poudres obtenues (Figure 112) montre la présence de la 8HQ dans chacune des poudres. Pour le rapport 8HQ/V = 1 et un temps de réaction de 8h, la phase peroxyde est encore facilement identifiable mais les bandes de vibrations de la 8HQ sont déjà bien visibles. Les pics d'absorbance observés sont situés aux mêmes longueurs d'onde que ceux des précipités obtenus dans les expériences de réactivité de la 8HQ en phase aqueuse avec le vanadium et/ou vanadium-uranium. Le vanadium fortement solubilisé lors de l'ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au milieu réactionnel a donc reprécipité avec la 8HQ présente en solution.

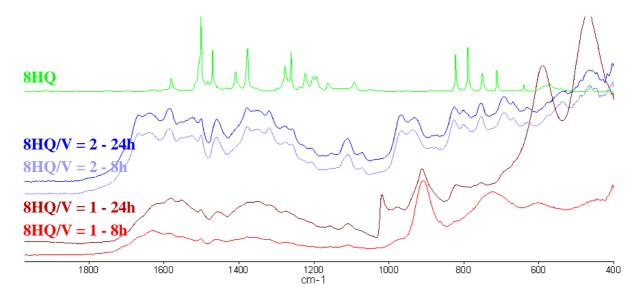


Figure 112 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> en présence de 8HQ

Le produit obtenu lors de l'utilisation de 8HQ dans la conversion de la carnotite de potassium évolue de la couleur marron à marron foncé avec l'augmentation du rapport 8HQ/V. Les analyses DRX montrent un mélange des phases UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Le pourcentage de phase peroxyde par rapport à la phase carnotite semble décroître avec l'augmentation du temps de conversion et l'augmentation du rapport 8HQ/V. La coloration inhabituelle de la poudre est due à la présence de 8HQ dans les poudres, dont la quantité augmente avec le temps de contact et le rapport molaire 8HQ/V comme le montre les analyses IR (Figure 113). Cependant, la phase K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> étant beaucoup plus réfractaire à la

dissolution que la phase  $U_2V_2O_{11}$ , les pics d'absorption dues à la 8HQ sont moins marqués après les conversions de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et de  $U_2V_2O_{11}$ .

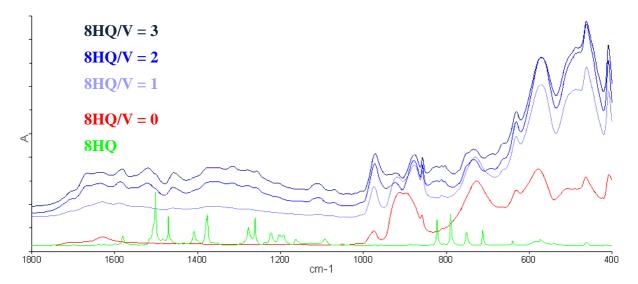


Figure 113 : Analyse IR des poudres issues des conversions 24h de K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en présence de 8HQ

Utilisée directement dans le milieu réactionnel, la 8HQ se retrouve dans le produit. Pour un temps réactionnel donné, la quantité de peroxyde obtenue diminue quand le rapport 8HQ/V augmente et la quantité de 8HQ dans la phase solide augmente avec le temps réactionnel. Son utilisation pour la décontamination selon ce mode de fonctionnement n'est donc pas souhaitable.

# I.A.2.ii. Utilisation de la 8HQ en solution organique

La deuxième série de réactions de conversion en présence de 8HQ s'est déroulée en système aqueux biphasique, la 8HQ étant dissoute dans du 1-hexanol (Tableau 48).

Dans un test préliminaire, les conversions de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et du simulât LH-Carnotite ont été menées en milieu réactionnel de conversion standard mis en contact avec 5mL d'une solution de 8HQ et d'1-hexanol de manière à avoir un rapport 8HQ/V de 2 par rapport à la concentration en vanadium du simulât LH Carnotite. Après 8h de conversion une poudre de couleur gris clair, composée d'un mélange de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et de peroxyde d'uranium est obtenue. Les réactivités semblent proches des systèmes de conversion normaux. L'analyse IR des poudres ne montre aucune présence de 8HQ dans celles-ci.

L'étude de l'action de décontamination de la 8HQ mélangée à du 1-hexanol a donc été poursuivie : le temps de conversion a été fixé à 8h et la 8HQ a été ajoutée soit en début, soit pendant les 2 dernières heures de réaction. Les résultats sont présentés Tableau 48.

Tableau 48 : Conditions expérimentales des tests en conversion de la 8HQ en solution organique

8HQ/V Temps de contact	Conditions expérimentales	Produits obtenus	[V] <sub>poudre</sub> ppm/U	F.D.	Fuites U
R = 0 8h	$SO_4/U = 0.125$ $O_2/U = 7.9$ $tps_{réactionnel} = 8h$	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	920	7,6	9 mg/L
R = 1 2h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 790	4,2	18,3 mg/L
R = 1 8h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 670	4,4	27,5 mg/L
R = 2 2h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 740	3,9	12,4 mg/L
R =2 8h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 610	4,0	14,7 mg/L

Lorsque la 8HQ est ajoutée dès le début du temps réactionnel, les résultats DRX montrent une quantité de peroxyde d'uranium formée moins importante que pour un temps de contact de 2h seulement. De la même façon, plus il y a de 8HQ dans le système réactionnel, moins la conversion est poussée. De plus, la décontamination en vanadium s'accompagne d'une augmentation des fuites en uranium, ce qui se traduit par des facteurs de décontamination moins bons en présence de 8HQ (Figure 114).

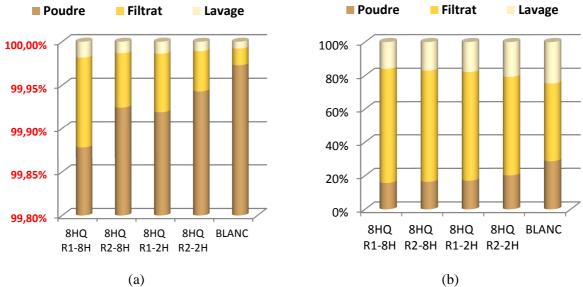


Figure 114 : Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) après conversion du LH-Carnotite en présence de 8HQ

L'action de cette molécule s'avère globalement négative du fait d'un fort pouvoir complexant vis-à-vis de l'uranium qui retarde la réaction de conversion et provoque des fuites en uranium importantes. Son utilisation comme agent décontaminant du vanadium n'a donc pas été approfondie.

# I.A.3. Structure du complexe Uranyle/8HQ en présence de chlorures

Pour obtenir les cristaux de ce complexe, une solution de nitrate d'uranyle 0,1M est mise en contact avec une solution de 8HQ 0,05M additionnée de quelques gouttes d'HCl concentré afin d'aider à la dissolution de la 8HQ dans l'eau.

Deux rapports molaires ont été étudiés : 8HQ/U = 1 et 8HQ/U = 2.

Lors de la mise en contact des deux solutions, aucun changement notable de la couleur des deux solutions initialement jaunes n'est observé. Après évaporation lente, à température ambiante sous hotte aspirante, de longs cristaux orange-marron dans une gangue noire sont obtenus pour le rapport 2, pour le rapport 1 seule la gangue noire est obtenue (Tableau 49).

R=1 R=2 t=0 mois t=3 mois

Tableau 49 : Evolution du système 8HQ-Uranium en présence de chlorures

Un cristal orange dans l'échantillon 8HQ/U=2 a été extrait de la gangue et analysé par diffraction RX.

La maille est triclinique (a = 8,9248(7), b = 12,5654(11), c = 12,7961(10) Å,  $\alpha$  = 114,863(4),  $\beta$  = 99,606(4),  $\gamma$  = 95,446(4)°), la structure a été résolue dans le groupe d'espace P-1. La structure du composé étudié, de formule (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>•[8HQ-H]<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, est constituée d'ions [(UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, de 2 molécules 8HQ protonées [8HQ-H]<sup>+</sup> cristallographiquement indépendantes et de 2 molécules d'eau (Figure 115 (a)). En présence de chlorures, aucune complexation directe de l'uranium avec la 8HQ n'est observée. L'atome d'uranium est entouré de 2 atomes d'oxygène à courtes distances (1,772(5) et 1.758(5) Å) avec un angle O – U – O proche de 180° (178,4(2)°) caractéristique d'un ion uranyle (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, sa coordination est complétée dans le plan équatorial par 3 ions chlorure et par deux atomes d'oxygène d'un ion nitrate bidentate (Figure 115 (b)).

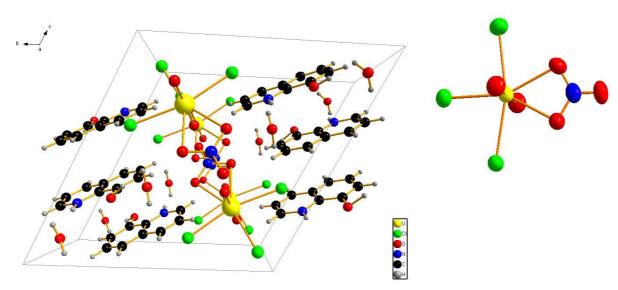


Figure 115 : Structure du cristal obtenu dans le système 8HQ/U en présence de chlorures (a) et entité  $[(UO_2)(NO_3)Cl_3]^{2-}$  (b)

La liaison entre les groupements [(UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> et la 8HQ s'établit entre les atomes de chlore et les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone opposés à l'azote (Figure 116) [MIHA-2014], celui-ci étant protoné et entrainant donc une délocalisation de la charge + sur les différents atomes de carbone du cycle aromatique (Figure 117).

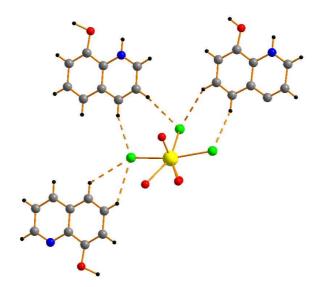


Figure 116 : Connections entre les ions  $[(UO_2)(NO_3)Cl_3]^{2-}$  et  $[8HQ-H]^+$ 

Figure 117 : Délocalisation des doublets de la 8HQ protonée

# I.B. Utilisation de l'acide hydroxamique

La molécule Acide Acétylhydroxamique notée dans la suite AHA est schématisée Figure 118.

$$H_3C$$
 $N$ 
 $H$ 

Figure 118: Acide Acétylhydroxamique (AHA)

#### I.B.1. Etude de la réactivité de l'AHA

Une solution aqueuse d'AHA 1M a été mise en contact avec des solutions de NaVO<sub>3</sub> et/ou d'UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O 0,1M dans de l'eau. Les conditions expérimentales et les observations sont retranscrites dans le Tableau 50.

Tableau 50: Expériences préliminaires sur l'AHA

Rapport AHA/M	Observations
$AHA/UO_2^{2+} = 1 \text{ ou } 2$	Solution rouge-orange limpide
$AHA/VO_3 = 1$ ou 2	Solution marron limpide
$AHA/(UO_2^{2+} + VO_3^{-}) = 1/2$	Solution orange limpide

Lors de la mise en contact de la solution d'AHA (incolore) avec la solution d'uranium (jaune), une coloration rouge orange est observée. De même le mélange des solutions d'AHA et vanadium (incolore) donne lieu à une coloration du milieu réactionnel en marron. L'ajout de vanadium et d'uranium à la solution d'AHA conduit à une solution limpide de couleur orangée. Cependant, contrairement à la 8HQ, aucune précipitation n'est observée.

Ces changements de couleurs sont le signe de phénomènes de complexation entre l'AHA et les ions uranyles ou vanadates. L'absence de précipitation avec les ions vanadates permet l'utilisation de ce ligand directement dans le milieu réactionnel sans, *a priori*, devoir être confronté à des problèmes de précipitation du ligand comme ce fut le cas avec la 8HQ.

#### I.B.2. Résultats en conversion

Les conversions se sont déroulées selon le protocole de conversion simple établi dans le Chapitre II pour les deux composés utilisés dans cette étude  $U_2V_2O_{11}$  et LH-Carnotite. Différents rapports molaires AHA/V ont été étudiés ainsi que différents temps de contact de la molécule avec le milieu réactionnel, le temps de conversion étant fixé à 8h (Tableau 51).

Tableau 51 :	Conditions expe	érimentales et résultat	s des conversions en p	résence d'AHA

Composé U	8HQ/V Temps de contact	Conditions expérimentales	Produits obtenus	[V] poudre ppm/U	F.D.	Fuites U
HVO	R = 1 $2h$	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 7.9$	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + amorphe	-	-	-
$U_2V_2O_{11}$	R = 1 8h	$H_2O_2/O = 7.9$ $tps_{réactionnel} = 8h$	Amorphe + $\epsilon (UO_4 • 4H_2O)$	-	1	-
	R = 0	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 7.9$ $tps_{réactionnel} = 8h$	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	920	7,6	9 mg/L
	R = 1 $2h$		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 340	5,1	18,3 mg/L
LH- Carnotite	R = 1 8h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 790	3,9	18,3 mg/L
	R = 2 $2h$		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 710	4,1	10,9 mg/L
	R = 2 8h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε LH1 (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 480	4,7	15,4 mg/L

Les analyses DRX des poudres obtenues par conversion de  $U_2V_2O_{11}$  montrent que la présence d'AHA défavorise la formation de peroxyde d'uranium (Figure 119).

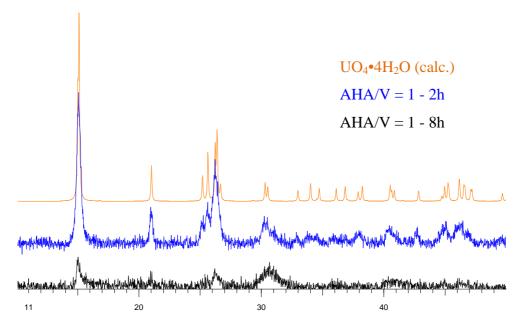


Figure 119 : Diffractogrammes DRX des poudres obtenues par conversion de U<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> en présence d'AHA

Les analyses par spectroscopie IR ne montrent toutefois pas de différence en fonction de la présence ou non d'AHA dans le milieu de la conversion (Figure 120).

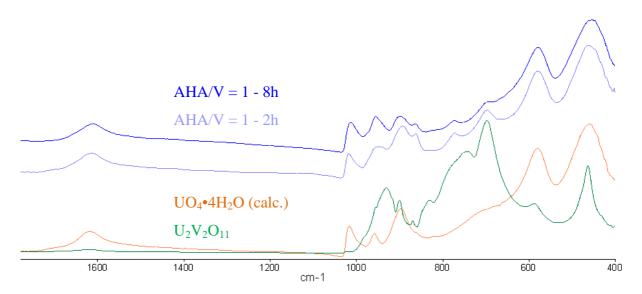


Figure 120 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de U2V2O11 en présence d'AHA

Concernant les conversions menées sur LH-Carnotite, la présence d'AHA dans le milieu pour un temps de contact de 2h ne modifie pas l'allure des diffractogrammes RX, par contre sur un temps de contact de 8h, une plus grande quantité d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est retrouvée dans le produit. Les analyses par spectroscopie IR ne révèlent pas la présence d'AHA dans les poudres issues des différentes conversions de LH-Carnotite.

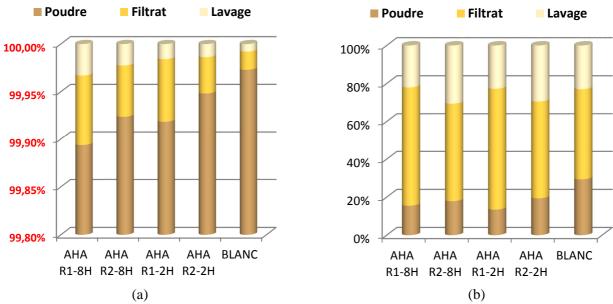


Figure 121: Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) après conversion de LH-Carnotite en présence d'AHA

L'analyse de la composition des différentes fractions obtenues après les conversions du LH-Carnotite en présence d'AHA (Figure 121) montre que la présence du ligand favorise le

passage en solution du vanadium ([V] $_{filtrat\ AHA} \approx 180\ mg/L\ contre\ 140\ mg/L\ sans\ AHA$ ) mais elle augmente également les fuites en uranium. Ce deuxième effet est le plus important puisqu'au final la décontamination du peroxyde d'uranium est moins importante en présence de ligand (Tableau 51).

En conclusion, même si ce ligand permet une augmentation de la mise en solution du vanadium, l'augmentation des fuites en uranium résulte, comme pour la 8HQ, en une baisse globale des facteurs de décontamination.

# I.B.3. Cristallographie des complexes formés avec l'AHA

# I.B.3.i. Complexe AHA-uranium

Pour obtenir les cristaux de ce complexe, une solution de nitrate d'uranyle 0,1M a été mise en contact avec une solution d'AHA 0,1M dans l'eau.

Deux rapports molaires ont été étudiés : AHA/U = 1 et AHA/U = 2.

Lors de la mise en contact des deux solutions, un virement de la couleur de la solution de nitrate d'uranyle du jaune à l'orange est observé et son intensité est plus marquée pour le rapport 2. Après 3 mois d'évaporation à température ambiante sous hotte aspirante, les milieux sont encore liquides malgré les faibles volumes restants. Aucune phase solide n'est observée pour le rapport 1, tandis que des cristaux en forme de petites plaquettes agglomérées sont observés pour le rapport 2 (Tableau 52).

R = 1 R = 2 AHA/U t - 0 mois t - 3 mois

Tableau 52: Evolution du système AHA-Uranium

Une plaquette orange dans l'échantillon AHA/U = 2 a pu être extraite du milieu et analysée par diffraction RX.

La symétrie est monoclinique (a = 7,6369(2), b = 13,46164(3), c = 9,8730(2) Å,  $\beta$  = 93,592(1)°) et la structure résolue dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n. La formule déduite de la structure est  $(UO_2^{2+})_2$ •[AHA<sup>-</sup>]<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O.

L'atome d'uranium est entouré de 2 atomes d'oxygène à courtes distances (1,780(7)) et (1.764(7)) d'uranyle  $(UO_2)^{2+}$ , sa coordination est complétée dans le plan équatorial par cinq atomes d'oxygène, quatre provenant de 3 molécules HAH déprotonées sur l'azote ou sur l'oxygène de la fonction (N-O) H et le cinquième appartenant à une molécule d'eau (Figure 122).

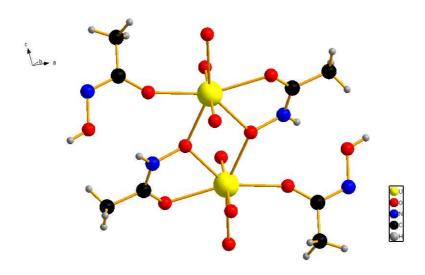


Figure 122: Motif du cristal obtenu dans le système AHA-Uranium

Dans cette structure, l'uranium est directement complexé par l'AHA selon deux modes distincts (Figure 122) : dans l'un, l'ion  $HA^-$  déprotoné sur l'atome d'azote est monodentate par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène de la fonction C=O (Tableau 53), dans l'autre, l'ion  $HA^-$  déprotoné sur l'atome d'oxygène de la fonction N-O-H est bidentate, l'atome d'oxygène de la fonction N-O-H pontant alors deux atomes d'uranium pour former un dimère  $(UO_2^{2+})_2 \cdot [AHA^-]_4 \cdot 2H2O$  (Tableau 54).

Tableau 53: Mode de coordination monodentate du complexe AHA-uranium

Longueur théorique	Longueur mesurée	Type de liaison	Explications	
C – O <sub>th</sub> ~1,43 Å	C – O ~1,276 Å	Double	0=	
$C = O_{th} \sim 1,20 \text{ Å}$	C = 0 ~1,270 A	partiellement simple	N_OH	
$N-O_{th} \sim 1,40 \text{ Å}$	N – O ~1, 420 Å	Simple	↑ <u></u>	
$N = O_{th} \sim 1,21 \text{ Å}$	N - 0 ~1, 420 A	Simple	<u>↓</u>	
$C - N_{th} \sim 1,47 \text{ Å}$	C – N ~1,319 Å	Double	OH	
$C = N_{th} \sim 1,29 \text{ Å}$	C=1\ ~1,319 A	partiellement simple	N	

Tableau 54: Mode de coordination bidentatae du complexe AHA-uranium

Longueur théorique	Longueur mesurée	Type de liaison	Explications	
C – O <sub>th</sub> ~1,43 Å	C – O ~1,280 Å	Double	0	
$C = O_{th} \sim 1,20 \text{ Å}$	C - O ~1,280 A	partiellement simple	N 0 -	
$N - O_{th} \sim 1,40 \text{ Å}$	N – O ~1,420 Å	Simple	<u></u>	
$N = O_{th} \sim 1,21 \text{ Å}$	N - 0 - 1,420 A	Simple	<u> </u>	
$C - N_{th} \sim 1,47 \text{ Å}$	C – N ~1,263 Å	Double	.0-	
$C = N_{th} \sim 1,29 \text{ Å}$	C - N ~1,203 A	Double	N <sup>+</sup>	

I.B.3.ii. Complexe AHA-vanadium

Pour obtenir les cristaux de ce complexe deux méthodes ont été envisagées pour des rapports molaires AHA/V = 1 et AHA/V = 2. Dans la première une solution de métavanadate de sodium 0,1M est mélangée à une solution d'AHA 0,1M. Lors de la mise en contact des deux solutions, on observe un virement de la couleur de la solution de métavanadate de sodium initialement incolore à l'orange, d'intensité plus marquée pour le rapport 2. Après évaporation lente, à température ambiante sous hotte aspirante, on obtient une phase solide noire amorphe (Tableau 55).

R = 1 R = 2 t - 0 mois t - 3 mois

Tableau 55: Evolution du système AHA-Vanadium

Dans la seconde méthode, du métavanadate de sodium solide est mis en contact avec une solution d'AHA 0.5M dans l'eau. Après évaporation à température ambiante, un cristal de l'échantillon AHA/V = 2 a été isolé et analysé par diffraction des rayons X.

La symétrie est triclinique (a = 8,0622(2), b = 10,2470(2), c = 13,1457(3) Å,  $\alpha$  = 82,139(1),  $\beta$  = 84,792(1),  $\gamma$  = 89,866(1)°), et la structure résolue dans le groupe d'espace P-1. La formule déduite de l'étude structurale est Na<sup>+</sup>[(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (AHA<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]•2H<sub>2</sub>O.

Deux entités [(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>)(AHA<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sont cristallographiquement indépendantes dans une maille qui en contient quatre. Dans chacune l'atome de vanadium est entouré de deux atomes d'oxygène à courtes distances (1,640(1) et 1,648(1) Å pour V1, 1,638(1) et 1,622(2) Å pour V2) et un angle O – V – O de 105,32(4) et 104,01° pour V1 et V2 respectivement. La coordination des deux atomes de vanadium est complétée par 4 atomes d'oxygène appartenant à 2 molécules AHA bidentates déprotonées sur l'atome d'oxygène de la fonction N – O – H. Contrairement au complexe avec l'uranium, cet oxygène n'est pas pontant et les entités [(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>)(AHA<sup>-</sup>)<sub>2</sub>] ne sont pas directement reliées entre elles. L'environnement du vanadium est un octaèdre déformé. La connexion entre ces entités est réalisée via les ions Na<sup>+</sup> hydratés. Les atomes de sodium sont entourés de 6 atomes d'oxygène, 2 appartenant à une entité [(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>)(AHA<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et les 4 autres appartenant à des molécules d'eau dont deux assurent un pont O – O entre deux polyèdres de Na formant des dimères (Figure 123).

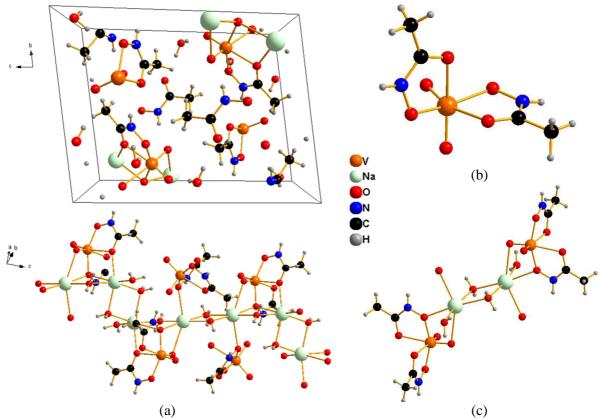


Figure 123 : Structure (a) et motifs (b) (c) du cristal obtenu dans le système AHA-Vanadium

Les complexes AHA-Vanadium s'agencent autour de chaînes de sodium reliés entre eux par des molécules d'eau, les oxygènes du complexant et l'un des deux oxygènes du vanadyle. L'AHA se lie avec le vanadium via l'oxygène déprotoné porté par l'azote. Le deuxième oxygène du ligand se lie par interaction électrostatique au sodium.

# I.C. Utilisation de l'acide N-hydroxyiminodiacétique, H3-hida

Figure 124 : Acide N-hydroxyiminodiacétique (H3-hida)

L'amavadin est une molécule chirale comportant deux carbones asymétriques de configuration absolue (R). L'acide N-hydroxyiminodiacétique est un dérivé de l'amavadin, les groupements alkyls portés par les carbones asymétriques étant remplacés par des hydrogènes. Ceci permet d'alléger les conditions de synthèse du ligand et d'augmenter le rendement de synthèse [ANDE-1987].

#### I.C.1. Etude de la réactivité du H3-hida

Une solution aqueuse d'H3-hida de concentration 0,6M a été mise en contact avec des solutions aqueuses de NaVO<sub>3</sub> et/ou d'UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O à 0,1M. Les conditions expérimentales et les observations sont retranscrites dans le Tableau 56.

Tableau 56: Expériences préliminaires sur l' H3-hida

Rapport H3-hida /M	Observations
H3-hida / $UO_2^{2+} = 1$ ou 2	Solution jaune limpide
$H3$ -hida $/VO_3^- = 1$ ou 2	Solution incolore limpide
H3-hida $/(UO_2^{2+} + VO_3) = 1/2$	Solution jaune limpide

Lors de la mise en contact de la solution d'H3-hida (incolore) avec les solutions d'uranium (jaune) et de vanadium (incolore) ou du mixte vanadium/uranium, aucun changement de couleur ou précipitation n'est observée. Ces absences apparentes de réaction entre l'H3-hida et ces deux éléments ne veulent pas pour autant signifier une absence de complexation. En effet, l'H3-hida étant une molécule à faible masse moléculaire, il n'est pas impossible que les complexes formés n'absorbent pas dans le spectre visible de la lumière.

Cependant, l'absence de précipitation dans chacun des mélanges est encourageante pour l'utilisation de ce ligand dans le milieu réactionnel de la conversion.

# I.C.2. Résultats en conversion

La faible quantité d'H3-hida synthétisée et les fortes différences de réactivité entre les phases équimolaires uranium-vanadium et le simulât LH-Carnotite, il a été décidé de tester ce ligand directement en conversion type sur LH-Carnotite.

Les conversions se sont déroulées selon le protocole de conversion établi dans le chapitre II pour le simulât Langer-Heinrich LH-Carnotite. Les rapports molaires H3-hida/V ont été fixés à 1 et 2 pour deux temps de contact différents (2h et 8h), le temps de conversion étant fixé à 8h (Tableau 57).

Tableau 57: Conditions expérimentales et résultats des conversions en présence d'H3-hida

H3-hida/V Temps de contact	Conditions expérimentales	Produits obtenus	[V] poudre	F.D.*	Fuites U
R = 0		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	920	7,6	9 mg/L
R = 1 2h	$SO_4/U = 0.125$ $H_2O_2/U = 7.9$ $tps_{réactionnel} = 8h$	UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 880	3,4	6,4 mg/L
R = 1 8h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1 230	6,0	6,7 mg/L
R = 2 $2h$		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + ε (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	1 790	4,1	3,9 mg/L
R = 2 8h		UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O + U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1 130	6,6	5,3 mg/L

<sup>\* [</sup>V] LH-Carnotite R0 = 6 992 ppm/U; [V] LH-Carnotite H3-hida = 7 392 ppm/U

Les analyses des poudres obtenues par spectroscopie IR ne révèlent aucune présence du ligand (Figure 125), et ce quel que soit le rapport H3-hida/V ou le temps de contact de ce ligand avec le milieu réactionnel. Les complexes formés avec l'uranium ou le vanadium sont donc parfaitement solubles dans ces conditions expérimentales.

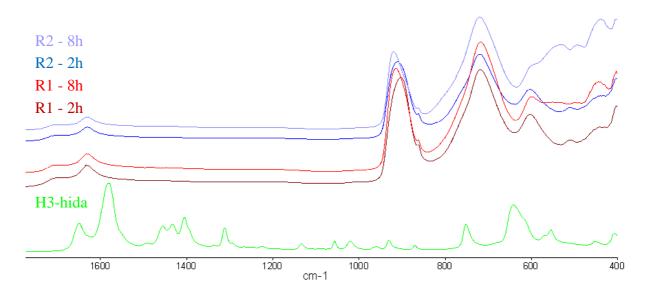


Figure 125 : Spectres IR des poudres obtenues par conversion de LH-Carnotite en présence d'H3-hida

La présence d'H3-hida dans le milieu réactionnel ralentit la cinétique de conversion du simulât LH-Carnotite. En effet, les analyses DRX des poudres obtenues (Figure 126) montrent une augmentation de l'intensité des raies de la phase U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> avec l'accroissement du rapport H3-hida/V et le temps de présence du ligand dans le milieu réactionnel. Ceci implique une complexation importante de l'H3-hida avec les ions uranyles, retardant leur précipitation sous forme de peroxyde et donc la production de protons nécessaire à la dissolution de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

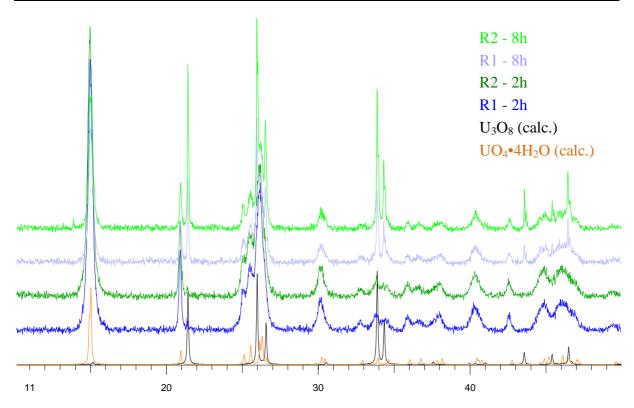


Figure 126: Diffractogrammes DRX des poudres obtenues par conversion de LH-Carnotite en présence d'H3-hida

Malgré cette baisse significative de la réaction de conversion, il semble que l'H3-hida soit bénéfique pour la mise en solution du vanadium. Plus le rapport H3-hida/V et plus le temps de contact sont importants et meilleure est la mise en solution du vanadium, le meilleur taux de solubilisation étant atteint le rapport 2 et le temps de contact de 8h (Figure 127 (b)). Concernant les fuites en uranium (Figure 127 (a)), des concentrations similaires à celles obtenues pour le blanc (conversion sans ligand) sont atteintes, ce qui montre une meilleure sélectivité de l'H3-hida vis-à-vis du vanadium que les autres ligands précédemment testés.

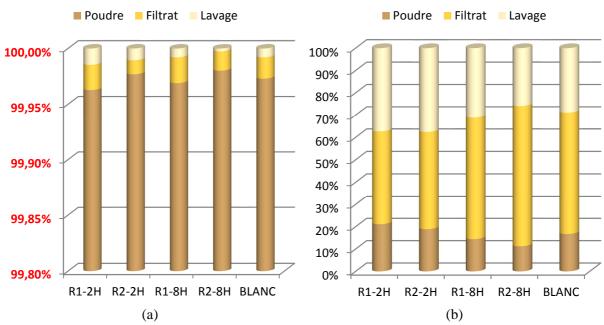


Figure 127 : Répartition de l'uranium (a) et du vanadium (b) à l'issue des conversions de LH-Carnotite en présence d'H3-hida

En conclusion, l'H3-hida semble être bénéfique pour la solubilisation du vanadium. A rapport H3-hida égal, l'augmentation du temps de contact de l'H3-hida permet une solubilisation plus importante du vanadium. Ce ligand étant beaucoup plus spécifique au vanadium qu'à l'uranium, le taux de complexation de l'uranium diminue au profit de celui du vanadium, permettant ainsi de diminuer les fuites en uranium à des concentrations équivalentes à celles atteintes lors de conversions menées sans ligand.

Cependant, les gains de solubilité du vanadium ne sont pas assez importants pour justifier l'utilisation de ce ligand au vue de sa synthèse longue et de sa production inexistante à l'échelle industrielle.

# I.D. Conclusion de l'étude de la décontamination en V avec ligand

Les études de décontamination réalisées avec la 8HQ, l'AHA et l'H3-hida ont montré que ces ligands permettaient d'augmenter la mise en solution du vanadium. Cependant, dans le cas de la 8HQ et de l'AHA, la sélectivité vis-à-vis du vanadium n'est pas assez importante et une augmentation des fuites en uranium a donc lieu lors de l'ajout de ces ligands dans le milieu réactionnel. Cela a pour conséquence une baisse globale du facteur de décontamination à l'issue des réactions de conversion. Les conversions réalisées avec l'H3-hida permettent d'obtenir des F.D. proches des conversions réalisées sans ligand. Il semble donc que ce ligand soit un peu plus sélectif vis-à-vis du vanadium. L'utilisation du ligand amavadin pourrait donc, en théorie, permettre une obtention de meilleurs F.D. Cependant, la difficulté de

synthèse pour l'obtention d'un produit énantiomèrement pur rend son utilisation à l'échelle industrielle non envisageable.

# II. Décontamination du titane et du zirconium

Comme expliqué dans le Chapitre I, la décontamination du zirconium et du titane devrait être réalisée lors du recyclage des imbrûlés de fluoration. Les concentrations usuelles en zirconium et titane dans ces imbrûlés de fluoration sont de l'ordre de 1,2w%<sub>U</sub>, et le rapport molaire F/U dans le milieu réactionnel de la conversion peut s'élever jusqu'à 4.

Il convient donc d'étudier l'impact des ions fluorure ainsi que des conditions expérimentales de la conversion sur la production de peroxyde d'uranium ainsi que sur la capacité de cette étape à décontaminer l'uranium en zirconium ou en titane en présence d'un complexant puissant qu'est l'ion fluorure.

Pour des raisons techniques et de sureté vis-à-vis de la manipulation d'HF, les études de conversion ont été réalisées avec une concentration en uranium de 50g/L afin d'obtenir une concentration maximale en ions fluorure dans le milieu de 0,42M (F/U = 2). La concentration maximale en zirconium ou titane en solution s'élève donc à 0,6g/L ( $1,2w\%_U$ ).

# II.A. Influence de HF et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la solubilité de Ti et Zr

Pour étudier l'influence des ions fluorure, des ions peroxo et du mixte peroxo-fluorures que l'on peut retrouver dans le milieu de la conversion, des mesures de la concentration en titane ou zirconium solubles ont été réalisées en fonction du pH.

Les solubilités ont été étudiées pour des concentrations maximales en zirconium ou titane de 0,6 g/L dans différents milieux : eau distillée,  $H_2O_2$ , HF et  $H_2O_2$  + HF, et à des pH variant de 0,5 à 8 via des ajouts de volumes connus de solutions d'ammoniac de concentrations variables (0,1M à 32%).

Les quantités d' $H_2O_2$  et d'HF amenées dans les milieux étudiés ont été choisies pour correspondre aux volumes amenés dans les conversions aux rapports  $H_2O_2/U = 2$  et F/U = 1 des études de conversions présentées dans la partie II.B.2.

# II.A.1. Etude de la solubilité du titane

Les évolutions de la concentration en titane en fonction du pH et du milieu sont présentées dans la Figure 128. La Figure 128 (a) présente l'évolution des concentrations pour un temps de contact court, la prise d'échantillon pour le dosage par ICP-AES a été réalisée dans l'heure suivant la mise en contact du titane avec le milieu. La Figure 128 (b) présente l'évolution de la concentration en titane entre la prise d'échantillon à temps de contact court et après un temps de contact de 24h pour le milieu «  $H_2O_2$  ».

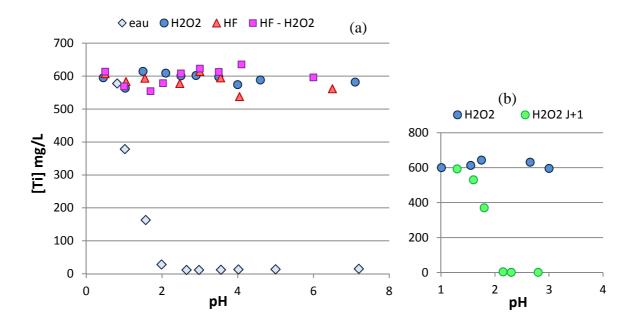


Figure 128 : Evolution de la concentration en titane en fonction du pH et du milieu à temps de contact court (a) et long (b)

En absence de complexant, le titane reprécipite totalement au-delà de pH 2, ce qui est en accord avec les calculs réalisés dans le Chapitre I d'après les travaux d'Einaga et Komatsu [EINA-1981].

Lors de la mise en contact du titane avec le milieu  $H_2O_2$ , la solution prend une teinte orange-rouge à bas pH, l'intensité de cette coloration change avec le pH, devenant jaune à pH > 2,5 pour progressivement disparaître. Lorsque les solutions sont laissées à évoluer, on observe l'apparition progressive d'un trouble blanc-jaunâtre pour les pH > 1,5. Ce trouble résulte de la reprécipitation du titane, probablement sous la forme d'hydrate de peroxotitane  $TiO_3 \cdot 1,5H_2O$  [MÜHL-1970].

En présence d'ions fluorure, aucune précipitation n'est observée jusqu'à pH 8 et ce indépendamment du temps de contact. Lorsqu'il y a dans le milieu des ions fluorure et des

ions peroxo, la coloration due aux complexes de peroxotitane est atténuée lors de l'ajout des ions fluorure. L'évolution de la concentration reste cependant la même que celle observée en présence d'ions fluorure seuls.

#### II.A.2. Etude de la solubilité du zirconium

Les évolutions de la concentration en zirconium soluble en fonction du pH et du milieu sont présentées dans la Figure 129. La Figure 129 (a) représente l'évolution des concentrations pour un temps de contact court et la Figure 129 (b) l'évolution de la concentration en titane entre la prise d'échantillon à temps de contact court et après un temps de contact de 24h pour le milieu « eau ».

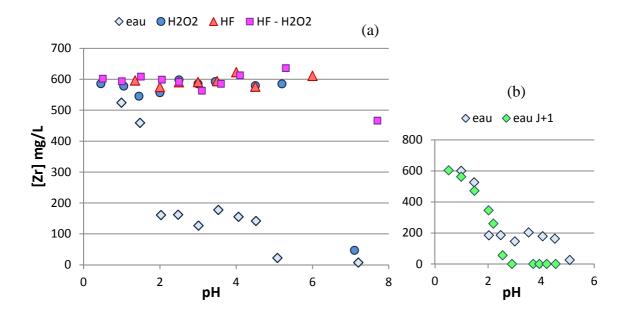


Figure 129 : Evolution de la concentration en zirconium soluble en fonction du pH et du milieu à temps de contact court (a) et long (b)

En absence de complexant, le zirconium reprécipite partiellement de pH 2 à pH 4,5, puis totalement au-delà de pH 5. Cependant si l'équilibre thermodynamique est atteint, la précipitation du zirconium devient totale au-delà de pH 2,5, ce qui est en accord avec les calculs réalisés dans le Chapitre I d'après les travaux de Veyland et al. [VEYL-1998].

Lors de la mise en contact du zirconium avec des complexants (ions peroxo ou ions fluorure), le zirconium est stabilisé en solution jusqu'à un pH de 6. Au-delà de ce pH, un trouble blanc apparaît et s'intensifie avec l'augmentation du pH pour le milieu «  $H_2O_2$  » seulement. Pour les milieux « HF » et «  $H_2O_2$ -HF », le zirconium reste stable en solution jusqu'à pH 8.

La présence d'ions fluorure et/ou d'ions peroxo permet la stabilisation du zirconium et du titane en solution aqueuse via la complexation des cations métalliques avec F ou  $O_2^{2-}$ . Les complexes ainsi formés permettent un maintien en solution jusqu'à des pH bien supérieurs à 2, pH pour lequel zirconium et titane précipitent totalement en l'absence de stabilisant. Cette augmentation de la solubilité sur une plus large gamme de pH permet donc d'étudier la décontamination en titane et en zirconium jusqu'au pH d'insolubilité du peroxyde d'uranium qui est aux alentours de 2,5.

# II.B. Influence de HF sur la conversion en UO4•4H2O

# II.B.1. Essais de conversion de concentrés miniers riches en zirconium

# II.B.1.i. Analyse des concentrés miniers

Les concentrés miniers riches en zirconium à disposition viennent des mines nigériennes de Cominak et de Somaïr et se présentent sous la forme d'UO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O.

Calcinés à 650°C pendant 24h, ils se transforment en α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Figure 130) et contiennent du zirconium respectivement à des concentrations de 2 228ppm/U et 841ppm/U.

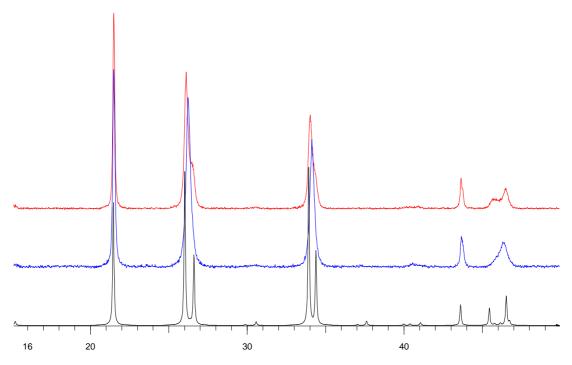


Figure 130 : Diffractogrammes DRX des concentrés Cominak (bleu) et Somaïr (rouge) - U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (cal.) (noir)

Les mesures de surfaces spécifiques et les images réalisées par MEB (Tableau 58) de ces concentrés miniers montrent que le composé Cominak-650°C possède une surface spécifique moyenne et se présente sous la forme de sphères ( $\emptyset \approx 0,1~\mu m$ ) formant de gros agglomérats

 $(\emptyset \approx 7~\mu m)$ . Le composé Somaïr-650°C possède lui une surface spécifique plus petite mais est également présent sous la forme de sphères  $(\emptyset \approx 0,1~\mu m)$  formant de plus gros agglomérats  $(\emptyset \approx 20~\mu m)$ .

Tableau 58 : Résultats des mesures de surface spécifique par BET et images MEB des concentrés miniers

Concentré minier	Surface spécifique	MEB
Cominak-650°C	5,8 m²/g	5 7.0kV 7.9mm ×15.0k SE(U)
Somaïr-650°C	3,1 m²/g	6 7.0kV 8.1mm ×15.0k SE(U)

# II.B.1.ii. Réactivité en conversion

La réactivité de ces deux composés a été testée dans des conditions similaires à celles des conversions réalisées avec le concentré minier Langer-Heinrich LH-650°C, pour des rapports H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U de 6,2 et SO<sub>4</sub>/U de 0,13 sur un temps réactionnel de 8h. Des essais en présence d'ions fluorure ou à pH fixé ont été également réalisés afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la décontamination des composés Cominak-650°C et Somaïr-650°C. Les conditions expérimentales et les résultats quantitatifs sont donnés Tableau 59.

Tableau 59: Conditions expérimentales et résultats des conversions de Cominak-650°C et Somaïr-650°C

Composé	F/Zr	pН	[Zr] ppm/U	F.D.	Fuites U
	0	х	780 530	1,1 1,6	0,9 mg/L 39,5 mg/L*
Samain (50°C	0	1	640	1,3	28,3 mg/L
Somaïr-650°C	0	0,5 \(\Rightarrow\) 3,0	630	1,3	< 0,1 mg/L
	6	0,5 → 3,0	840	1,0	21,6 mg/L
	0	X	2 270	1,0	33,4 mg/L*
	0	1	2 180	1,0	1,3 mg/L (2 g/L)*
Cominak-650°C	3	x	2 440	0,9	1,4 mg/L
Commax-030 C	6	X	2 750	0,8	19,4 mg/L
	0	0,5 → 3,0	1 840	1,2	< 0,1 mg/L
	6	0,5 \(\Rightarrow\) 3,0	2 740	0,8	7,8 mg/L

X : pH laissé en libre évolution

Pour les conversions menées à pH 0,5, le pH est remonté à 3 30 minutes avant la filtration, afin de limiter les fuites en uranium. Pour les conversions sans tamponnage du pH à une valeur donnée, celui-ci diminue progressivement, au cours des quatre premières heures, de 4 à 1,7 pour se stabiliser à cette valeur et ce malgré les ajouts suivants d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Les analyses DRX montrent une conversion totale de avec Somaïr-650°C et Cominak-650°C après 8h de temps réactionnel (Figure 131).

Cependant quasiment aucune décontamination n'a lieu pendant ces réactions. Les facteurs de décontamination restent proches de 1, voire inférieurs à 1 dans le cas de fuites importantes lors de la conversion du composé Cominak. Toutefois, il semble que réaliser la conversion à pH acide permette une légère amélioration du F.D. Par contre, la présence d'HF augmentant les fuites en uranium, une baisse des F.D. est observée en présence d'ions fluorure.

<sup>\*</sup> présence de fines à la filtration, partiellement redissoutes au moment du dosage pour Cominak-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

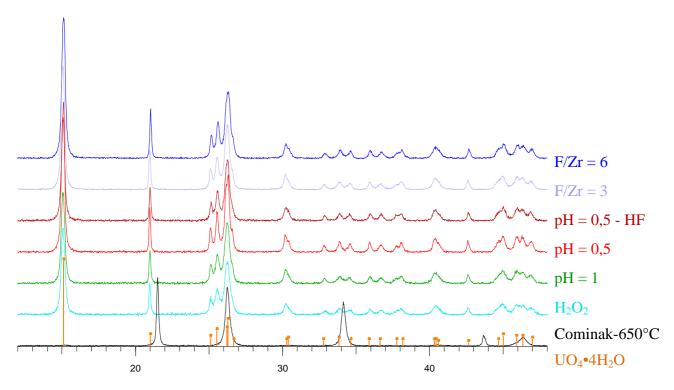


Figure 131 : Diffractogrammes DRX des différentes conversions menées sur Cominak-650°C

L'application des réactions de conversion aux concentrés miniers n'induit donc pas de décontamination du zirconium. Les concentrés miniers zirconifères introduits dans le procédé de traitement « voie courte » sortent donc de l'étape de conversion sous forme de peroxyde d'uranium à haute teneur en zirconium qui se retrouvera donc dans les crasses solides des fours de fluoration en fin de procédé.

Cependant, à l'issue de cette étude préliminaire, l'origine de cette absence de décontamination n'est pas élucidée. Deux hypothèses peuvent être émises : soit le zirconium est présent dans le concentré minier sous forme d'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> qui est très réfractaire à la dissolution, soit sa forme initiale est soluble mais il précipite au cours de la conversion sous une forme insoluble.

Afin de départager entre ces deux hypothèses, des conversions de l'uranium en peroxyde d'uranium ont été réalisées à partir de solutions où uranium, zirconium et titane sont initialement sous forme aqueuse.

# II.B.2. Etude de la décontamination en éléments (IV) lors de la précipitation de l'uranium sous forme d'U $0_4$ •4 $H_2O$

Dans cette étude, au lancement de la conversion, tous les éléments sont présents dans le milieu réactionnel sous forme d'ions solvatés. Ainsi, seul l'impact des paramètres réactionnels

sur la solubilité des différents éléments sera mesuré, ces conditions permettant de s'affranchir de l'étape de dissolution des concentrés miniers ou des imbrûlés de fluoration.

L'uranium est introduit via une solution de nitrate d'uranyle ( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  - Merck) à 70 g/L, le zirconium via une solution d'oxynitrate de zirconium ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  - Aldrich) à 5 g/L et le titane via une solution de sulfate de titane ( $Ti(SO_4)_2 \cdot xH_2O$  - Riedel-de Häen) à 5 g/L.

Les concentrations en début de conversion sont [U] = 50g/L, [Zr] = 0,6g/L ou [Ti] = 0,6g/L afin de respecter des concentrations massique de 1,2% w que l'on retrouve pour le zirconium ou le titane dans les imbrûlés de fluoration.

Les ions fluorure sont introduits initialement dans le système à différents rapports F/U variant de 0,1 à 2 via une solution d'HF 5M et le pH est maintenu à différentes valeurs, variant de pH 1 à pH 3, via l'ajout d'une solution d'ammoniaque de concentration 5M au système. L'ajout d' $H_2O_2$  15%, tel que  $H_2O_2/U = 2$ , est effectué en continu sur 2h via une burette automatique.

A l'issue des deux heures de conversion, le milieu est filtré sur büchner et la poudre lavée avec 10mL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1%. Les concentrations en uranium, titane et zirconium dans chacune des fractions (poudre, filtrat, lavage) sont ensuite dosées par ICP-AES. Les poudres sont analysées par DRX, spectroscopie IR et imagerie par MEB.

Le champ des variations de pH et de F/U étudié est le suivant :

- F/U = 0 0.1 0.5\* 1 2 \* (seulement pour pH 1, 2 et 3)
- pH = 1 1.5 2 2.5 3

A l'issue des 2h de précipitation de l'uranium sous forme de peroxyde d'uranium on obtient une poudre jaune pâle à jaune, la couleur devenant intense avec l'augmentation du pH et l'augmentation du rapport F/U.

# I.B.2.i. Influence du pH et du rapport F/U sur les phases formées

# II.B.2.i.(a) Analyse par imagerie MEB

# Système uranium - titane

Les images par MEB des poudres obtenues pour les rapports F/U de 0, 1 et 2 aux pH 1 et 3 sont présentées Figure 132.

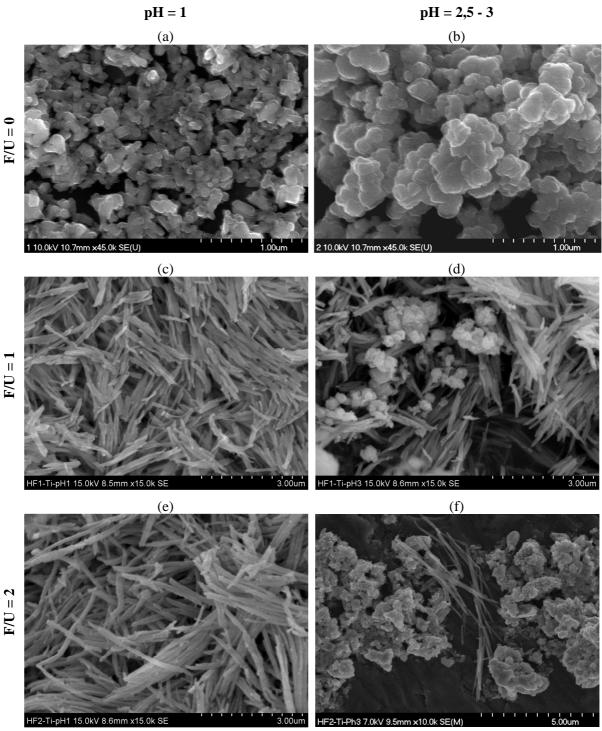


Figure 132 : Images MEB du système U-Ti pour F/U=0, pH1 (a) ; F/U=0, pH2,5 (b) ; F/U=1, pH1 (c) ; F/U=1, pH3 (d) ; F/U=2, pH1 (e) ; F/U=2, pH3 (f)

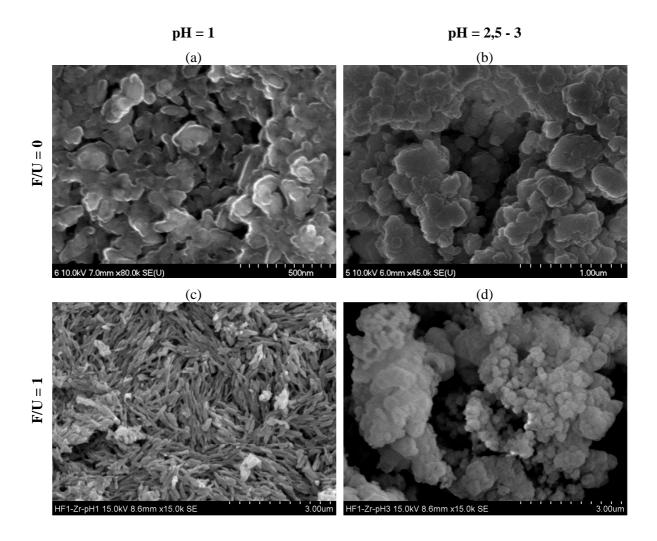
Les images par MEB montrent l'influence du pH et des ions fluorure sur la morphologie des grains obtenus. Pour les poudres obtenues à pH 1, les grains ont une morphologie d'aiguilles dont la taille augmente avec le rapport F/U.

Pour pH 3, les grains obtenus en l'absence d'ions fluorure sont de très petite taille et de forme mal définie à tendance sphérique ( $\emptyset$  < 0,1  $\mu$ m) formant de gros agglomérats allant de 1

à 2  $\mu$ m. En présence d'ions fluorure et pour F/U supérieur à 1, on observe deux formes distinctes de cristallites : des aiguilles très fines (L = 1,5  $\mu$ m, e = 0,1  $\mu$ m) et des sphères de très petite taille (Ø < 0,05  $\mu$ m) formant des agglomérats d'environ 0,6  $\mu$ m de diamètre.

# Système uranium - zirconium

Les micrographies des poudres obtenues pour les rapports F/U de 0, 1 et 2 aux pH 1 et 3 sont présentées dans la Figure 133.



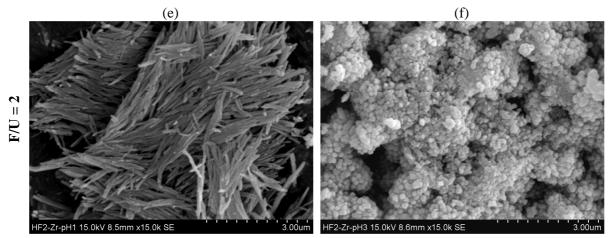


Figure 133 : Micrographies MEB du système U-Zr pour : F/U=0, pH1 (a) ; F/U=0, pH2,5 (b) ; F/U=1, pH1 (c) ; F/U=1, pH3 (d) ; F/U=2, pH1 (e) ; F/U=2, pH3 (f)

Une nouvelle fois le pH et les ions fluorure influencent la morphologie des grains obtenus. En l'absence d'ions fluorure, les grains sont de forme mal définie plutôt sphérique et de petite taille ( $L < 0.3 \ \mu m$ ).

En présence d'ions fluorure, il y a une nette différence de morphologie en fonction du pH. La taille des aiguilles augmente avec le rapport F/U pour pH 1 tandis qu'une morphologie sphérique est retrouvée très majoritairement pour pH 3, quelques aiguilles étant présentes également.

Il semble donc que les ions fluorure, pour les pH < 2, favorisent la morphologie de type aiguille de la même manière que les ions sulfates [THOM-2011]. En effet, si la morphologie en aiguilles dans le cas du titane pouvait être expliquée par la présence d'ions sulfate provenant de  $Ti(SO_4)_2 \bullet xH_2O$ , dans le système uranium-zirconium il n'y a aucun ajout de sulfates. Les ions nitrate  $(UO_2(NO_3)_2 \bullet 6H_2O, ZrO(NO_3)_2 \bullet xH_2O)$  donnant une morphologie de grains de petite taille.

Cependant, l'augmentation du pH conduit à la diminution de la quantité et de la taille des aiguilles au profit d'une morphologie de type sphérique de très petite taille.

# II.B.2.i.(b) Analyse par Diffraction RX

La caractérisation des poudres par DRX montre que pH et F/U ont tous deux une influence sur la phase obtenue après la réaction de conversion. Les évolutions observées par DRX sont indépendantes de l'impureté, zirconium ou titane, présente en solution avec l'uranium.

En absence d'ions fluorure et jusqu'à un rapport F/U de 0,1, la phase observée, quel que soit le pH, est le peroxyde d'uranium UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O (Figure 134).

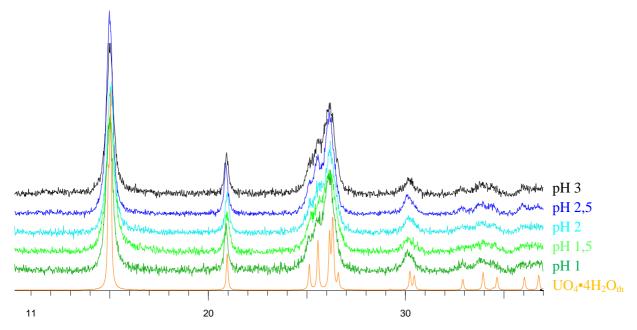


Figure 134 : Evolution des diffractogrammes RX en fonction du pH à F/U = 0 en présence de titane

En présence d'ions fluorure pour les rapports F/U supérieurs à 1, une nouvelle phase apparait à partir de pH 2 pour devenir l'unique phase cristallisée de la poudre obtenue après précipitation de l'uranium (Figure 135). Cette phase n'est pas répertoriée dans les bases de données PDF.

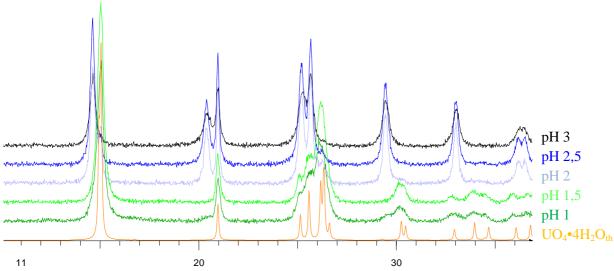


Figure 135 : Evolution des diffractogrammes DRX en fonction du pH à F/U = 2 en présence de titane

Cette évolution de phase cristallisée est en accord avec les observations faites par MEB. Si à bas pH la phase observée est la phase peroxyde d'uranium (morphologie aiguilles), la

nouvelle phase qui se forme à haut pH est celle de morphologie sphérique observée dans les micrographies MEB (Figure 132 et Figure 133).

Des recherches des paramètres de maille de cette nouvelle phase ont été effectuées via la fonction DICLOV06 de WinPlotr (suite FullProf), cependant, aucun des résultats trouvés par le logiciel ne correspond à une phase connue dans la base de données de l'ICSD.

Pour mieux comprendre la formation et la composition de cette phase inconnue, un suivi DRX en température a été réalisé sur l'échantillon F/U = 2 - pH3 du système uranium-titane (Figure 136).

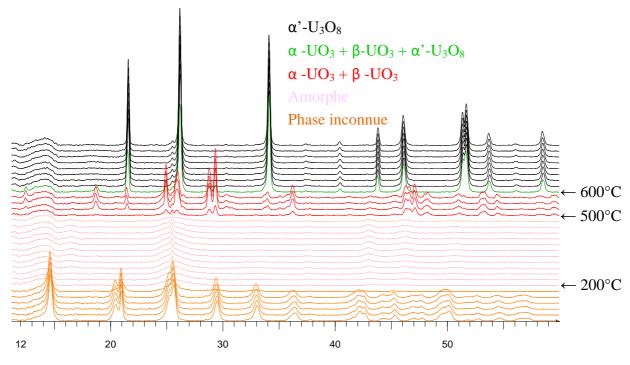


Figure 136: DXHT sous air de la poudre U-Ti - F/U = 2 - pH 3

La phase inconnue est stable jusqu'à  $150^{\circ}$ C et devient amorphe entre  $175^{\circ}$ C et  $200^{\circ}$ C. La poudre reste amorphe jusque  $475^{\circ}$ C. Elle cristallise sous forme de  $UO_3$  ( $\alpha$ - $UO_3$  et  $\beta$ - $UO_3$  - Figure 137) à partir de  $500^{\circ}$ C. A  $600^{\circ}$ C, la phase  $\alpha$ '- $U_3O_8$  apparaît et devient la seule phase cristallisée à partir de  $625^{\circ}$ C.

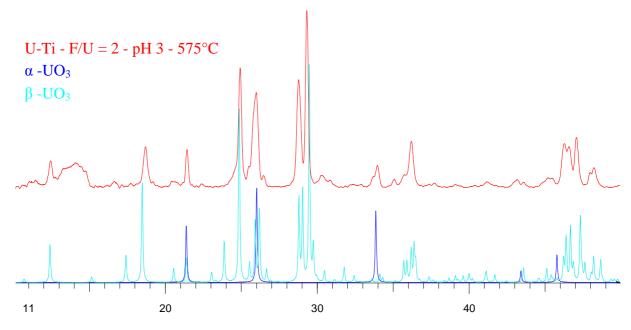


Figure 137 : Analyse DRX de la poudre U-Ti - F/U = 2 - pH 3 à 575°C

Afin de poursuivre la caractérisation de cette phase inconnue, des analyses par spectroscopie IR et par thermogravimétrie ont été réalisées.

# II.B.2.i.(c) Analyse par spectroscopie IR

A paramètres expérimentaux égaux (pH, F/U), les spectres IR sont identiques entre les systèmes uranium-titane et uranium-zirconium. La Figure 138 représente les spectres IR du système uranium-zirconium en l'absence d'ions fluorure à pH 1 et 3. Ces spectres sont ceux d'une phase peroxyde d'uranium  $UO_4 \cdot 4H_2O$  pure : v (OH) = 3480 et 3130 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$  (H<sub>2</sub>O) = 1700 et 1630 cm<sup>-1</sup>, v ( $UO_2^{2+}$ ) = 893 cm<sup>-1</sup>, v ( $O_2^{2-}$ ) = 862 cm<sup>-1</sup>, ( $H_2O$ ) = 715 et 601 cm<sup>-1</sup> et v (U-O<sub>eq</sub>) = 509 et 445 cm<sup>-1</sup>.

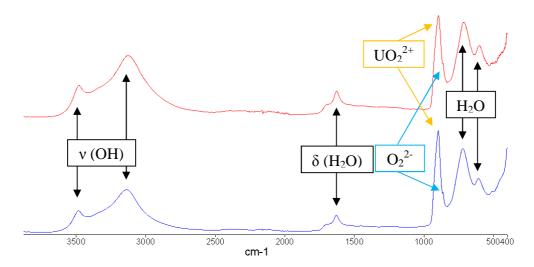


Figure 138 : Spectre IR, système uranium-zirconium, F/U = 0, pH 1 (rouge) et pH 3 (bleu)

En présence d'ions fluorure, plusieurs modifications spectrales sont observées avec l'augmentation du pH (Figure 139 et Figure 140).

Pour F/U =1, dans la région 510-1800 cm<sup>-1</sup>, un nouveau pic apparaît à 1417 cm<sup>-1</sup> à partir du pH 2. La littérature l'attribue aux ions ammonium  $NH_4^+$  [STUA-1968]. La bande de vibration à 862 cm<sup>-1</sup> du groupement peroxo  $(O_2^{\,2^-})$  se déplace à 867 cm<sup>-1</sup> et une nouvelle bande de vibration apparaît à 847 cm<sup>-1</sup> entre pH 2 et 2,5. Concernant les bandes de vibration de l'eau entre 3000 et 3600 cm<sup>-1</sup>, un léger élargissement de la bande vers 3100 cm<sup>-1</sup> est observé, simultanément à un affaissement de la bande à 3500 cm<sup>-1</sup>.

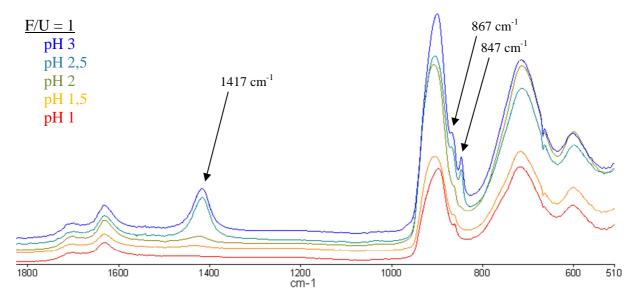


Figure 139: Evolution des spectres IR en fonction du pH pour F/U = 1 pour le système uranium-zirconium

Pour F/U = 2, les modifications spectrales en fonction du pH sont encore plus prononcées (Figure 140). Tout d'abord, les bandes vibrationnelles de l'eau disparaissent progressivement avec l'augmentation du pH. Ainsi, à pH 3 une bande large à 3250 cm<sup>-1</sup> a remplacé les deux bandes à 3100 et 3500 cm<sup>-1</sup>, la bande 1700 cm<sup>-1</sup> a disparu, celle à 1630cm<sup>-1</sup> s'est considérablement réduite et les bandes d'absorption à 715 et 601 cm<sup>-1</sup> ont quasiment totalement disparu. La bande de vibration de l'ammonium à 1415 cm<sup>-1</sup> est présente dès pH 1 et augmente fortement avec le pH. Les bandes d'absorption des liaisons peroxo se modifient de la même manière qu'à F/U = 1, à savoir un déplacement de la bande de 862 cm<sup>-1</sup> à 867 cm<sup>-1</sup> est observé et un nouveau pic d'absorbance est observé à 847 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribué, d'après Eidson [EIDS-1985], à l'ammonium. La présence d'ions peroxo dans les poudres de cette phase a été confirmée par dosages au permanganate de potassium qui donnent des rapports molaires O<sub>2</sub><sup>2-</sup>/U de 0,88 (contre des rapports O<sub>2</sub><sup>2-</sup>/U de 0,96 pour les conversions réalisées sans F et à faibles rapports F/U).

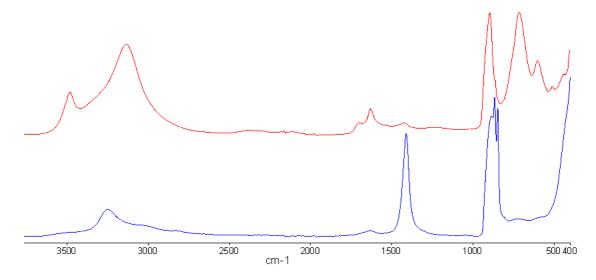


Figure 140 : Spectres IR, système uranium-zirconium, F/U = 2, pH 1 (rouge) et pH 3 (bleu)

L'augmentation du rapport F/U à pH élevé conduit donc à la formation préférentielle d'une phase autre que la phase peroxyde d'uranium  $UO_4$ •4 $H_2O$ . Cette nouvelle phase contient, d'après les bandes d'absorption IR, de l'uranium, des ions ammonium, des ions peroxo et de l'eau.

Pour poursuivre la caractérisation de cette phase inconnue, une analyse par spectroscopie IR en température a été réalisée entre 22 et 210°C avec une montée en température de 5°C/min (Figure 141) sur un spectromètre IR PerkinElmer Spectrum 2 équipé avec un pike spécial-IR GladiATR.

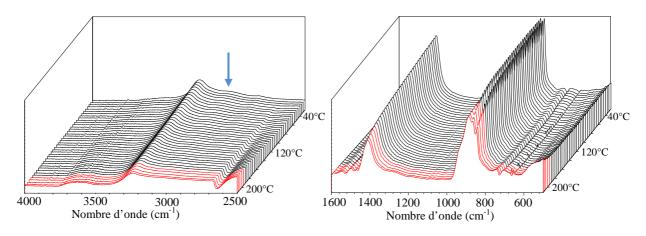


Figure 141 : Spectres IR de la poudre U-Zr - F/U = 2 - pH3 en fonction de la température

De l'ambiante jusqu'à 120°C environ, une diminution des bandes d'absorption de l'eau (flèche bleue - Figure 141) est observée. Les bandes d'absorption des modes de vibration correspondant aux ions ammonium restent stables jusqu'à 190°C environ. Au-delà de cette température, une baisse de l'intensité des pics de ce groupement est observée (courbes rouges

- Figure 141). A 210°C, le spectre IR est modifié de manière importante (Figure 142). Les intensités des pics correspondant aux ions ammonium (~1400 cm<sup>-1</sup>, ~850 cm<sup>-1</sup>) ont beaucoup diminué, et le massif correspondant aux ions uranyles s'est également modifié.

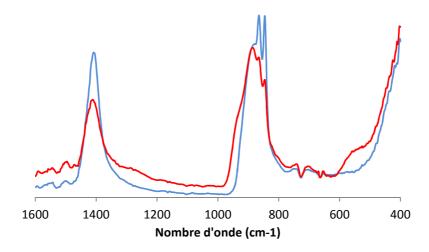


Figure 142 : Spectres IR de la poudre U-Zr - F/U = 2 - pH 3 à température ambiante (bleu) et à  $210^{\circ}$ C (rouge)

Ce départ tardif des ions ammonium montre que ceux-ci font partie intégrante du composé précipité au cours des conversions à pH et F/U élevés.

## II.B.2.i.(d) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur l'échantillon F/U = 2, pH 3 du système uranium-zirconium (Figure 143) entre 20 et  $800^{\circ}$ C avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}$ C/min. Cette analyse a été couplée à une spectromètrie de masse afin d'analyser la composition des phases émises correspondant aux pertes de masses observées. L'analyse par DRX du résidu de l'ATG indique que le produit final obtenu est  $U_3O_8$ .

La première perte de masse (-2,3% jusqu'à 140°C) correspond à une perte d'eau observée par spectroscopie IR et spectroscopie de masse. Celle-ci correspond, entre autre, à la perte de 2 molécules d'eau de la phase  $UO_4$ •4 $H_2O$  qui est présente en faible quantité dans les poudres obtenues à pH 3 pour le rapport F/U = 2. La seconde perte de masse (-11,7% jusqu'à 420°C) a été identifiée par spectroscopie de masse comme étant une perte d'eau et d'ammoniac et correspond la transition amorphe de la thermo diffraction (Figure 136). Les deux dernières pertes (-0,6% et -1,7%) correspondent respectivement, d'après l'analyse par D8HT (Figure 136), à la cristallisation des phases  $\alpha$ - et  $\beta$ -UO $_3$  puis leur décomposition en  $\alpha$ '-U $_3O_8$ .

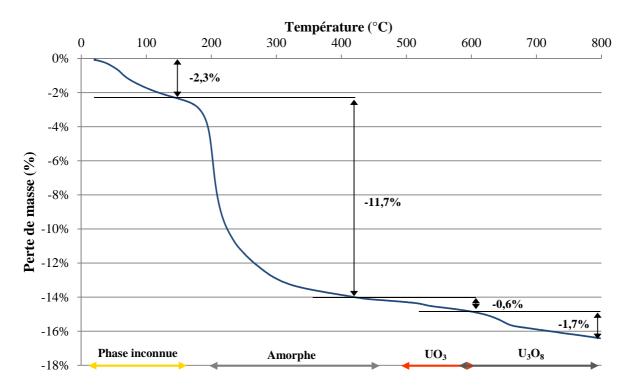


Figure 143 : Analyse thermogravimétrique de l'échantillon F/U = 2, pH 3 du système uranium-zirconium

L'attribution des pertes de masses en fonction de la température et de la nature des espèces émises est proposée Tableau 60, avec comme hypothèse que la première perte de masse n'est due qu'au départ de molécules d'eau de la phase UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O.

Tableau 60 : Attribution des différentes pertes de masses observées lors de l'ATG de U-Zr - F/U = 2 - pH 3

Température	Perte de masse	Masse molaire	Molécules		
20 - 140°C	-2,3%	7,9 g.mol <sup>-1</sup>	0,44 H <sub>2</sub> O		
140 - 420°C	-11,7%	40,3 g.mol <sup>-1</sup>	$O + 0.44 H_2O + 0.78 * ou$	(1,5 NH <sub>3</sub> )	
140 - 420 C	-11,7%	40,5 g.11101	$O + 0,44 \text{ H}_2O + 0,78 \cdot 0u$	$(0.75 \text{ NH}_3 + 0.75 \text{ H}_2\text{O})$	
420 - 880°C	-2,3%	7,9 g.mol <sup>-1</sup>	1/3 O		

En conclusion, la phase inconnue serait donc composée à 22% d'UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O et à 78% d'une phase de type peroxyde d'uranium dans laquelle les molécules d'eau ont été remplacées par des molécules d'ammoniac : UO<sub>4</sub>•1,5 NH<sub>3</sub> ou UO<sub>4</sub>•0,75 NH<sub>3</sub>•0,75 H<sub>2</sub>O.

# II.B.2.ii. Influence du pH et du rapport F/U sur la décontamination

# II.B.2.ii.(a) Décontamination en titane

Les facteurs de décontamination des conversions en présence de titane sont donnés Tableau 61. Les répartitions du titane entre les phases solides (poudre) et l'ensemble des phases aqueuses (solution) pour les différents rapports F/U sont données Figure 144. Les fuites en uranium en fonction du pH de conversion et du rapport F/U sont données Figure 145.

Tableau 61 : F.D. des conversions en présence de titane en fonction du pH et du rapport F/U

	pH 1	рН 1,5	pH 2	рН 2,5	рН 3
F/U = 0	3,4	1,1	1,0	1,0	1,0
F/U = 0,1	6,1	2,6	1,4	1,3	1,1
F/U = 0,5	4,0	-	2,4	-	2,1
F/U = 1	4,7	7,2	3,9	2,6	5,0
F/U = 2	6,3	5,2	6,8	4,5	4,3

Le calcul des facteurs de décontamination (Tableau 61) montre que la présence d'ions fluorure pour des rapports F/U > 0,5 augmente de manière significative les F.D. et ce indépendamment du pH. Pour des rapports F/U < 0,5 les F.D. sont en accord avec l'étude de solubilité du titane en fonction du pH pour le milieu  $H_2O$ . En effet, l'augmentation du pH audelà de 1 provoque la précipitation massive du titane et donc des F.D. $\approx$  1.

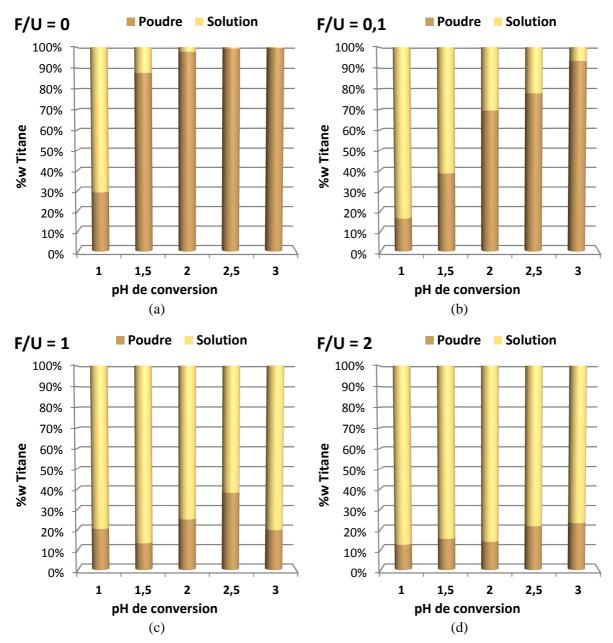


Figure 144 : Répartition du titane après conversion en fonction du pH et des rapports F/U = 0 (a), F/U = 0,1 (b), F/U = 1 (c) et F/U = 2 (d)

L'évolution de la répartition du titane en fonction du pH à F/U = 0 (Figure 144 (a)) est semblable aux résultats de l'étude de solubilité du titane, et donc des calculs de F.D. présentés Tableau 61. Un apport en ions fluorure modéré (F/U = 0,1 - Figure 144 (b)) permet une augmentation de la solubilité du titane pendant la conversion et ce quel que soit le pH de conversion.

Malgré la présence d'ions fluorure en grande quantité (rapports F/U de 1 - Figure 144 (c) - et 2 - Figure 144 (d)) par rapport à la concentration initiale en titane, une précipitation de l'ordre de 15% minimum est toujours observée pendant la conversion.

Cependant, une forte concentration en ions fluorure dans le milieu réactionnel n'est pas anodine du point de vue des fuites en uranium (Figure 145).

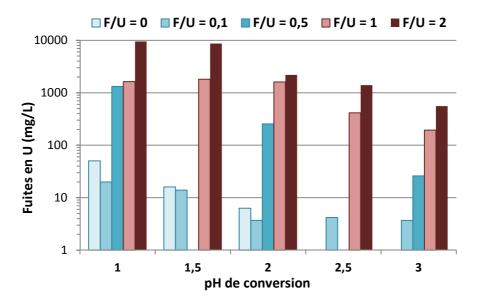


Figure 145 : Fuites en uranium à l'issue des conversions en présence de titane en fonction du pH et du rapport F/U

En l'absence d'ions fluorure, les fuites en uranium sont directement dépendantes du pH de conversion, et elles deviennent inférieures à 1 mg/L à partir de pH 2,5. Pour le rapport F/U de 0,1, les fuites en uranium sont similaires à celles du rapport 0 à l'exception des pH 2,5 et 3 pour lesquels la complexation des ions fluorure avec les ions uranyle produit des fuites en uranium de l'ordre de 4 mg/L. L'augmentation du rapport F/U au-delà de 0,1 provoque une augmentation brutale des fuites en uranium. A pH 1, les fuites passent donc d'une dizaine de mg/L à plus de 1 g/L voir 10 g/L pour le rapport F/U = 2. L'augmentation du pH de 1 à 3 permet de diviser les fuites par ~100 pour le rapport F/U = 0,5 et par ~10 pour les rapports 1 et 2, mais elles restent tout de même très importantes ([U] > 1 g/L).

# II.B.2.ii.(b) Décontamination en zirconium

Les facteurs de décontamination des conversions en présence de zirconium sont donnés **Tableau 62**. Les répartitions du zirconium entre les phases solides et l'ensemble des phases aqueuses pour les différents rapports F/U sont données Figure 146. Les fuites en uranium en fonction du pH de conversion et du rapport F/U sont données Figure 148.

Tableau~62: F.D.~des~conversions~en~pr'esence~de~zirconium~en~fonction~du~pH~et~du~rapport~F/U

	рН 1	рН 1,5	pH 2	рН 2,5	рН 3
F/U = 0	2,5	2,6	2,1	1,0	1,0
F/U = 0,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Chapitre III : Décontamination en présence de complexants

	pH 1	рН 1,5	pH 2	рН 2,5	рН 3
F/U = 0,5	1,0	-	1,0	-	1,0
F/U = 1	1,6	1,1	1,2	2,0	2,6
F/U = 2	1,5	1,9	2,0	1,9	2,0

En absence d'ion fluorure dans le milieu de la conversion, le F.D. est de l'ordre de 2,5 jusqu'à pH 2 où il chute brutalement jusqu'à atteindre 1 à partir de pH 2,5. Ceci est en accord avec la solubilité du zirconium dans l'eau pour laquelle une solubilité nulle est observée pour le zirconium lorsque le milieu évolue vers son équilibre thermodynamique.

Ce qui paraît plus inhabituel, en revanche, est l'absence totale de décontamination lorsque des ions fluorure sont introduits en quantité modérée dans le milieu (F/U = 0,1 et 0,5). D'après l'étude de solubilité et la bibliographie, la présence d'ions fluorure devrait normalement favoriser la mise en solution du zirconium or, dans cette étude, une forte précipitation de cet élément est observée (Figure 146 (b)).

Lorsque la quantité de fluorures dans le milieu augmente fortement (F/U = 1 et 2), une réaugmentation des F.D. est observée. Pour le rapport F/U = 2, les F.D. obtenus semblent stables à une valeur de 2 quel que soit le pH. Pour le rapport F/U = 1, une diminution du F.D. est observée entre pH 1 et 2, puis une augmentation avec le pH passé ce seuil. Afin de vérifier cette tendance, une conversion supplémentaire à pH 3,5 a été réalisée et conduit à un F.D. = 1,7. Au-delà de pH 3 il n'y a donc à nouveau diminution du F.D. Comme pour le titane, les explications de ces évolutions se trouvent dans l'étude de la répartition du zirconium entre les phases solides et aqueuses (filtrats et lavages) (Figure 146 (c) et (d))

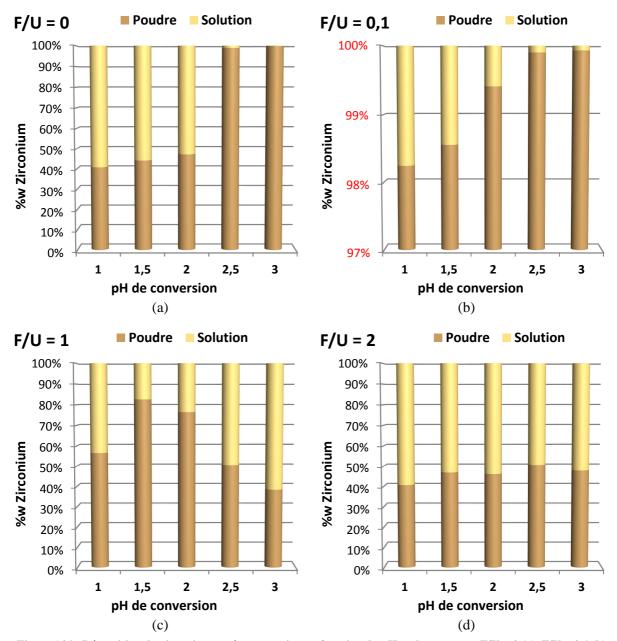


Figure 146 : Répartition du zirconium après conversion en fonction du pH et des rapports F/U=0 (a), F/U=0,1 (b), F/U=1 (c) et F/U=2 (d)

Pour le rapport F/U = 0, une solubilité nulle du zirconium est observée au-delà de pH 2. Avant ce pH, une reprécipitation du zirconium au cours de la réaction de conversion est observée à hauteur de 40 à 50%. Pour les rapports F/U = 0,1 et 0,5, la présence de la quasitotalité du zirconium (%w Poudre > 96% quel que soit le pH) dans la phase solide explique les piètres résultats des facteurs de décontamination. Cependant, cette précipitation abondante n'est pas encore élucidée. En effet, lorsque l'on reproduit des conditions de concentration en zirconium et HF similaires à celles des conversions à rapport F/U = 0,1 ou 0,5, aucune précipitation n'est observée lors de l'ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il y aurait donc des synergies entre les phénomènes de complexation des ions fluorure avec l'uranium et le zirconium, la

précipitation de l'uranium sous forme peroxyde et les réactions d'hydrolyse du zirconium qui conduiraient, lorsque les ions fluorure sont minoritaires dans le milieu, à la forte précipitation du zirconium. La forme précipitée du zirconium la plus probable dans ces conversions est le tétrafluorure de zirconium monohydrate - ZrF<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O - qui est peu soluble en solution aqueuse, même en présence d'ions fluorure [JERD-2009], la grande majorité des complexes fluorés du zirconium ne dépassant pas la stœchiométrie 1:4 dans cette gamme de concentration en ions fluorure (Figure 147 - Flèche rouge).

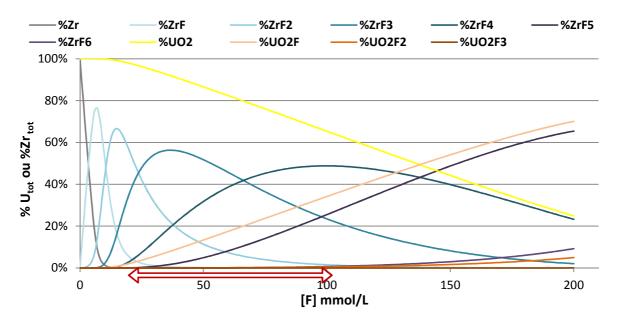


Figure 147 : Répartition du zirconium et de l'uranium en fonction de la concentration en ions fluorure -  $[Zr]tot = 0,6 \text{ g/L}, [U]_{tot} = 50 \text{ g/L}$ . Calculs réalisés avec le logiciel Speciation - Calculation and Display - les phénomènes d'hydrolyse ne sont pas pris en compte

Lorsqu'une quantité plus importante d'ions fluorure est présente dans le milieu réactionnel (F/U = 1 et 2), une mise en solution plus importante du zirconium est observée. Tout comme pour le titane, une forte quantité d'ions fluorure permet de garder une partie du zirconium en solution de manière indépendante du pH du milieu réactionnel. Cependant, les ions fluorure complexent de façon très importante les ions uranyle et provoquent des fuites en U jusqu'à une dizaine de g/L pour les pH acides (Figure 148). Une diminution progressive d'un facteur 10 est également observée avec l'augmentation du pH.

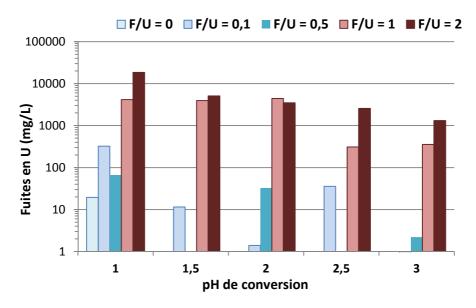


Figure 148 : Fuites en uranium à l'issue des conversions en présence de zirconium en fonction du pH et du rapport F/U

# II.C. Conclusion de l'étude de la décontamination en Ti et Zr

Lors de la précipitation de l'uranium en présence du titane ou de zirconium le pH et le rapport F/U influencent la nature du solide obtenu en fin de conversion. En absence d'ions fluorure et jusqu'à F/U = 0.5, la phase obtenue est systématiquement la phase peroxyde d'uranium  $UO_4$ •4 $H_2O$ . Les cristallites obtenues se présentent sous la forme de fines aiguilles en présence d'HF et sous forme de grains de forme non définie en absence d'ions fluorure. Pour des rapports F/U > 0.5, une nouvelle phase est synthétisée pour des pH moins acides. Le rapport F/U = 1 se présente comme un point charnière entre la synthèse de la phase peroxyde hydratée pure et une phase peroxyde dans laquelle des molécules d'ammoniac remplacent les molécules d'eau pour des  $pH \ge 2.5$ .

Un gain important de la conservation de la solubilité du titane est observé lors de l'addition d'une faible quantité d'ions fluorure dans le milieu réactionnel. A l'inverse, cet ajout en présence de zirconium conduit à l'insolubilité de cet élément au cours de la conversion. Pour des quantités d'ions fluorure plus importantes (proches de la composition des imbrûlés de fluoration), titane et zirconium sont respectivement à 80% et 60% retenus en solution et ce indépendamment du pH. Mais les phénomènes de complexation de l'uranium avec les ions fluorure conduisent à une très grande augmentation des fuites en uranium. Le recyclage des imbrûlés de fluoration tel quels ne semble donc pas viable d'un point de vue industriel.

Lors des expériences préliminaires de conversion des concentrés miniers Cominak et Somaïr, pas ou peu de décontamination n'étant observée à l'issue des réactions, quel que soit le pH ou la présence ou non d'ions fluorure. Afin d'en comprendre la raison, une étude de conversion de l'uranium en peroxyde d'uranium à partir d'un système dans lequel tous les éléments sont initialement en solution a été réalisée. Concernant le zirconium, en absence d'ions fluorure, une légère décontamination (F.D = 2,5) est observée pour un pH de conversion de 1. Pour des rapports F/U de 0,1 à 0,5 (soit des rapports F/Zr de 3 à 15), la réalisation de la réaction de conversion sur le système conduit à une reprécipitation massive et systématique du zirconium. Le zirconium présent dans ces deux composés, qui n'est déjà pas ou très peu soluble initialement (F.D.  $\approx 1$  à pH 1 pour Cominak et Somaïr), a donc vu sa solubilité encore diminuée lors des conversions pour des rapports F/Zr = 3 ou 6, expliquant ainsi les résultats médiocres de la décontamination des conversions de Cominak-650°C et Somaïr-650°C en présence d'ions fluorure.

# FICHE RECAPITULATIVE

# **Utilisation de ligands organiques : décontamination en vanadium**

Augmentation de la solubilité du vanadium Augmentation des fuites en uranium F.D. moins bon qu'en absence de ligand

Formation de complexes de vanadium et d'uranium, caractérisés par DRX sur monocristaux :

- $(UO_2)(NO_3)Cl_3$ • $[8HQ-H]_2$ • $2H_2O$
- $(UO_2^{2+})_2 \cdot [AHA^-]_4 \cdot 2H_2O$
- $Na^{+}[(VO_{2}^{+})(AHA^{-})_{2}] \cdot 2H_{2}O$

# **Utilisation de fluorures : décontamination en titane et zirconium**

Augmentation du domaine de solubilité de Ti et Zr en présence d'ions fluorure Précipitation de l'uranium sous forme peroxyde (UO<sub>4</sub>) quel que soit le pH et le rapport F/U Phases majoritaires observées après conversion en fonction du pH et du rapport F/I

F/U pH	0	0,1	1	2
1				UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O
1,5			$UO_4$ • $4H_2O$	004*41120
2	$UO_4$ • $4H_2O$	$UO_4$ • $4H_2O$		
2,5			UO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O +	$UO_4$ • $xNH_3$ • $yH_2O$
3			$UO_4$ • $xNH_3$ • $yH_2O$	

# • <u>Titane</u>:

- o Nécessité de la présence d'ions fluorure pour le maintien en solution du titane
- o  $F/U \ge 1$ :
  - > [Ti]<sub>solution</sub> à l'issue de la conversion indépendante du pH
  - Fuites minimales en uranium > 100ppm

# • Zirconium:

- o Précipitation massive du zirconium pour  $0,1 \le F/U \le 1$
- o F/U > 2:
  - > [Zr]<sub>solution</sub> à l'issue de la conversion indépendante du pH
  - Fuites minimales en uranium > 100ppm

# **CONCLUSION GENERALE**

Le procédé actuel de fabrication du combustible nucléaire conduit à la consommation importante de produits chimiques qu'ils soient organiques tels que le TBP ou le dodécane, ou inorganiques tels que l'ammoniac ou l'acide nitrique. Cette consommation génère de nombreux effluents nécessitant la mise en place de systèmes de retraitement et/ou de recyclage. L'étude d'un nouveau procédé de transformation des concentrés miniers en UF<sub>4</sub> est étudiée par le Hall de Recherche de Pierrelatte (AREVA) depuis maintenant plusieurs années. Ce procédé est basé sur la transformation directe des concentrés miniers en UF<sub>4</sub>, afin d'obtenir un gain considérable en termes de production d'effluents et de gestion des déchets. Mais les différences de réactivité des différents concentrés miniers reçus par l'usine Comurhex ne permettent pas une application directe de la réaction d'hydrofluoration à tous les concentrés. Une étape dite de réactivation via la conversion des oxydes d'uranium en peroxyde d'uranium, UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O, a été développée et permet ainsi d'obtenir un très fort gain de réactivité de tous les concentrés miniers face à la réaction d'hydrofluoration.

La composition chimique des concentrés miniers est variable d'une mine à l'autre et ils peuvent contenir de nombreuses impuretés à diverses concentrations. Le procédé industriel actuel permet l'obtention d'un uranium de haute pureté avant les étapes d'hydrofluoration et de fluoration. A l'inverse, l'étape de réactivation ne permet la décontamination que de certaines impuretés telles que le molybdène, mais d'autres, telles que le vanadium, le titane et le zirconium, se retrouvent en concentrations importantes dans le peroxyde d'uranium. Les objectifs de cette étude étaient donc de comprendre les mécanismes et les paramètres qui entrent en jeu dans la présence finale de ces impuretés dans le peroxyde d'uranium afin d'optimiser le pouvoir décontaminant de cette étape de conversion.

L'étude bibliographique a permis d'étudier et de comprendre la nature et la réactivité des espèces vanadium, titane ou zirconium en solution aqueuse en présence ou non des différents réactifs de la conversion tels que l'eau oxygénée, ou les acides inorganiques. L'étude des procédés, industriels ou non, de séparation de l'uranium de ces différents éléments a permis de mettre en évidence la faisabilité de telles séparations ainsi que les moyens pour y parvenir.

Dans le cas du vanadium, l'étude approfondie de l'influence des multiples paramètres expérimentaux sur la réactivité et la décontamination de plusieurs composés uranylevanadate, synthétiques et naturels, a permis de mettre en évidence la grande importance d'une bonne maîtrise de la cinétique de conversion ainsi que du pH auquel elle se déroule. En effet, une cinétique trop rapide, via un ajout d'eau oxygénée trop rapide et dans des proportions trop importantes, conduit à la solubilisation en grande quantité de l'uranium et du vanadium, conduisant ainsi la reprécipitation d'une phase uranyle-vanadate de type carnotite. A l'inverse, une cinétique de conversion maîtrisée par un ajout lent d'eau oxygénée au milieu permet à l'uranium de reprécipiter sous forme de peroxyde tandis que le vanadium est progressivement mis en solution. Le pH de conversion agit, quand à lui, sur la cinétique, la solubilisation et le maintien du vanadium en solution. Un pH trop acide aura donc tendance à augmenter significativement la cinétique de conversion et empêcher la mise en solution par reprécipitation du peroxyde sur la phase solide non encore convertie. A l'inverse, un pH moins acide permet une cinétique ralentie et une solubilisation du vanadium accrue par la présence d'eau oxygénée non encore complexée, la concentration en uranium soluble étant alors faible.

L'application de ces observations au concentré minier Langer-Heinrich a permis l'optimisation des différents paramètres expérimentaux afin d'obtenir de très bon résultats en décontamination en vanadium tout en conservant une bonne cinétique de conversion. De plus, les expériences menées sur l'influence du mode, batch ou continu, de la conversion ont permis de montrer que le passage de l'échelle laboratoire (faible concentration en U et mode batch) à une échelle industrielle (forte concentration en U et mode continu) devrait permettre la solubilisation de plus de 95% du vanadium en fin de conversion.

L'étude de l'influence d'un ajout de ligands sur la réaction de conversion et la décontamination en vanadium, titane et zirconium a été réalisée.

Pour le vanadium, diverses molécules organiques ont été testées : 8-hydroxyquinoline, acide acétohydroxamique et acide N-hydroxyiminodiacétique. Ces trois molécules ont montré des affinités marquées avec le vanadium, permettant des gains significatifs de la mise en solution de cet élément à l'issue de la réaction de conversion. Cependant, la haute teneur en uranium conduit également à la formation de complexes avec cet élément, augmentant ainsi les fuites en uranium de manière significative. La résultante de ces deux effets antagonistes conduisant à une baisse globale du facteur de décontamination, l'utilisation de ligands

organiques dans la réaction de conversion n'a pas été continuée durant ce travail. Toutefois, cette étude a permis de mettre en évidence la formation de nouveaux complexes du vanadium et de l'uranium avec ces molécules dont les structures ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'étude de la décontamination en éléments +IV tels que titane et zirconium, s'est basée sur la faisabilité d'une boucle de recyclage des imbrûlés de fluoration et donc de la réalisation de la réaction de conversion en présence d'une quantité importante d'ions fluorure. Les études menées sur la solubilité de ces deux éléments ont montré une bonne stabilisation en solution et sur une large gamme de pH grâce à l'ajout d'eau oxygénée mais surtout l'ajout d'ions fluorure. Cependant, la forte concentration en uranium par rapport à ces deux éléments conduit au déplacement des équilibres de complexation des ions fluorure en faveur de l'uranium et de très importantes fuites en uranium sont observées pour des rapports F/U supérieurs à 1. En plus de ces fuites importantes, une reprécipitation partielle du titane et du zirconium dans le peroxyde d'uranium est observée à l'issue de la conversion. Les réactivités du titane et du zirconium au milieu de la conversion se sont avérées très différentes.

Pour le titane, un gain du facteur de décontamination est observé dès un ajout modéré d'ions fluorure dans le milieu et un maintien en solution de plus de 87% du titane est obtenu pour le rapport F/U de 1 à pH 1,5. Pour le zirconium, la plus grande solubilité de ce dernier permet un maintien de cet élément en solution à hauteur de 60% pour des pH inférieurs à 2 en l'absence d'ions fluorure. Cependant, l'ajout d'ions fluorure conduit à la précipitation du zirconium, conduisant à une décontamination nulle pour des rapports F/U faibles et des de valeurs comparables aux conversions réalisées sans fluorures pour des rapports F/U élevés.

Le recyclage des imbrûlés de fluoration semble donc techniquement faisable, les impuretés étant complexées par les ions fluorure et permettant ainsi la précipitation de l'uranium sous forme de peroxyde purifié.

En résumé, l'optimisation des paramètres expérimentaux de la conversion permettant une nette amélioration de la décontamination de l'uranium au cours de la réaction de conversion en peroxyde d'uranium peut être réalisée par :

# Concentrés riches en vanadium

- Travail à un pH minimal de 2,5
- Cinétique de conversion modérée (environ 8h)

- Conversion en mode continu et concentration en uranium modérée

# Imbrûlés de fluoration

- Travail à F/U  $\sim 1$  et à pH  $\sim 1,5$
- Possibilité d'utiliser un mixte I.F./oxyde riche en zirconium/titane
- Mais nécessité de mettre en place une boucle de récupération de l'uranium soluble

La gestion des paramètres expérimentaux permet donc une amélioration significative de la décontamination du peroxyde d'uranium en vanadium, titane et zirconium. Ces éléments n'étant pas les seules impuretés rencontrées dans les concentrés miniers, il sera intéressant de poursuivre cette étude sur d'autres espèces telles que les produits de filiation de l'uranium (thorium, radium, protactinium...) sur d'autres impuretés qui sont souvent retrouvées dans les minerais uranifères (baryum, arsenic, antimoine, tantale...).

Ensuite, des essais pilotes puis, si concluant industriels, devront être réalisés afin de valider les aspects techniques d'un maintien du pH à des valeurs cibles pour des volumes et des concentrations en uranium beaucoup plus importants que ceux de l'échelle du laboratoire afin de valider les observations menées au cours de ce travail.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- [ABER-1993] M. Åberg and J. Glaser, *Inorganica Chim. Acta*, 206, 1993, 53-61.
- [ABRA-1993] F. Abraham, M. Saadi, and C. Dion, J. Mater. Chem., 3, 1993, 459-463.
- [AHRL-1990] S. Ahrland, G. Hefter, B. Norén, D. E. Cox, S. Larsen, M. Wilgocki, and S. Wold, *Acta Chem. Scand.*, 44, 1990, 1-7.
- [AHRL-1963] S. Ahrland, D. Karipides, and B. Norén, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, 411-424.
- [AHRL-1971] S. Ahrland and L. Kullberg, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, 3457-3470.
- [ALI-2002] K. Ali, Complexation of vanadium(IV) and vanadium(V) with hydroxamic acid, Université de Karachi, 2002.
- [ALON-1999] B. Alonso and J. Livage, J. Solid State Chem., 148, 1999, 16-19.
- [**AMER-1994**] A. M. Amer, *Hydrometallurgy*, 36, **1994**, 95-107.
- [ANDE-1987] G. Anderegg, E. Koch, and E. Bayer, *Inorganica Chim. Acta.*, 127, 1987, 183-188.
- [ANDR-1997] I. Andrieu, Analyses texturales et caractérisations par résonances magnétiques (R.M.N. 51V et R.P.E.) de catalyseurs polyoxométallates performants pour la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique, Université Lille 1 Sciences et Technologies, 1997.
- [ANTI-2008] A. Antignano and C. E. Manning, *Chem. Geol.*, 255, 2008), 283-293.
- [APPL-1965] D. E. Appleman and H. T. J. Evans, Am. Mineral., 50, 1965, 825-842.
- [BACH-1961] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, and W. H. Barnes, *Z. Fuer Krist. Krist. Krist. Krist.*, 115, 1961, 110-131.
- [BAHG-2005] A. A. Bahgat, F. A. Ibrahim, and M. M. El-Desoky, *Thin Solid Films*, 489, **2005**, 68-73.
- [BART-1958] P. B. J. Barton, Am. Mineral., 43, 1958, 799-817.
- [BENN-1990] G. Benner and B. G. Müller, Z. Für Anorg. Allg. Chem., 588, 1990, 33-42.
- [BERN-1988] P. Bernasconi, J. E. Poirier, G. Bouzat, P. Blazy, J. Bessiere, and R. Durand, *Int. J. Miner. Process.*, 23, 1988, 293-310.
- [BHAT-1989] M. N. Bhattacharjee, M. K. Chaudhuri, and N. S. Islam, *Inorg. Chem.*, 28, 1989, 2420-2423.
- [BLAIR-1958] A. J. Blair, D. A. Pantony, and G. J. Minkoff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 1958, 316-331.
- [BOTT-1976] I. L. Botto and E. J. Baran, Z. Für Anorg. Allg. Chem., 426, 1976, 321-332.
- [BRAU-1963] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press New York London, 1963.

- [BROW-2005] P. L. Brown, F. J. Mompean, M. Illemassène, and OECD Nuclear Energy Agency, *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Gulf Professional Publishing, Elsevier, Amsterdam London, 2005.
- [BRUY-1999] V. I. Bruyère, P. J. Morando, and M. A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 209, 1999, 207-214.
- [BUON-1975] J. A. Buono, J. C. Buono, and J. L. Fasching, *Anal. Chem.*, 47, 1975, 1926-1930.
- [BURN-1999] P. C. Burns and R. Finch, *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1999.
- [BUSL-1962] Y. A. Buslaev, V. A. Bochkareva, and N. S. Nikolaev, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 11, 1962, 361-364.
- [BUTL-1994] A. Butler, M. J. Clague, and G. E. Meister, *Chem. Rev.*, 94, 1994, 625-638.
- [CAGL-1960] V. Caglioti, L. Ciavatta, and A. Liberti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 1960, 115-124.
- [CHAK-1977] M. Chakrovorty and S. M. Khopkar, *Chromatographia*, 10, 1977, 372-376.
- [CHAN-2003] G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, and J. Livage, *Catal. Today*, 78, **2003**, 85-89.
- [CHER-2010] N. G. Chernorukov, O. V. Nipruk, A. V. Knyazev, and Y. P. Pykhova, *Radiochemistry*, 52, 2010, 133-137.
- [CHIP-1995] A. M. Chippindale, P. G. Dickens, G. J. Flynn, and G. P. Stuttard, *J. Mater. Chem.*, 5, 1995, 141.
- [CONN-1964] J. A. Connor and E. A. V. Ebsworth, *Advancs in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, H. J. Emeléus and A. G. Sharpe 1964, 279–381.
- [CRAN-1998] D. C. Crans and A. S. Tracey, *Vanadium Compdounds*, American Chemical Society, Washington, DC, 1998,2–29.
- [CURT-2002] E. Curti and C. Degueldre, *Radiochim. Acta*, 90, 2002, 801-804.
- [DIBR-2002] I. A. Dibrov, D. E. Chirkst, and T. E. Litvinova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 75, 2002, 195-199.
- [DOWN-1983] D. M. Downey and C. L. McLaughlin, *Radiochim. Acta*, 33, 1983, 91-95.
- [EARY-1983] L. E. Eary and L. M. Cathles, *Metall. Trans.*, B, 14, 1983, 325-334.
- [ECKE-1989] H. Eckert and I. E. Wachs, J. Phys. Chem., 93, 1989, 6796-6805.
- [EIDS-1985] A. F. Eidson, Anal. Chem., 57, 1985, 2134-2138.
- [EINA-1979] H. Einaga, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, 1917-1919.
- [EINA-1981] H. Einaga and Y. Komatsu, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1981, 2443-2448.
- [EVAN-1958] H. T. Evans Jr. and R. M. Garrels, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 1958, 131-149.
- [FONT-2000] C. J. Fontenot, J. W. Wiench, M. Pruski, and G. L. Schrader, *J. Phys. Chem.*, B, 104, 2000, 11622-11631.
- [FRIT-1966] J. S. Fritz and D. H. Schmitt, *Talanta*, 13, 1966, 123-128.

- [FROS-2005a] R. L. Frost, J. Cejka, M. L. Weier, and H. Dermot, *Vib. Spectrosc.*, 39, 2005, 131-138.
- [FROS-2005b] R. L. Frost, K. L. Erickson, M. L. Weier, and O. Carmody, *Spectrochim. Acta*, 61A, **2005**, 829-834.
- [GAO-2004] Y. Gao, Y. Masuda, H. Ohta, and K. Koumoto, *Chem. Mater.*, 16, **2004**, 2615-2622.
- [GEE-2006] B. A. Gee, Solid State Nucl. Magn. Reson., 30, 2006, 171-181.
- [GILS-1973] T. R. Gilson, O. F. Bizri, and N. Cheetham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 291-294.
- [GRAN-2005] S. Grandjean, A. Beres, C. Maillard, and J. Rousselle, *WO* 2005/119699 **2005**.
- [GRES-1986] M. J. Gresser, A. S. Tracey, and K. M. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1986, 6229-6234.
- [GRIF-1969] W. P. Griffith and P. J. B. Lesniak, J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor., 1969, 1066-1071.
- [GRZE-1996] A. Grzechnik and P. F. McMillan, *Solid State Commun.*, 99, 1996, 869-871.
- [HENR-1982] H. G. Henry and N. Reno, US 4330509, 1982.
- [HUBR-2007] T. Hubregtse, *Structural investigations of amavadin-based vanadium complexes*, Delft University of Technology, 2007.
- [INOU-1984] A. Inoue and T. Tsujino, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 1984, 122-125.
- [JAFF-1980] N. Jaffrezic-Renault, H. Poirier-Andrade, and D. H. Trang, *J. Chromatogr.*, A, 201, **1980**, 187-192.
- [JASW-1991] J. S. Jaswal and A. S. Tracey, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 3718-3722.
- [JDID-1990] E. A. Jdid, P. Blazy, A. Mahamadou, and R. Durand, *Sep. Sci. Technol.*, 25, 1990, 701-710.
- [JERD-2009] J. Jerden, J. Fortner, and D. Stepinski, *Dissolution of Zirconium-Bonded*, *Monolithic, Uranium-Molybdenum Fuel for Uranium Recovery*, Argonne National Laboratory, **2009**.
- [JORD-1997] E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, and J. Kervennal, *Zeolites*, 19, 1997, 238-245.
- [**JOUB-1987**] P. Joubert, *US* 4675166, **1987**.
- [KELL-2007] D. E. Keller, B. M. Weckhuysen, and D. C. Koningsberger, *Chemistry A European Journal*, 13, 2007, 5845-5856.
- [KICI-1989] S. Kiciak, *Talanta*, 36, 1989, 711-715.
- [KIM-2009] K.-W. Kim, Y.-H. Kim, S.-Y. Lee, J.-W. Lee, K.-S. Joe, E.-H. Lee, J.-S. Kim, K. Song, and K.-C. Song, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2009, 2355-2361.
- [KIM-2011] K.-W. Kim, J.-T. Hyun, K.-Y. Lee, E.-H. Lee, K.-W. Lee, K.-C. Song, and J.-K. Moon, *J. Hazard. Mater.*, 193, **2011**, 52-58.
- [KLEI-1952] K. E. Kleiner, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 22, 1952, 17.

- [KORK-1963] J. Korkisch, G. Arrhenius, and D. P. Kharkar, *Anal. Chim. Acta*, 28, 1963, 270-277.
- [KOVA-2009] N. I. Kovalenko and B. N. Ryzhenko, *Geochem. Int.*, 47, 2009, 405-413.
- [KRIS-1984] B. Krismer and A. Hoppe, *US* 4446116, **1984**.
- [KVAS-2013] K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, P. Martin, and P. Glatzel, *Phys. Rev. Lett.*, 111, 2013, 253002.
- [LAPI-2003] O. B. Lapina, A. A. Shubin, D. F. Khabibulin, V. V. Terskikh, P. R. Bodart, and J.-P. Amoureux, *Catal. Today*, 78, **2003**, 91-104.
- [LAPI-1992] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, A. A. Shubin, V. N. Krasilnikov, and K. I. Zamaraev, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 24, 1992, 457-525.
- [LARS-1964] A. C. Larson, R. B. Roof, and D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.*, 17, 1964, 555-558.
- [LAVA-2014] J.-P. Laval, *Acta Crystallogr.*, C, 2014.
- [LEBR-2009] P. Lebrun, F. Cesbron, J.-M. Le Cléac'h, and J. Lebocey, *Minéraux uranifères : uraninite et quelques minéraux d'uranium dérivés ou associés*, les Éd. du Piat, Saint-Julien-du-Pinet, 2009.
- [LEWI-1958] D. Lewis, J. Phys. Chem., 62, 1958, 1145-1146.
- [LIVA-1998] J. Livage, Coord. Chem. Rev., 178-180, 1998, 999-1018.
- [LONG-2007] J. M. Longo, P. Kierkegaard, C. J. Ballhausen, U. Ragnarsson, S. E. Rasmussen, E. Sunde, and N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.*, 24, **1970**, 420-426.
- [LUNT-2007] D. Lunt, P. Boshoff, and Z. El-Ansary, J. South. Afr. Inst. Min. Metall., 107, 2007.
- [MAEC-1958] W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott, and J. E. Rein, *Anal. Chem.*, 30, 1958, 1902-1907.
- [MALV-2013] AREVA NC Malvési, Rapport D'information Sur La Sûreté Nucléaire et La Radioprotection de l'INB ECRIN, 2013.
- [MAKA-1961] S. Z. Makarov and L. V. Ladelnova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 10, 1961, 889-893.
- [MARC-2000] Z. Marczenko and M. Balcerzak, Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Elsevier, 2000.
- [MAZU-2014] K. Mazurek and S. Drużyński, J. Chem. Eng. Data, 59, 2014, 1468-1475.
- [MCWH-1974] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Phys. Rev. B* 10, 1974, 490-495.
- [MIHA-2014] I. Mihalcea, C. Falaise, C. Volkringer, N. Henry, and T. Loiseau, *Inorg. Chem. Commun.*, 44, 2014, 63-66.
- [MISA-2006] P. Misaelides, G. Gallios, S. Sarri, D. Zamboulis, E. Pavlidou, N. Kantiranis, I. Anousis, I. Zhuravlev, and V. V. Strelko, *Sep. Sci. Technol.*, 41, 2006, 97-110.
- [MIYA-2005] Y. Miyazaki, S. Matsuoka, Y. Miura, H. Sakashita, and K. Yoshimura, *Polyhedron*, 24, 2005, 955-994.

- [MONR-2010] F. Monroy-Guzman, D. Trubert, L. Brillard, M. Hussonois, O. Constantinescu, and C. Le Naour, *J. Mex. Chem. Soc.*, 54, **2010**, 24-33.
- [MORE-2012] B. Morel, L. Leite, L. Moch, A. Demourgues, R. Clarenc, A. Tressaud, and E. Durand, *WO* 2012168420 A1, 2012.
- [MUHL-1970] J. Mühlebach, K. Müller, and G. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2381-2380.
- [OBBA-2004] S. Obbade, C. Dion, M. Saadi, S. Yagoubi, *J. Solid State Chem.*, 177, 2004, 3909-3917.
- [PARS-1916] C. L. Parsons, R. B. Moore, S. C. Lind, and O. C. Schaefer, *Ind. Eng. Chem.*, 8, 1916, 48-53.
- [PATI-2011] S. S. Patil, G. A. Thakur, and M. M. Shaikh, *International Scholary Research Notices*, 2011.
- [PATT-1983] S. P. Pattnaik, T. K. Mukherjee, and C. K. Gupta, *Metall. Trans.*, B, 14, 1983, 133-135.
- [PEAC-2004] C. L. Peacock and D. M. Sherman, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, **2004**, 1723-1733.
- [PERS-2002] V. Pershina, D. Trubert, C. Le Naour, and J. V. Kratz, *Radiochim. Acta*, 90, 2002, 869-877.
- [**POST-1976**] K. Post and R. G. Robins, *Electrochimica Acta*, 21, **1976**, 401-405.
- [QIN-2006] D. Qin and H. Chen, J. Mater. Sci., 41, 2006, 7059-7063.
- [**REUS-1962**] R. E. Reusser, *US 3034856 A*, **1962**.
- [RICE-2007] N. W. Rice and F. Sebba, J. Appl. Chem., 15, 2007, 105-109.
- [RICH-1949] A. C. Richardson, F. M. J. Stephens, D. D. Rabb, R. C. Merritt, and R. D. Kesler, *The Recovery of Uranium from Carnotite Ores. Final Report*, Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, 1949.
- [RIJT-1971] H. T. Rijnten, *Zirconia*, Université de Technologie de Delft, 1971.
- [ROSC-1868] H. E. Roscoe, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1868, 1-27.
- [SADI-1988] M. Sadiq, Mar. Chem., 23, 1988, 87-96.
- [SCHW-1985] P. Schwendt, D. Joniakova, and V. Ezr, *Chem. Pap.*, 39, 1985, 353-360.
- [SCHW-1988] P. Schwendt and M. Pisarcik, *Chem. Pap.*, 42, 1988, 305-310.
- [SHAK-1979] K. Shakir and M. Aziz, *Transit. Met. Chem.*, 4, 1979, 244-249.
- [SKIB-1993] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, and H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **1993**, 7351-7362.
- [STUA-1968] W. I. Stuart and T. L. Whateley, *Composition and Structure of Ammonium Uranates*, Research Establishment Lucas Heights, Australie, **1968**.
- [SUGA-1974] K. F. Sugawara, H. H. Weetall, and G. D. Schucker, *Anal. Chem.*, 46, 1974, 489-492.
- [SURN-2003] S. Surnev, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, *Prog. Surf. Sci.*, 73, 2003, 117-165.

- [TAKE-2005] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, 2005.
- [TANA-1988] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, and S. Yoshida, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, 84, 1988, 2987-2999.
- [TANC-1995] N. Tancret, S. Obbade, and F. Abraham, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32, 1995, 195-207.
- [TAVA-2014] M. R. Tavakoli and D. B. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, 147–148, **2014**, 83-89.
- [THOM-1990] K. W. Thomas and H. L. Smith, *Collected Radiochemical and Geological Procedures 5th Ed*, Jacob Kleinberg, Los Alamos Laboratory, **1990**.
- [THOM-2011] R. Thomas, Réactivation des oxydes d'uranium en vue de leur hydrofluoration : influence des additifs et mécanismes, Université Lille 1 Sciences et Technologies, 2011.
- [THOM-2012] R. Thomas, F. Abraham, D. Amaraggi, M. Arab, B. Morel, and M. Rivenet, *WO* 2012084740 A1, 2012.
- [THOM-1985] R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 24, 1985, 3542-3547.
- [THUN-1957] A. Thunaes, A. E. Brown, and T. A. Rabbitts, *US* 2813003, 1957.
- [TRAC-1987] A. S. Tracey, M. J. Gresser, and K. M. Parkinson, *Inorg. Chem.*, 26, 1987, 629-638.
- [TRAC-2003] A. S. Tracey, Coord. Chem. Rev., 237, 2003, 113-121.
- [VEYL-1998] A. Veyland, L. Dupont, J.-C. Pierrard, J. Rimbault, and M. Aplincourt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1998, 1765-1779.
- [VOLD-1985] G. M. Vol'Dman, A. M. Reznik, and A. O. Bajkonurova, Ž. Neorg. Him., 30, 1985, 2005-2009.
- [WAAL-1991] D. de Waal, *Mater. Res. Bull.*, 26, 1991, 893-900.
- [WAZN-2006] M. Wazne, X. Meng, G. P. Korfiatis, and C. Christodoulatos, *J. Hazard. Mater.*, 136, 2006, 47-52.
- [WEAS-1972] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics 53rd Ed.*, The Chemical Rubber Co. **1972**.
- [WILL-1978] W. J. Williams and A. H. Gillam, *The Analyst*, 103, 1978, 1239.
- [WOOL-2000] M. Woolery, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [VANN-2006] Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, 2006.
- [YU-1988] B.-Z. Yu and W. N. Hansen, *Microchim. Acta*, 94, 1988, 189-194.

# **ANNEXE I**

# Protocoles expérimentaux

## I. Système uranium-vanadium

#### I.A. Conversion dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1M

Ce protocole a été appliqué aux conversions suivantes :

- $\triangleright$  Etude de la réactivité de  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_2V_2O_{11}$ ,
- $\triangleright$  Etude de l'influence de la concentration en  $H_2O_2$ ,
- $\triangleright$  Etude de l'influence des ions phosphates avec  $U_2V_2O_{11}$ ,
- Etude de l'influence des stabilisants de l'eau oxygénée,
- Etude de l'influence des ligands 8HQ, AHA et H3-hida.

#### **Protocole:**

0.5 g de poudre sont introduits dans 10mL d'une solution d'eau oxygénée 1M contenant des ions sulfates via une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  0.5M pour un rapport molaire  $SO_4/U$  de 0.125.

Le milieu est laissé sous agitation à température ambiante pendant 8h.

Filtration sur büchner et lavage de la poudre par 10 mL d'une solution  $H_2O_2$  à 0,1%, les deux fractions aqueuses (filtrat et lavage) sont récupérées séparément.

Séchage de la poudre sous hotte à température ambiante.

## I.B. Conversion avec ajouts fractionnés ou continu d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ce protocole a été appliqué aux conversions suivantes :

- ➤ Etudes sur LH-650°C et LH-200°C, Cominak-650°C, Somaïr-650°C,
- ➤ Etude de l'influence des ions phosphate avec LH-Carnotite,
- $\triangleright$  Etude à pH 2,5 sur  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et  $U_2V_2O_{11}$ ,
- ➤ Conversion à 300 g/L en uranium sur LH-200°C.

#### **Protocole:**

Une masse m de poudre est mise en suspension dans de l'eau et de l'acide sulfurique (via une solution à 0,5M) est ajouté tel que  $SO_4/U = 0,125$  (sauf indication contraire), le milieu réactionnel est thermostaté à  $25^{\circ}$ C (sauf indication contraire). Le volume réactionnel est tel que  $[U]_{tot} = 50$  g/L.

<u>Mode fractionné</u>: L'eau oxygénée concentrée (Perdrogen 30% - Sigma Aldrich) est amenée au système via des ajouts successifs toutes les heures pendant 8h de façon à atteindre, au huitième ajout, le rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/U souhaité (6 ou 2 généralement).

 $\underline{\text{Mode continu}}$ : L'eau oxygénée concentrée est amenée au système via une burette automatique sur 8h de façon à atteindre le rapport  $H_2O_2/U$  souhaité (6 ou 2 généralement) en fin de conversion.

Après le dernier ajout, le milieu est laissé sous agitation pendant 30 minutes.

Le milieu réactionnel est ensuite filtré et lavé sur büchner comme pour les conversions dans  $H_2O_2$  1M.

La poudre est séchée sous hotte à température ambiante.

## II. Système uranium-titane/zirconium

#### **Protocole:**

Les solutions suivantes sont préparées :

- $\triangleright$  [U] = 70 g/L via UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (Merck) dans H<sub>2</sub>O,
- ➤ [Ti] = 5 g/L via Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O (Riedel-de Häen) dans HNO<sub>3</sub> 1M,
- $ightharpoonup [Zr] = 5 \text{ g/L via } ZrO(NO_3)_2 \bullet xH_2O \text{ (Aldrich) dans HNO}_3 \text{ 1M},$
- $\rightarrow$  [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 % via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (Aldrich),
- $\rightarrow$  [HF] = 1 M ou 10 M via HF 32 %.

Les différents éléments sont introduits dans les proportions données Tableau 63. L'eau oxygénée est amenée de manière continue dans le système via une burette automatique sur 2h.

Le pH est maintenu manuellement à différentes valeurs (1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3) via des solutions d'ammoniaque diluées pendant tout le temps de la conversion.

Après le temps réactionnel, le milieu réactionnel (poudre et fractions aqueuses) est traité selon les protocoles établis précédemment.

Tableau 63 : Conditions expérimentales des conversions du système uranium-titane/zirconium

F/U	V(U) mL	V(Ti/Zr) mL	V(HF) mL	V(H <sub>2</sub> O)	V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) mL	V total
0	7,33	1,2	-	0,589	0,878	10
0,1	11	1,8	0,324 (1M)	0,559	1,317	15
1	11	1,8	0,324 (10M)	0,559	1,317	15
2	11	1,8	0,648 (10M)	0,559	1,317	15

# III. Préparation des échantillons pour le dosage par ICP-AES

#### III.A. Préparation des poudres

0,1 g de poudre est dissout dans 0,5 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré dans une fiole jaugée de 10 mL puis le niveau est ajusté avec de l'eau distillée.

- Dosage U: 0,1 mL sont prélevés de cette solution mère et dilués 1000 fois dans de l'eau distillée,
- ➤ <u>Dosage V</u>: extraction liquide-liquide de l'uranium (x2) du reste de la solution mère avec une solution de TBP à 30 % dans du kérosène. Filtration de la solution aqueuse sur filtre en cellulose.
- ➤ <u>Dosage Zr ou Ti</u>: extraction liquide-liquide de l'uranium (x2) du reste de la solution mère avec une solution de TBP à 30 % dans du kérosène. Dilution (D) de la solution aqueuse D1/4 ou D1/20 (zirconium) et D1/8 ou D1/24 (titane).

### III.B. Préparation des filtrats et lavages

#### Système uranium-vanadium

Filtration puis dilution D1/10 des filtrats issus des conversions avec  $U_2V_2O_{11}$ ,  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  et LH-200°C à 300 g/L.

Filtration des phases aqueuses (filtrats et lavage) issues des conversions de LH-Carnotite, LH-650°C et LH-200°C.

#### Système uranium-titane/zirconium

Filtration puis dilution des phases aqueuses (filtrats D1/20 - lavages D1/10) issues des conversions sans HF et des lavages (sans dilution) des conversions avec HF.

Evaporation à sec de 2,5 mL (titane) ou 5 mL (zirconium) des filtrats des conversions réalisées avec HF à l'étuve à 70°C, puis reprise avec 0,5 mL HNO<sub>3</sub> concentré et dilutions dans de l'eau distillée (D1/8 ou D1/26,67 - titane et D1/4 ou D1/20 - zirconium).

# ANNEXE II RMN <sup>51</sup>V liquide

Les spectres RMN <sup>51</sup>V liquide ont été enregistrés avec un spectromètre Brücker 400 Liquide. Les déplacements chimiques observés et leur attribution aux différentes espèces de vanadium en solution sont présentés Tableau 64. Sont également présentées, les comparaisons des spectres obtenus pour NaVO<sub>3</sub> en fonction de la concentration en vanadium à pH 0,5 (Figure 149), pH 1,25 (Figure 150) et pH 2,5 (Figure 151) ainsi que les comparaisons des spectres obtenus à pH 0,5 et pH 2,5 et concentration égales à 350 mg/L (Figure 152) et 1,8 g/L (Figure 153) par dissolution de Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, NaVO<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tableau 64 : Résumé des différentes espèces de vanadium en solution et leurs déplacements chimiques respectifs

Espèces	Déplacements chimiques (ppm)
$VO_2^+$	-544
$VO(O_2)^+$	-538
$VO(O_2)_2$	-691
$H_2V_{10}O_{28}$	-426 ; -510 ; -529

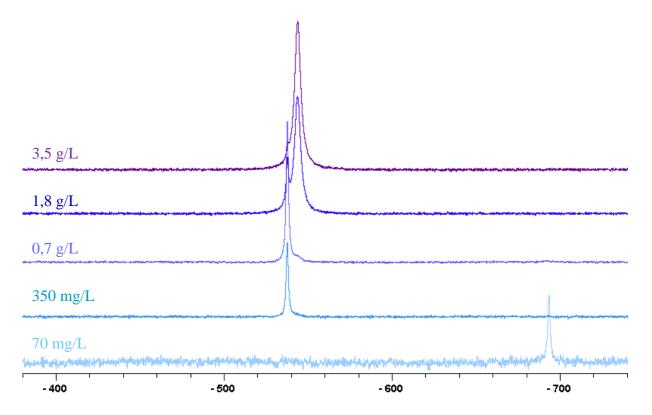


Figure 149 : Spectres RMN <sup>51</sup>V liquide de Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> à pH 0,5 en fonction de la concentration en vanadium

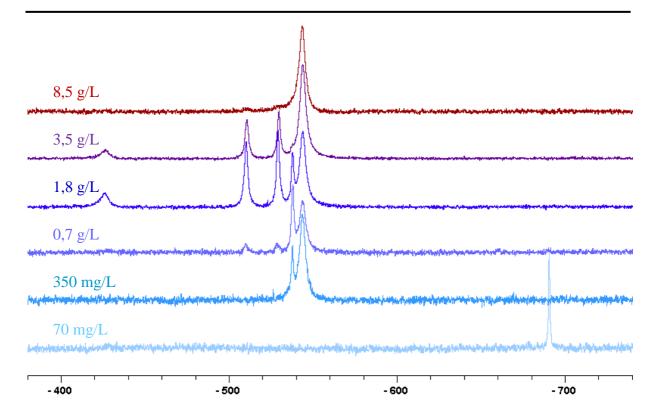


Figure 150 : Spectres RMN <sup>51</sup>V liquide de Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> à pH 1,25 en fonction de la concentration en vanadium

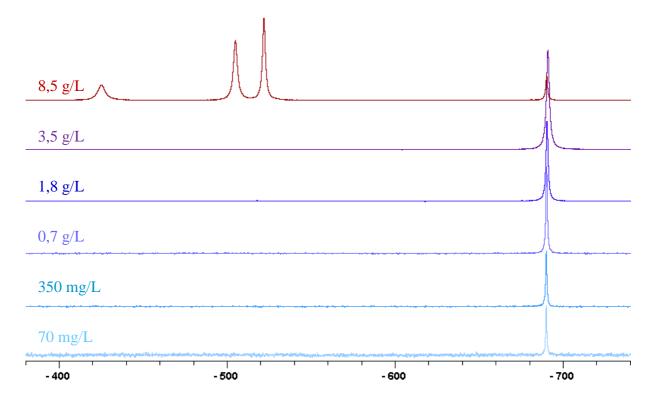
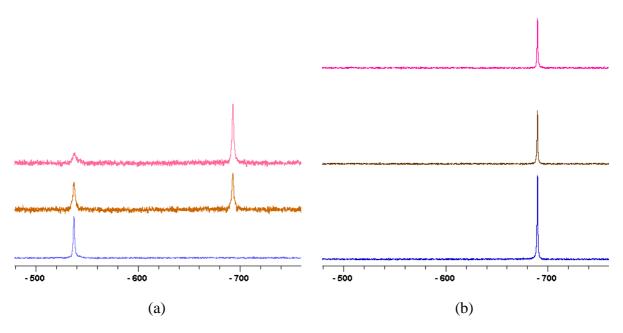
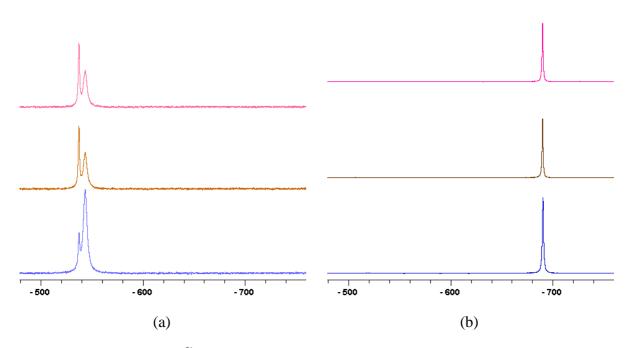


Figure 151 : Spectres RMN  $^{51}$ V liquide de Na $_3$ VO $_4$  à pH 2,5 en fonction de la concentration en vanadium



 $Figure~152: Spectres~RMN~^{51}V~liquide~de~Na_3VO_4~(rose),~V_2O_5~(marron)~et~NaVO_3~(bleu)~pour~[V] = 350~mg/L~a~pH~0,5~(a)~et~pH~2,5~(b)$ 



 $Figure~153: Spectres~RMN~^{51}V~liquide~de~Na_3VO_4~(rose),~V_2O_5~(marron)~et~NaVO_3~(bleu)~pour~[V] = 1,8~g/L\\ a~pH~0,5~(a)~et~pH~2,5~(b)$ 

# ANNEXE III Techniques d'analyses

#### **❖** Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Les phases sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER AXS). Cet appareil permet d'obtenir un diffractogramme par transmission très rapidement, de l'ordre d'une quinzaine de minutes. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre  $CuK_{\alpha 1}=1,54056$  Å.

L'ensemble de logiciels DIFFRAC<sup>plus</sup> contient le logiciel EVA qui permet l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données est la *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans une préparation.

#### **❖** <u>Diffraction des rayons X haute température (DXHT)</u>

L'analyse par diffraction X haute température peut être réalisée jusqu'à une température de 1100°C sur un diffractomètre Brucker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Våntec 1 et équipé d'une chambre Anton Parr HTK1200N. Cette méthode est complémentaire des méthodes d'analyse thermique. Elle permet de visualiser les changements de phases et consiste à balayer une gamme de température en enregistrant les diffractogrammes correspondants.

#### **Spectroscopie Raman**

Un faisceau issu d'un laser krypton continu est focalisé sur l'échantillon solide en un point lumineux très petit, la puissance reçue par l'échantillon est de 2 à 3 mW sur quelques microns carrés, ce qui augmente considérablement la densité de puissance et donc l'intensité diffusée par ce petit volume. Dans le cadre d'analyses d'échantillons liquides, l'étude a été conduite en mode confocal à l'aide d'un objectif à immersion. L'utilisation de ce dernier permet d'analyser un plus grand volume de solution grâce à une ouverture numérique accrue au regard d'un objectif aérien travaillant à une distance de travail suffisante pour analyser la surface d'un liquide. En pratique, un petit récipient en pyrex de diamètre intérieur 4mm est

rempli de solution à analyser. On vient placer une lamelle de microscope sur le ménisque. Une goutte d'eau distillée est soigneusement déposée sur la lamelle et un objectif à immersion dans l'eau de grossissement 60X et d'ouverture numérique 1.2 (OLYMPUS UPLSAPO 60X Water) est approché doucement de la lamelle. Un faisceau laser de longueur d'onde 488 nm et de puissance comprise entre 2 et 3 mW produit par un laser Kr<sup>+</sup> continu (Melles Griot) est ensuite focalisé, à travers les interfaces eau/lamelle et lamelle analyte, sur la solution. Le faisceau lumineux diffusé par l'échantillon est récupéré en mode rétrodiffusion par le même objectif et focalisé sur un trou confocal de diamètre 150 microns et analysé grâce à un réseau holographique à 1800 traits/mm avant d'être collecté par un détecteur CCD refroidi par effet Peltier (Labram HR Horiba Jobin Yvon).

#### **Spectroscopie Infrarouge**

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre infrarouge en réflexion totale atténuée Spectrum II à cellule diamant de Perkin Elmer. La gamme spectrale balayée est de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>. Le rayonnement infrarouge réfléchi par l'échantillon est analysé et l'absorbance pour chacune des longueurs d'onde initialement émise est mesurée par le spectromètre.

Pour réaliser des mesures en température, la cellule diamant est remplacée par un pike spécial-IR GladiATR permettant une montée en température contrôlée de l'échantillon jusqu'à 210°C.

#### \* Analyse Thermo-Gravimétrique - Spectrométrie de masse

Les analyses par thermogravimétrie ont été réalisées avec un Setaram TGA permettant de travailler jusqu'à 1400°C et sous différents flux gazeux à débit ajustable. Ici, les analyses ont été réalisées sous débit d'air à 5L/h. Cette analyse permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température qui peuvent être des pertes (molécule d'eau par example) ou des gains (ajout d'oxygène au cours d'une oxydation).

Couplée à un spectromètre de masse Pfeiffer de type OMNISTAR<sup>TM</sup>, les espèces responsables des pertes de masse peuvent être identifiées. Le composé entrant dans le spectromètre est ionisé par bombardement électronique et l'ion ainsi obtenu permet la détermination de la masse molaire du composé. D'éventuels fragments caractéristiques des composés (ruptures de liaisons chimiques au sein de l'ion) sont ensuite collectés par un détecteur après leur séparation en fonction de leur rapport masse/charge via l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, ceci permettant de remonter au composé initial.

#### **❖** Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction électrons-matière. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayon X (Figure 154). Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possible à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

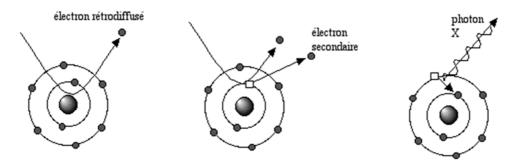


Figure 154 : Phénomènes secondaires issus de l'interaction des électrons incidents avec le matériau

Les microscopes utilisés (HITACHI S400 et JEOL JSM 5300) permettent, entre autres, la détection des électrons secondaires pour l'imagerie.

#### **❖** Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène de résonance magnétique nucléaire. Ce phénomène se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe ( $B_0$ ) généralement uniforme, et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergies entre les différents états possibles du spin nucléaire. La fréquence de résonnance utilisée  $v_0$ , appelée fréquence de Larmor est proportionnelle au champ magnétique appliqué selon l'équation :  $v_0 = (\gamma/2\pi)*B_0$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique propre à chaque isotope.

Ainsi, en ajustant la fréquence d'excitation, la spectroscopie RMN permet d'observer un élément en particulier.

#### Résumé de la thèse

En France, le cycle du combustible nucléaire se décompose en trois grandes parties que sont l'amont, les réacteurs et l'aval du cycle. La partie amont regroupe tous les traitements subis par l'uranium de son extraction des mines à la fabrication des pastilles de combustible pour les réacteurs électronucléaires.

Afin d'anticiper des contraintes économiques et environnementales liées au procédés actuels de traitement de l'uranium, une voie alternative a été développée. L'une des étapes principale repose sur la transformation des différents oxydes d'uranium reçus des mines en un peroxyde d'uranium, UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O. Cependant, à l'inverse du procédé industriel actuel, les taux de décontamination de l'uranium obtenu à l'issue de cette étape ne sont pas suffisants. Les éléments ciblés au cours de ce travail ont été le vanadium, le titane et le zirconium.

Concernant le vanadium, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux sur la décontamination de cet élément a été menée sur différents composés uranyle-vanadate qu'ils soient de synthèse ou naturels, permettant ainsi une optimisation de cette étape à des fins de purification.

L'ajout de ligands a également été étudié, tels que les ions fluorures, permettant de mettre en évidence la faisabilité d'une boucle de recyclage des imbrûlés de fluoration, résidus solides de la réaction de fluoration et qui contiennent une quantité importante d'uranium mélangé à des fluorures d'impuretés telles que le titane et le zirconium.

## **Summary of the thesis**

In France, the nuclear fuel cycle is divided in three parts: front end, reactors and back end. The front end part brings together the uranium treatments form its extraction out of mines to the production of the fuel pellets.

In order to anticipate economical and environmental constraints linked to the actual industrial process, a new process has been built up. One of the major steps of this process consists in the conversion of the different uranium oxides received from mines in a unique material: uranium peroxide UO<sub>4</sub>•4H<sub>2</sub>O. However, unlike the actual industrial process, decontamination rates of the uranium got at the end of this step are lower than required. The different targeted elements in this work are vanadium, titanium and zirconium.

Regarding vanadium, the study of the influence of various experimental parameters on the decontamination rate has been carried on different uranium-vanadium, synthetic or natural, compounds, leading to the optimisation of this step for better decontamination rates.

Another way of improving the purity of the uranium was the use of various ligands, such as fluoride, which highlights the possibility of a recycling of the unburned of fluoridation, solid residues obtained after the fluoridation step which hold back a large amount of uranium mixed with impurities such as titanium or zirconium fluoride.