HAL
open science

Identification des contributions enthalpiques à l'origine de la sélectivité en extraction liquide/liquide

M. Coquil, N. Boubals, Jean-François Dufrêche, M.-C. Charbonnel

To cite this version:

M. Coquil, N. Boubals, Jean-François Dufrêche, M.-C. Charbonnel. Identification des contributions enthalpiques à l'origine de la sélectivité en extraction liquide/liquide. Journées Scientifiques de Marcoule, Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338593

HAL Id: cea-02338593

https://cea.hal.science/cea-02338593

Submitted on 21 Feb 2020

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

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

Identification des contributions enthalpiques à l'origine de la sélectivité en extraction liquide/liquide

Nom, Prénom : Coquil Mathilde
Responsable CEA : Nathalie Boubals
Directeur universitaire : J-F Dufrêche et M-C Charbonnel
Laboratoire d'accueil : LILA/LMCT
Date de début de thèse : 06/11/2017

Contrat : CFR
Organisme co-financeur :
Université d'inscription : Montpellier

Ecole doctorale : ED459
Master : Génie des procédés, UCBL, Lyon1

I. Introduction

En France, le combustible usagé est retraité au sein de l'usine de la Hague par le procédé PUREX. Il doit être traité afin d'en extraire l'uranium et le plutonium pour permettre la fabrication du combustible MOX. Dans le procédé actuel, le TBP (Tributylphosphate) est utilisé comme extractant. Dans un contexte de développement de nouveaux procédés de retraitement du combustible, l'intérêt des N,N'-dialkylamides R_1R_2NCOR en tant qu'extractant a été mis en évidence dès les années 1960 [1]. Cette famille d'extractant permet d'éviter les étapes d'oxydo-réduction qui permettent actuellement la séparation U(VI)/Pu(IV). De plus, compte tenu de leur nature organique, il est possible de les incinérer afin de limiter les déchets. Cependant, la sélectivité U/Pu au sein de cette famille dépend de différents paramètres tels que l'acidité du milieu et la structure de la molécule (nature de R1, R2 et R). La compréhension de cette sélectivité reste donc une priorité pour les années à venir.

II. Méthodogie

L'étude de l'extraction de U (VI) à partir de LiNO3 2M et HNO3 1M par le N, N- (2-éthylhexyl) isobutyramide (DEHiBA) dans le dodécane a été réalisée à 25.00 ° C par microcalorimétrie isotherme et par Van't Hoff méthode classique. Le mécanisme d'extraction de l'uranium (VI) par DEHiBA est décrit par un mécanisme de solvatation [2] :

$$UO_2^{2+}{}_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} + 2L_{(org)} = UO_2(NO_3)_2L_{2\,(org)}$$

Les grandeurs thermodynamique ($\Delta_rG°$, $\Delta_rH°$, $\Delta_rS°$) ont été estimés à partir de la des coefficients de distribution obtenus expérimentalement et liés à l'équilibre ci-dessus ([2], [3], [4]). Ces données globales sont une somme des différentes contributions énergétiques. Une approche moléculaire est donc plus appropriée pour déterminer les différentes contributions énergétiques spécifiques au mécanisme du processus d'extraction de solvatation. Les principale variations d'enthalpie libre pourraient être : $\Delta_rG°_{compl,aq}$ liée à la complexation du cation et son contre-ion en phase aqueuse (incluant une déshydratation partielle), $\Delta_rG°_{solv,transfert}$ liée au changement de solvatation du complexe $UO_2(NO_3)_2$ et sa solubilisation en phase organique et $\Delta_rG°_{compl,org}$ liée à la formation du complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ et sa dilution en phase organique. D'autres contributions peuvent être mise en évidence telles que $\Delta_rG°_{dilution\ lig,org}$ associée à la dilution du cation en phase aqueuse et $\Delta_rG°_{dilution\ U(VI),aq}$ liée à la variation de concentration en ligand libre en phase organique.

L'objectif de cette approche est de comparer les enthalpies obtenues par microcalorimétrie et par modélisation (moléculaire et mésoscopique). Ces études seront complétées par des études de spéciation en phase organique et en phase aqueuse afin de décrire les solutions à l'état initial et à l'état final et de vérifier la concordance avec les travaux précédents. L'avantage des grandeurs

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

calorimétriques telle que l'enthalpie est que leur calcul par dynamique moléculaire est rapide par rapport à d'autres grandeurs car elles ne nécessitent pas d'intégration thermodynamique. Nous espérons ainsi que la méthodologie développée fournira un bon moyen de valider le modèle microscopique en accord étroit avec les mesures expérimentales. Le résultat final permettrait d'avoir une estimation précise des différentes variations d'enthalpie lors du processus d'extraction.

La première étude concerne l'enthalpie en lien avec la dilution du ligand dans un diluent aliphatique : les résultats de dynamiques moléculaire et expérimentaux seront comparés et discutés. D'autres investigations porteront sur la chaleur de dilution d'autres amides dans différents alcanes (dodécane, heptane et octane). Ainsi, il sera possible d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne alcane du diluant mais aussi la longueur de la chaîne alcane de l'amide sur la chaleur de dilution.

III. References

[1] T. H. Siddall, "Effects of structure of N,N-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid," J. Phys. Chem., vol. 64, no. 12, pp. 1863–1866, Dec. 1960

[2] F. Rodrigues, N. Boubals, M.-C. Charbonnel, and N. Morel-Desrosiers, "Thermodynamic Approach of Uranium(VI) Extraction by N,N-(2–ethylhexyl)Isobutyramide," Procedia Chem., vol. 7, pp. 59–65, 2012.

[3] P. N. Pathak, L. B. Kumbhare, and V. K. Manchanda, "Effect of structure of N,N dialkyl amides on the extraction of U(VI) and Th(IV): a thermodynamic study," Radiochim. Acta, vol. 89, no. 7, pp. 447–452, 2001.

[4] Marcus, Y. and Z. Kolarik , Journal of Chemical and Engineering Data 18(2): 155-163, 1973.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur