

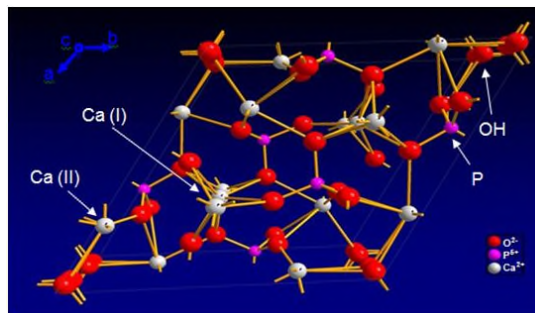
L'Uranium et les Phosphates

Le phosphate est un des constituants de la matrice vivante (nos os ou nos dents par exemple) et les végétaux prennent le phosphore dans les sols lorsqu'il est apporté sous forme d'engrais à partir des phosphates.

Parmi les nombreuses sortes de roches dans lesquelles peut se retrouver l'uranium, les roches phosphatées constituent une ressource appréhendée très tôt dans l'histoire de l'exploitation de ce métal. Il y a deux principaux types de gisements de phosphates :

- Les phosphates d'origine sédimentaire contribuant majoritairement à l'industrie des phosphates pour les engrais et pouvant contenir de 50 à 100-200 ppm d'uranium. Parfois beaucoup plus dans certains gisements.
- Les phosphates d'origine magmatique (dits ignés) qui ne contribuent que pour environ 12% de la production mondiale de concentrés de phosphates. Mais qui peuvent présenter des concentrations importantes (exemple du gisement brésilien d'Itaia avec 1600 ppm U).

Les minéraux compris dans ces roches se trouvent sous forme de fluoro-apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) ou d'hydroxy-apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) ou bien encore de chloro-apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Ces phosphates intègrent un certain nombre d'impuretés tels que par exemple : sélénium, cadmium, chrome, zinc, vanadium, fer, Terres Rares, uranium, thorium L'uranium se trouve généralement associé dans les cristaux d'apatite par substitution avec des atomes de calcium.



Structure cristalline de l'hydroxy apatite

La demande initiale en uranium a orienté assez tôt (années 1940-50 : Projet Manhattan et Dow Chemical) les procédés de récupération de l'uranium à partir des roches phosphatées vers des procédés hydrométallurgiques à base de molécules sélectives, solides ou liquides (résines, solvants), après dissolution des phosphates par l'acide sulfurique.

Cependant les besoins en acide sulfurique pour solubiliser les phosphates sont très importants et dépendent de la concentration en phosphate du minerai/concentré issu de la mine (\approx autant de tonne d'acide sulfurique que de tonne de phosphate). Cela devient donc économiquement réducteur pour la seule valorisation de l'uranium. Alors que l'uranium se retrouve dans l'acide phosphorique, le radium quant à lui se retrouve dans les résidus solides (phosphogypse), ce qui pose un sujet environnemental lorsque ces résidus sont stockés (le Maroc ne stocke pas et évacue ces résidus dans l'océan...).

Il est donc naturel que l'uranium ait été considéré comme un sous-produit potentiellement valorisable à partir de l'industrie des phosphates. Les coûts miniers et de fabrication d'acide phosphorique avec l'acide sulfurique étant déjà supportés par cette industrie.

Marché, procédés historiques et productions

L'exploitation d'uranium à partir des phosphates nécessite donc de s'intéresser au marché des phosphates et à ses productions.

Les principaux pays producteurs de phosphates sont la Chine, le Maroc, les USA et la Russie, l'Arabie Saoudite. Les derniers événements sanitaires et géopolitiques ont perturbé le marché.

Les exportations de Russie ont significativement chuté (moins 15% de la production mondiale), alors que la Chine réduisait ses exportations pour garantir une disponibilité interne. Les cours ont donc logiquement fortement augmenté (38 à 40% en moyenne).

En 2018 la production mondiale se situait à 270 millions de tonnes (240 millions en 2022).

L'utilisation principale de la roche phosphatée se retrouve à plus de 85% dans les engrais pour l'agriculture. Les autres utilisations sont l'alimentation animale ($\approx 7\%$), les détergents (≈ 3 à 4%), enfin 2 à 3% se retrouvent dans des utilisations telles que l'alimentation (l'acide phosphorique du Coca Cola par exemple), la métallurgie, le traitement de l'eau...

Un des points intéressants se situe au niveau des réserves mondiales (70 milliards de tonnes). Le Maroc représente plus de 75% des réserves, la Chine 6%, les USA et la Russie 2% chacun. De ce fait la ressource en uranium au Maroc y est considérable entraînant un intérêt de certains pays sur ces réserves potentielles d'uranium (USA, Russie...).

Dans le domaine des engrais les minerais de phosphate sont commercialisés soit sous forme de roches phosphatées après concentration physique (25/35% en P_2O_5), soit transformés en engrais chimiques après solubilisation à l'acide sulfurique pour produire des engrais comme le DAP (Phosphate de di ammonium $(NH_4)_2HPO_4$), le TSP (Triple Super Phosphate $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$), le MAP (Phosphate mono ammonium $NH_4H_2PO_4$) et l'acide phosphorique.

Une proportion significative des concentrés de phosphate se retrouve donc sous forme d'acide phosphorique à partir duquel il est possible d'extraire l'uranium. Naturellement les concentrations initiales en uranium dans ces minerais rendront cette valorisation intéressante ou non selon les cours de l'uranium. Ainsi les teneurs moyennes au Maroc se situent autour de 100 -150 ppm, alors que sur d'autres gisements elles sont généralement plus faibles (20 - 50 ppm).

Comment extraire l'uranium de l'acide phosphorique ?

Les procédés qui ont été mis au point et développés à un niveau industriel sont des procédés d'extraction par solvant.

Les principales molécules développées à cette fin sont :

- Le système DEPA TOPO : mélange d'acide di(2ethyl hexyl) phosphorique et d'Oxyde de Trioctyl Phosphine (développé par le laboratoire national d'Oak Ridge - ORNL).
- L'OPAP (ou aussi dénommé MOPPA/DOPPA) : Acide mono et di(octyl phényl) phosphorique.(ORNL)
- L'OPPA : acide octyl pyrophosphorique (développé par Dow Chemical).

Ces systèmes requièrent un prétraitement de l'acide phosphorique (clarification, élimination de matières organiques, oxydation ou réduction...) et nécessitent de prendre en compte l'élimination du fer, impureté principale.

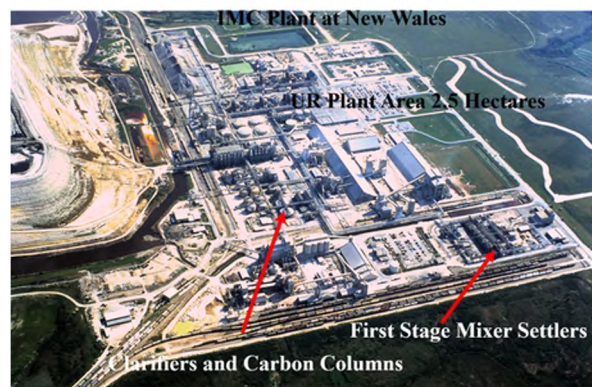
Des usines de faible capacité (30 à 300 tU/an) ont fonctionné dans les années 1970-90, la dernière ayant cessé de fonctionner en 1999 (Uncle Sam - USA).

Le tableau ci-dessous fait état des unités connues.

Aux USA, deux unités furent construites dans les années 50 en Floride en utilisant le procédé OPAP et n'ont opéré que de façon très courte pour produire de l'uranium à de fins militaires. La toute première unité en 1952 de même avec un procédé par précipitation.

Des unités auraient aussi été construites en Israël, Iran, Chine, Espagne, Inde sans que des informations soient accessibles. Peut-être certaines fonctionnent-elles encore aujourd'hui de façon secrète (Israël) ?

Puis à partir des années 1970-80, de nouvelles unités furent opérées, notamment aux USA (8 usines), avec une production annuelle globale d'environ 1300 tU. Au total de l'ordre de 17000 tonnes d'U ont été produites aux USA à partir d'acide phosphorique. Les coûts opératoires de ces unités se situaient entre 10 et 55 \$/lb U_3O_8 .



Usine IMC Agricole de New Wales (Floride)

Les savoir-faire et retours d'expériences sur ces unités ont malheureusement presque disparu car peu documentés et essentiellement en mémoire des quelques personnes ayant contribué à cette aventure.

PAYS	SOCIETE - usine	Production totale	Capacité annuelle TU/an	Procédé	Démarrage	Arrêt
Belgique	Prayon Rupel Technologies	686	45	DEPA / TOPO	1980	1998
Canada - Alberta	Western Cooperative Fertilizer - Calgary	nc	45	OPAP - DEPA/TOPO	1980	
Irak	Al Qaim	110	54	OPAP - DEPA/TOPO	1984	1991
Taiwan	China Phosphore - Lung Tan	nc	10	DEPA/TOPO	1976	
USA - Floride	GRACE - Bartow	87	125	OPAP	1976	1980
USA - Floride	CFI - Bartow	273	228	DEPA/TOPO	1981	1985
USA - Floride	IMC Agrico - Plant City	3346	228	DEPA/TOPO	1980	1992
USA - Floride	IMC Agrico - New Wales	5007	305	DEPA/TOPO	1979	1992
USA - Floride	Wyoming Mineral Corp - Pierce	274	150	DEPA/TOPO	1978	1981
USA - Floride	GARDINIER - East Tampa	160	190	OPPA	1979	1982
USA - Louisiane	IMC Agrico - Uncle Sam	5323	260	DEPA/TOPO	1978	1999
USA - Louisiane	IMC Agrico - Sunshine Bridge (Faustina)	2382	160	DEPA/TOPO	1981	1998
USA - Illinois	Blockson - Joliet	nc	30	Précipitation	1952	1961
USA - Floride	IMC - Bartow	nc	30	OPPA	1955	1961
USA - Floride	Gardinier - Tampa	nc	60	OPPA	1955	1961

Tableau : Unités connues de production d'uranium à partir d'acide phosphorique

ORANO et l'uranium dans les phosphates

- Le gisement de Bakouma

Ce gisement, situé en République Centrafricaine, a été découvert au début des années 1960 par le CEA. Les gisements de Patou, Pama, Patricia vont se révéler être riches en phosphates mais avec des concentrations trop faibles pour être exploités (10 à 25 % P_2O_5), avec pourtant des teneurs en uranium très intéressantes (2,7 à 3,4 ‰).

De nombreuses études de procédé de lixiviation ont été menées pour tenter d'obtenir une valorisation à moindre coût. La queue de procédé consistait en une extraction liquide-liquide avec le procédé DEPA /TOPO. Ces études se sont déroulées en trois temps.

1965 – 1971 : les études sont menées au CEA mais aussi confiées à PUK (Péchiney Ugine Kuhlmann) puis à IMETAL au Centre de Recherche de Trappes. Malgré des innovations apportées pour minimiser les coûts de réactif d'attaque du minerai (procédé de solubilisation avec du dioxyde de soufre ou du sulfate d'ammonium, attaque avec de l'acide chlorhydrique partiellement régénéré avec du chlorure de calcium...) le projet non économiquement rentable est arrêté.

1974-1980 : sous l'impulsion de la RCA, la société suisse Alusuisse tente, elle aussi, plusieurs options de procédé, sans plus de résultat. Une association avec CEA/COGEMA envisage encore d'autres alternatives de procédé d'attaque chimique (alcalin, acide phosphorique, sulfurique, mélange sulfo-phosphorique, utilisation de pyrite locale pour générer de l'acide sulfurique ...) et mène un pilote et une étude de faisabilité. L'étude conduit encore à ce moment là à un projet économiquement fragile, notamment lié aux coûts du procédé, du transport, à l'éloignement du site sans proximité d'infrastructures logistiques et énergétiques.

2007 – 2011 : suite au rachat de la controversée société junior canadienne URAMIN, les études sont reprises sur le gisement de Bakouma. Les études de procédé de lixiviation essaient de nouvelles variantes pour minimiser les coûts de réactifs : séparation physique uranium – phosphates – argiles, utilisation de pyrite locale... Las ! les faits sont têtus. Après une étude conceptuelle puis une étude de pré-faisabilité (inachevée), les conclusions demeurent identiques. Coûts du procédé excessif, coûts de transports, création d'infrastructures, énergie, exploitation minière compliquée par une partie du gisement sous eau, contexte géopolitique etc... sont rédhibitoires. Ce gisement n'est donc pas prêt d'être

exploité, malgré la présence de 32300 tonnes d'uranium à 2,61 ‰ (ressources inférées de l'étude conceptuelle).

- Les études de Recherche et Développement

A la fin des années 70, COGEMA avait étudié l'extraction de l'uranium dans l'acide phosphorique avec pour objectif d'aboutir à un procédé plus efficace que ceux utilisés à l'époque.

Un procédé nommé « URPHOS » fut donc mis au point et breveté. C'était un procédé qui mettait en œuvre les extractants DEPA/TOPO mais de façon simplifiée (un seul cycle d'extraction /réextraction).

Un deuxième procédé fut élaboré : « URPHOS bis », utilisant de nouvelles molécules (appelées DinHMOPO et BiDiBOPP). Ces molécules étaient plus efficaces en termes d'extraction de l'uranium, mais aussi du fer ce qui nécessita la mise en place d'une étape complémentaire de déferrisation du solvant chargé en uranium.

Les études avaient été menées en collaboration et partenariat avec le CEA, APC (Azote et Produits Chimiques qui deviendra AZF), la SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs). Ces études ont constitué en essais laboratoire, micro pilotes et pilotes (mélangeurs- décanteurs et colonnes pulsées) réalisés au SEPA (devenu CIME), ainsi que chez APC Toulouse. Un grand pilote industriel (15 t/j) avait été opéré sur le site APC de Grand Couronne pendant plus d'un an (1978 – 80).

Ces développements de procédé s'étaient faits en testant plusieurs qualités d'acide phosphorique (marocain, togolais, jordanien, irakien, tunisien, yougoslave).

Cette action de R&D s'est arrêtée au milieu des années 80, compte tenu du contexte économique défavorable pour l'uranium. Les développements potentiels industriels quant à eux se sont heurtés à une compétition franco-française avec Péchiney et ne se sont jamais concrétisés.

L'envolée des cours à partir de 2007 a relancé l'intérêt pour cette source secondaire en uranium et initié des études de R&D chez les principaux producteurs d'uranium.

Les nouvelles études chez ORANO se sont organisées selon deux axes principaux :

- Elaborer un extractant liquide beaucoup plus sélectif de l'uranium, notamment vis-à-vis du fer l'élément gênant principal.
- Elaborer un extractant solide (de type résine) utilisant les avantages de la molécule qui aurait été trouvée en milieu liquide.

En effet, l'utilisation d'un support solide de type résine échangeuse d'ions paraît préférable pour les phosphatiers. Ce type de procédé emporterait l'adhésion du fait d'une mise en œuvre plus simple, d'une tolérance à la température et de l'absence de post-traitement pour éviter l'entraînement de solvant dans l'acide phosphorique pour les opérations aval d'élaboration des engrais. Il semblerait que le procédé utilisé par les israéliens soit sur cette base et la société PhosEnergy aurait récemment défini un procédé à base de résine. De plus les coûts opératoires devraient être significativement inférieurs à ceux d'un procédé solvant. Si pour un procédé solvant une fourchette de 20 à 40 \$/lb U_3O_8 est généralement admise, un procédé résine devrait permettre d'obtenir des coûts inférieurs à 20\$/lb U_3O_8 .

La reprise de l'ancien procédé URPHOS bis a dû être abandonnée. Les molécules BiDiBOPP et DinHMOPO se sont en effet révélées difficiles à synthétiser dans une perspective industrielle et les résultats des années 80 ont été impossibles à reproduire ...

Différents partenariats et collaborations ont été noués pour mener ces études : CEA, Ecole Nationale Supérieure Chimie Paris, Institut Chimie Séparative Marcoule, KTech, Rohm et Haas (Dow) et de nombreux contacts et visites ont été entrepris dans la perspective de développement industriel : MOSAÏC, SIMPLOT, OCP, PRAYON...

Un protocole d'accord de coopération R&D OCP-AREVA avait aussi été signé en 2007. Malheureusement ce protocole malgré de nombreuses réunions et visites n'a pas vraiment abouti (il s'agissait plus d'un effet d'annonce politique lors de la visite du Président français au Maroc).

En synthèse :

Concernant le volet R&D ; malgré des relations parfois conflictuelles avec le CEA et l'ICSM (sur la Propriété Industrielle), une nouvelle molécule nommée DEHCNPB a permis de réaliser une avancée significative sur les performances d'extraction, de rendement et de sélectivité entre l'uranium et le fer.

Un schéma de procédé optimisé et simplifié a pu être établi à partir de campagnes pilotes réalisées sur un acide phosphorique industriel « frais ».

Pour ce qui est de la synthèse d'une résine solide équivalente, les études se sont finalement arrêtées, le sujet s'avérant plus complexe que ce qui était initialement prévu.

Concernant le volet industriel ; les phosphatiers américains après un premier intérêt ont finalement décliné et n'envisagent pas, à priori, de valoriser l'uranium à partir de l'acide phosphorique.

L'Office Chérifien des Phosphates était une des cibles qui avait été privilégiée, mais sans aboutir. Il est par ailleurs très « courtisé » sur le sujet par de nombreux acteurs du monde de l'uranium (USA, Russie, importance des relations politiques bilatérales sur un tel sujet ...). Le fait que les productions d'acide phosphorique se trouvent concentrées sur deux sites principaux (Safi et Jorf Lafsar), le niveau de ces productions et les infrastructures présentes doivent faciliter la valorisation d'uranium à grande échelle (plusieurs centaines de tonnes U/an voire 1000 à 2000 tU/an). Contrairement à des pays comme la Chine où les productions sont très dispersées et les teneurs plus faibles.

Pour autant, le sujet est-il moribond ou clos ?

Il n'en est rien. En effet, les travaux R&D se poursuivent et un producteur de phosphate est intéressé par le procédé d'extraction par solvant avec la nouvelle molécule DEHCNPB. Le sujet, confidentiel à ce jour, se négocie actuellement, contractuellement, financièrement, et les équipes du CIME sont prêtes à apporter la démonstration de l'efficacité de ce nouveau procédé.

Dans un contexte de nouveau rebond des cours de l'uranium, les opportunités pourraient resurgir et les projets en cours aboutir (Itataia au Brésil ?) ... et l'utilité de poursuivre la R&D malgré parfois des contextes difficiles peut s'en trouver conforté.

OCP - Port de Jorf Lafsar

