

# **Apport du Machine Learning pour la modélisation de procédés d'extraction liquide-liquide de métaux**

Guillaume Zante

Ingénieur-chercheur

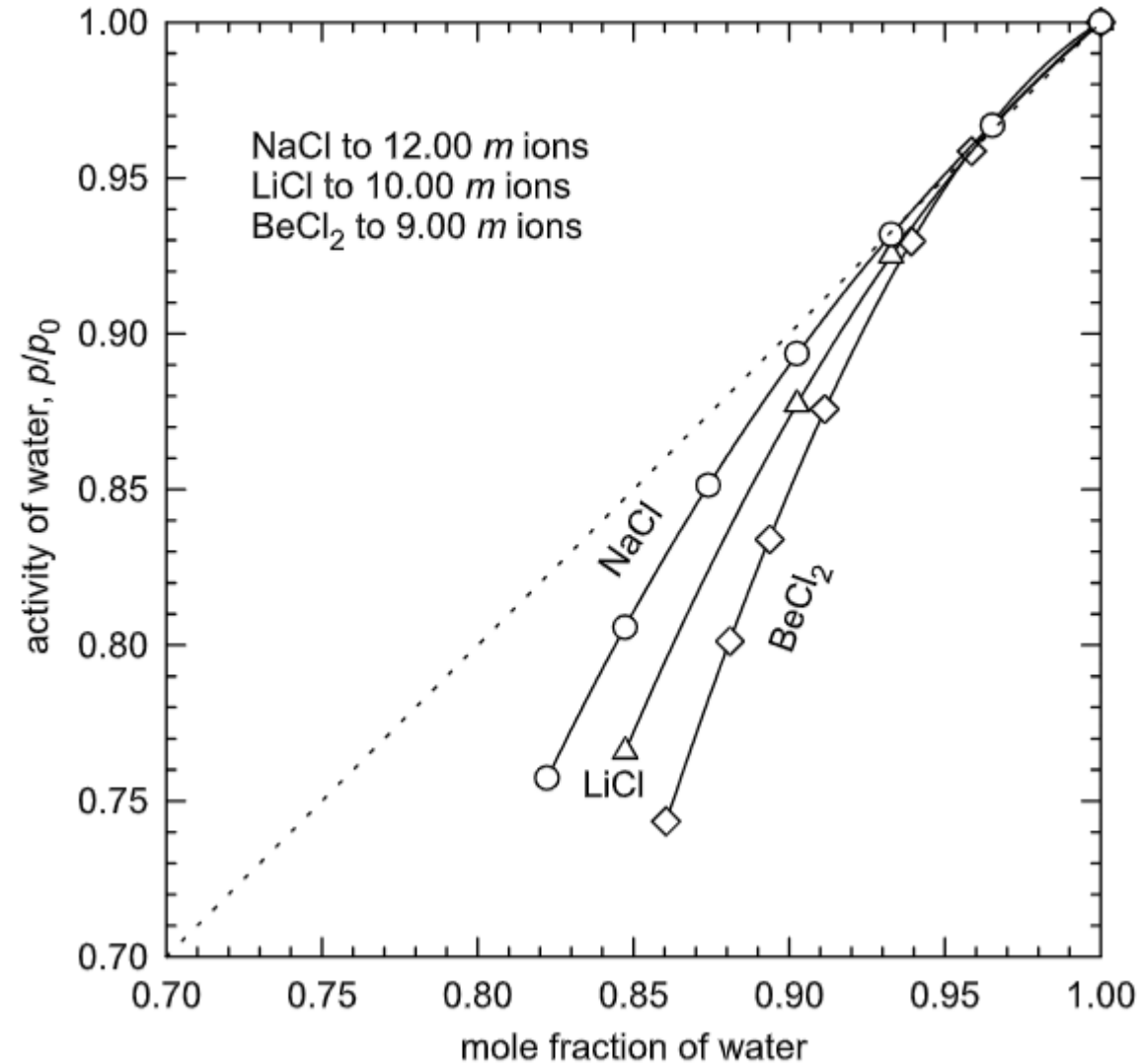
CEA/DRF/IRAMIS/NIMBE/LICSEN

**Journées scientifiques du GdR Prométhée**

IFPEN, Rueil Malmaison

24/05/2024

# Les solutions réelles et le recyclage



Recyclage par voie hydrométallurgique:  
dissolution en milieu acide

Forte concentration en acide en sels métalliques :  
**Solution réelles**

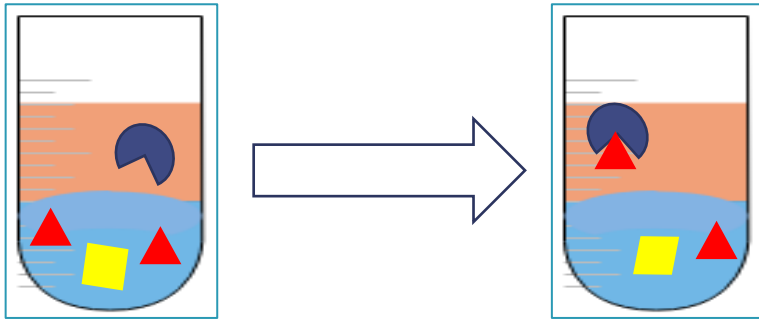
Dans une solution **idéale**:

$$a_{H_2O} = x_{H_2O}$$

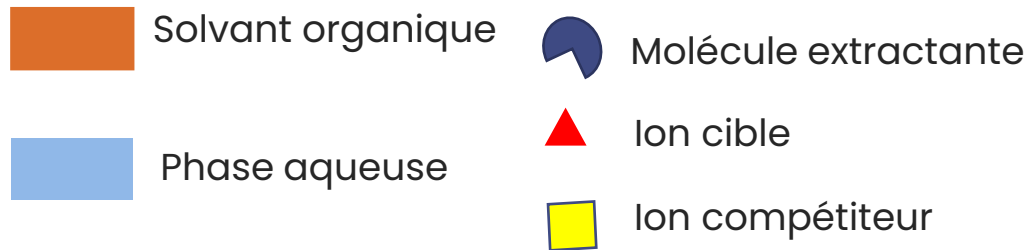
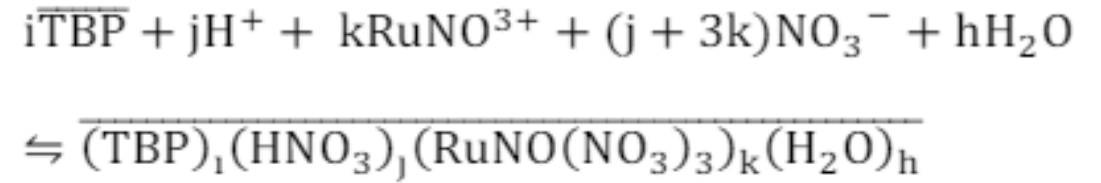
Dans une solution **réelle**:

$$a_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \times x_{H_2O}$$

# Les solutions réelles et le recyclage



Extraction du ruthénium dans le cadre du procédé Purex :



Equation relative à cet équilibre :

$$K_C^\circ = a_{\overline{\text{C}}} / a_{\text{HNO}_3}^j a_{\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3}^k a_{\text{H}_2\text{O}}^h a_{\text{TBP}}^i$$

Dans le cadre de la modélisation de procédés, besoin d'une grande quantité de données :

- Spéciation des espèces métalliques dans les deux phases
- Concentration en acide et métaux dans les deux phases
- **Coefficients d'activité**

# Modéliser les écarts à l'idéalité



Méthode expérimentales

Debye Huckël : valable à dilution infinie uniquement

$$\log(\gamma_i) = -A \frac{z_i \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

Debye-Huckël étendue : difficilement applicable lorsque  $C_{\text{électrolyte}} > 0,1 \text{ mol/kg}$

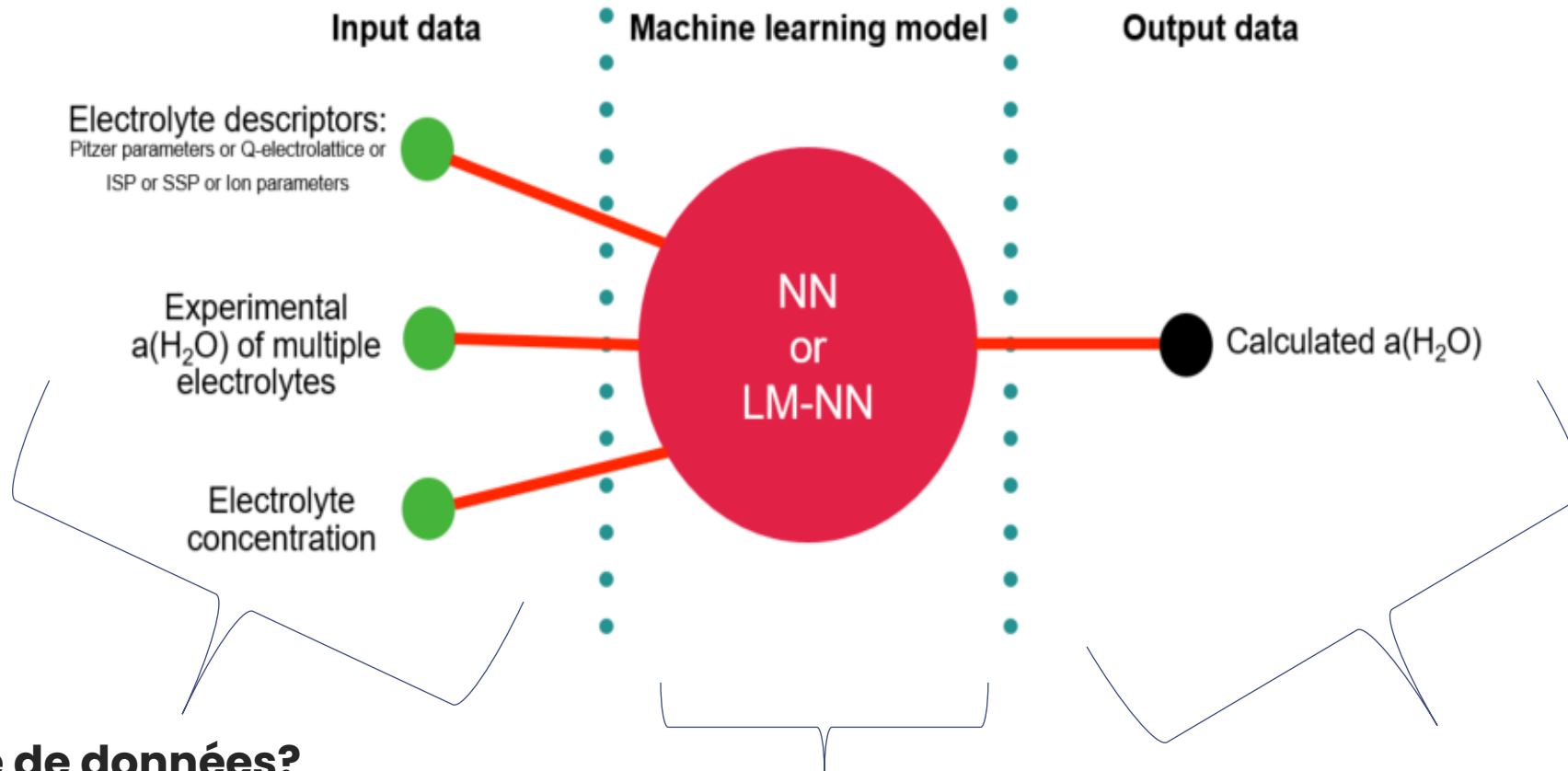
Equation de Pitzer : dépend de nombreux paramètres empiriques, difficilement applicable lorsque  $C_{\text{électrolyte}} > 6 \text{ mol/kg}$

$$\ln(\gamma_{\text{électrolyte}}) = |z_i z_j| f^{\gamma} + \frac{2v_i v_j}{v_i + v_j} m B' + 2 \frac{(v_i v_j)^2}{v_i + v_j} m C$$

COSMO RS : logiciel et compétences spécifiques

**Méthodes d'intelligence artificielle:** très peu étudié, il convient de définir les mérites et limitations

# Machine learning et écarts à l'idéalité



## Quelle base de données?

Descripteurs pour chaque électrolyte, taille et nature de la base de données

## Quel modèle d'IA?

Modèle adapté à la base de données

## Quelle précision?

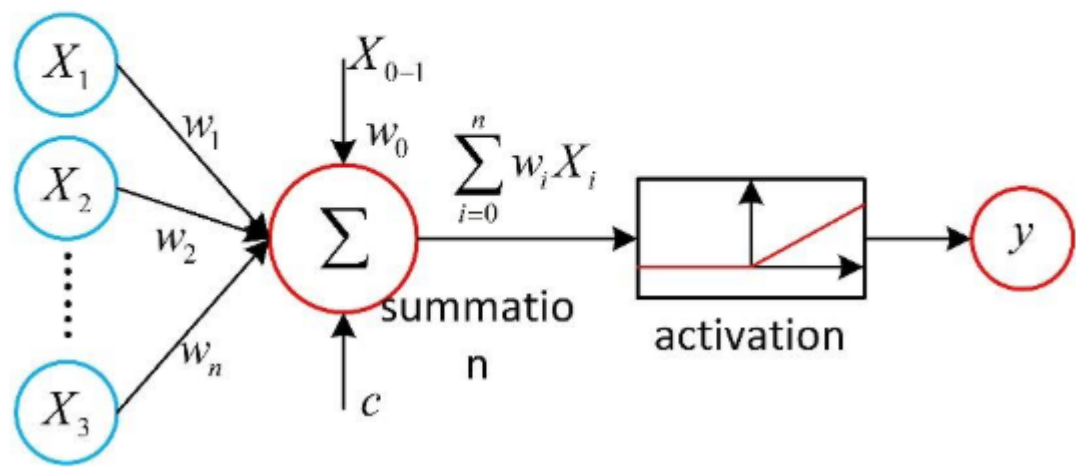
Possibilité d'extrapoler, comparaison avec les méthodes existantes



# NN et algorithme de Levenberg-Marquardt

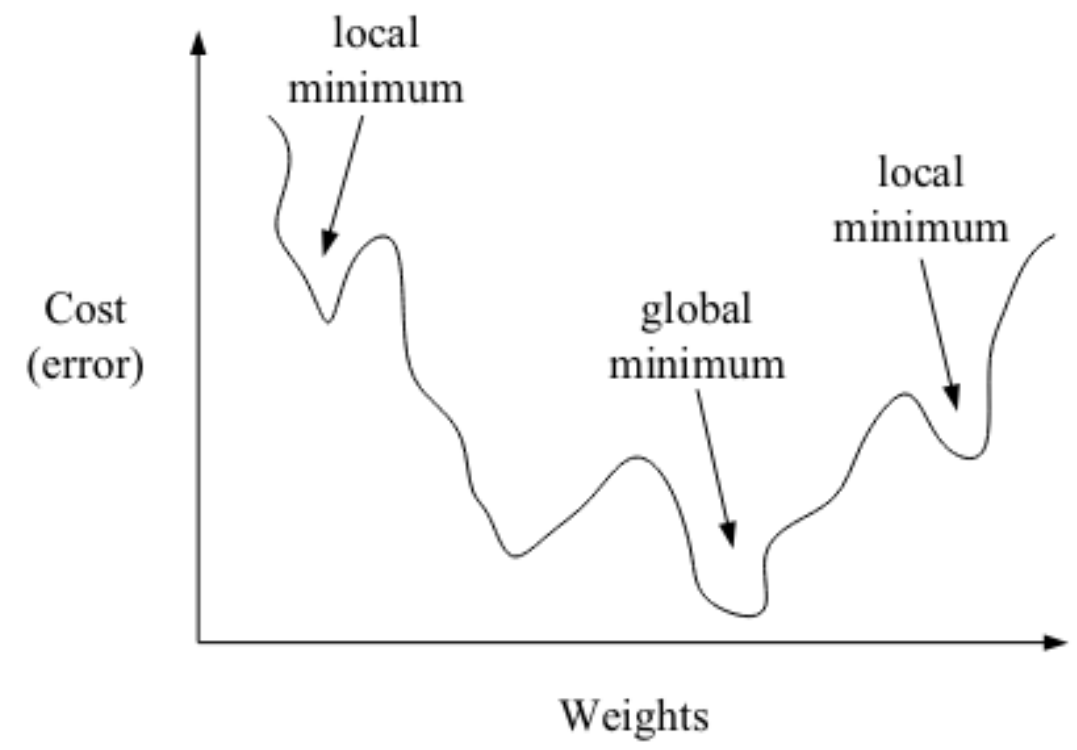
Au niveau d'un neurone :

$$y = f\left(\sum_{i=1}^n (w_i x_i + b)\right)$$



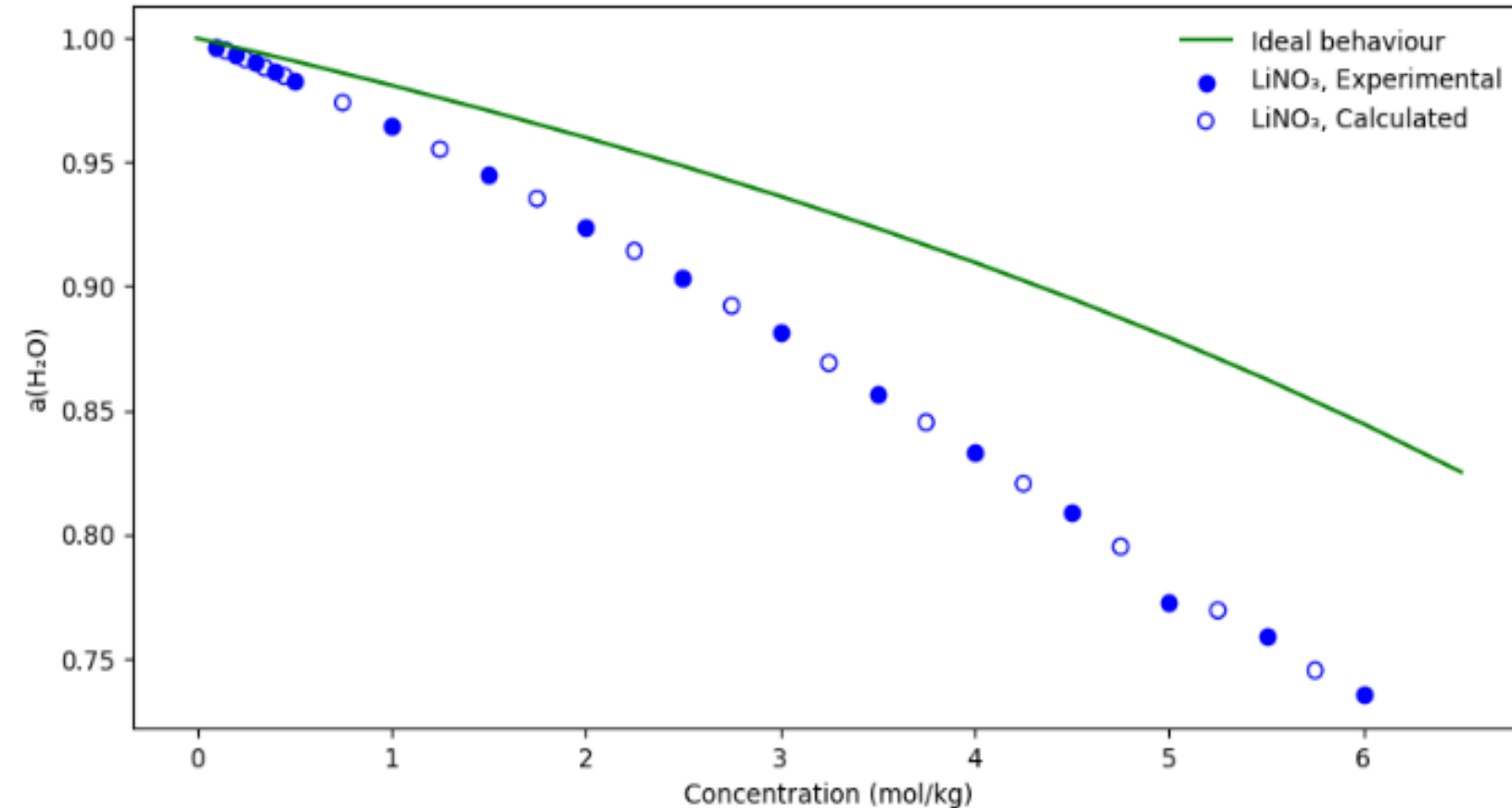
Application d'un poids et d'un biais, puis fonction d'activation

Objectif : minimisation de la fonction coût



Algorithme de Levenberg-Marquardt : optimisation rapide, optimal pour des bases de données de petite taille

# Machine learning et activité d'eau

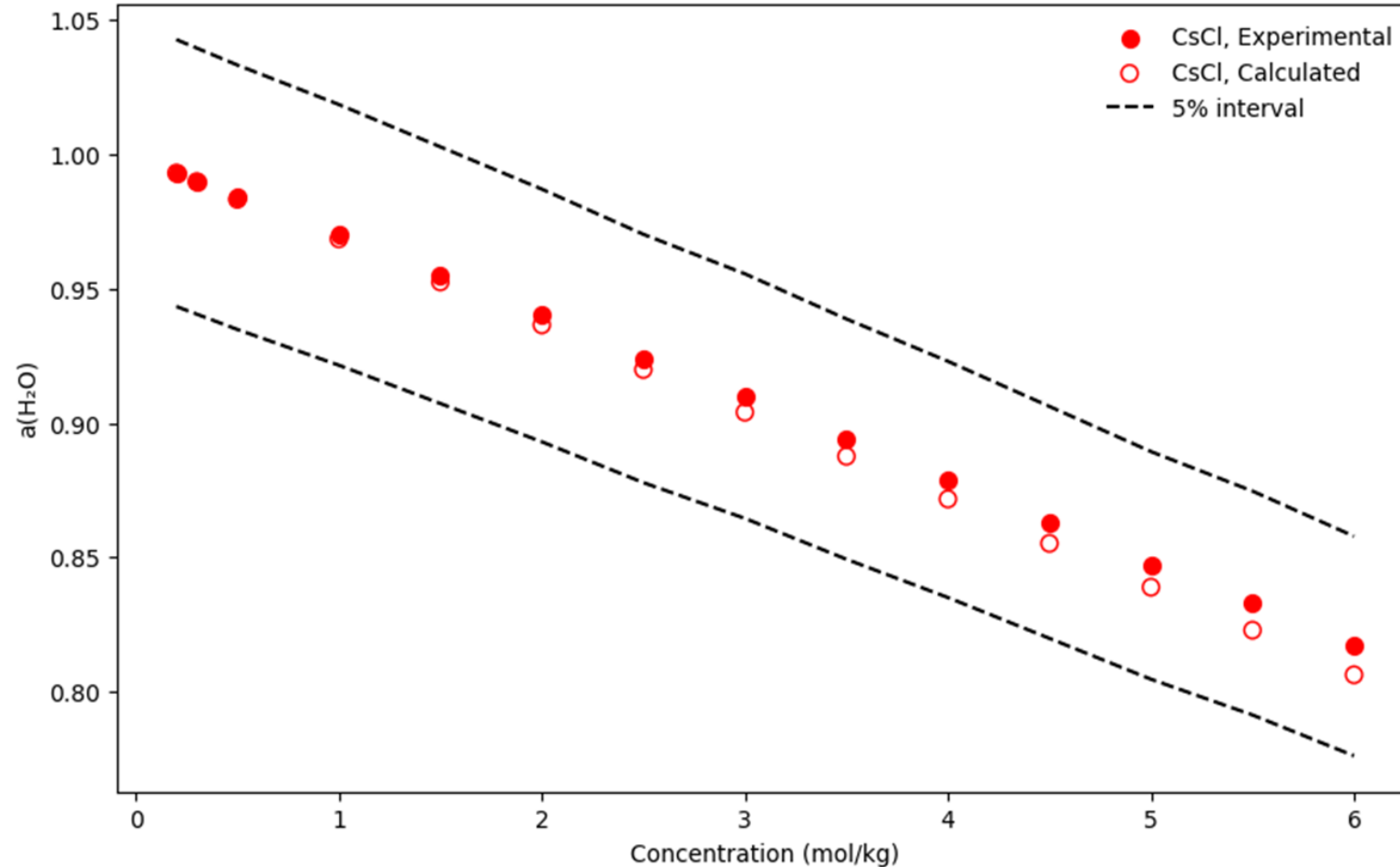


La méthode permet de déterminer des écarts à l'idéalité, même infimes

Capacité d'**interpolation** : données pour le nitrate de lithium incluses dans la base de donnée

Activité d'eau en fonction de la concentration en nitrate de lithium

# Interpolation et extrapolation



Activité d'eau en fonction de la concentration en chlorure de césium

Capacité d'**extrapolation** : données pour le chlorure de césium non-inclus dans la base de donnée

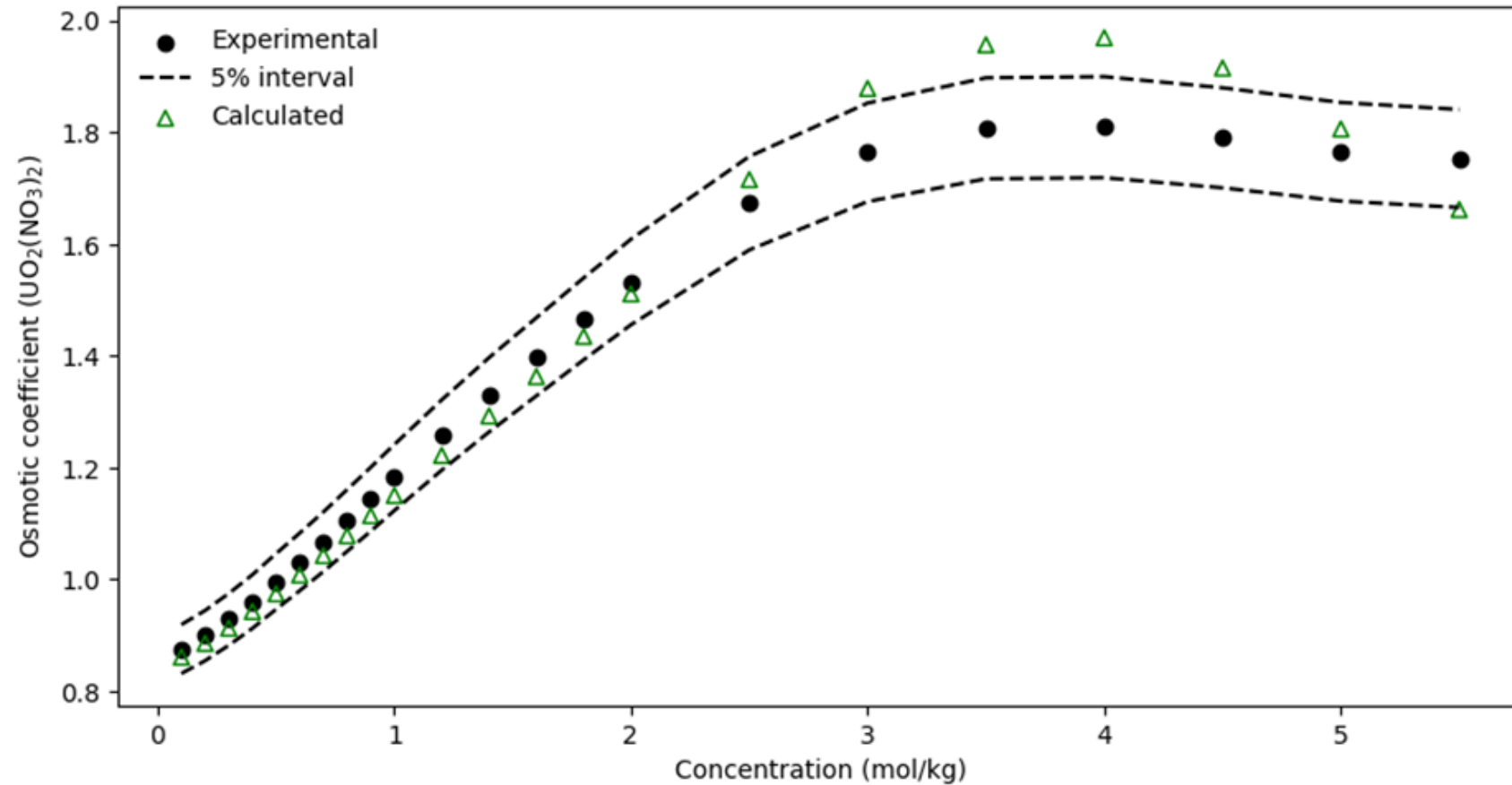
On peut déterminer des valeurs d'activité en dehors des gammes déterminées expérimentalement avec des petites bases de données

Erreur relative sur les coefficients d'activité du nitrate d'uranyle avec différentes méthodes

Méthode	Erreur relative (%)	Reference
Pitzer	<b>0.351</b>	Balasu. et al
e-NRTL	<b>1.13</b>	Balasu. et al
e-UNIQUAC	<b>0.623</b>	Balasu. et al
<b>LM-NN</b>	<b>1.33</b>	Ce travail



# Coefficients osmotiques



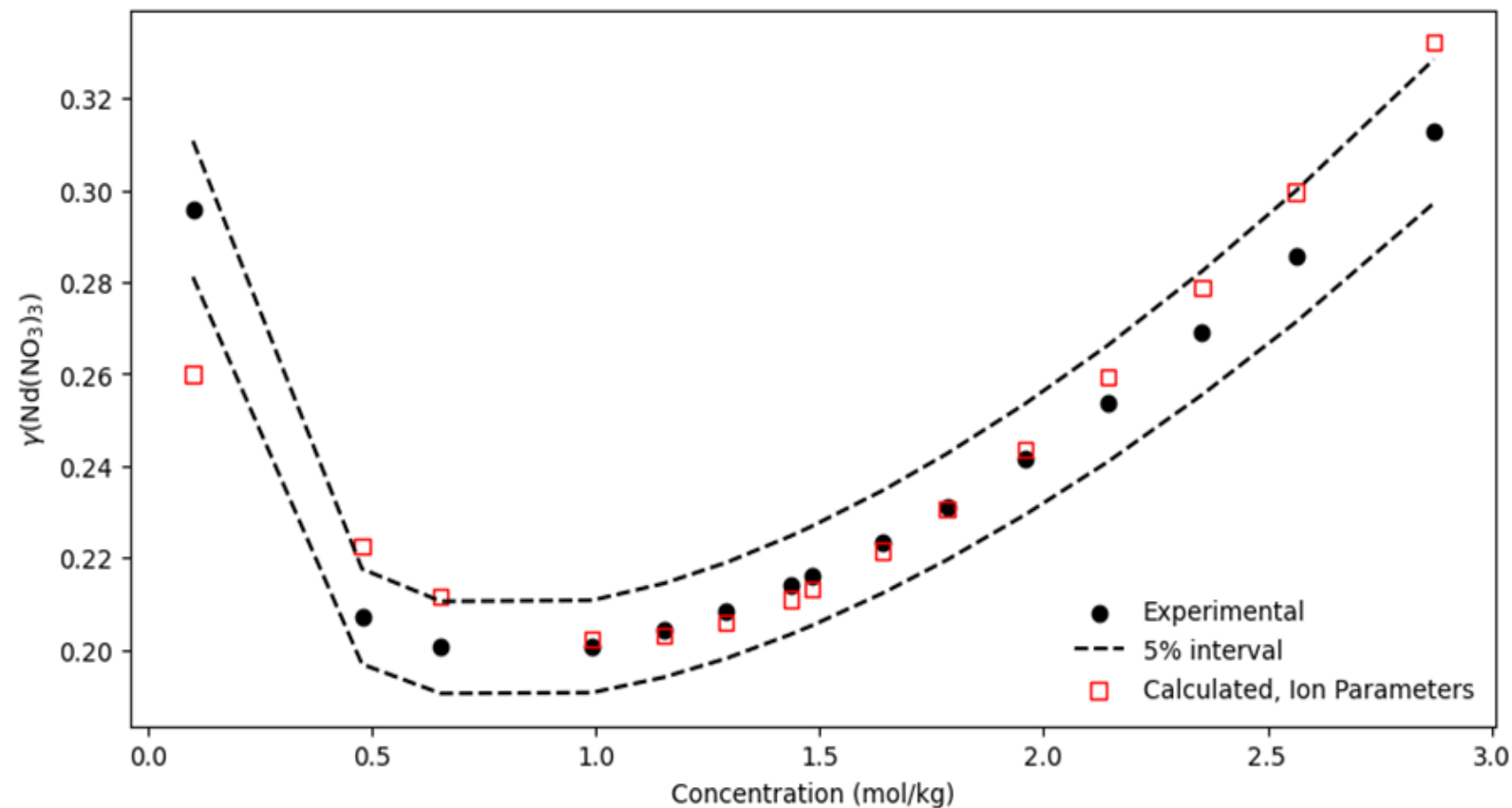
Valeurs calculées proches des valeurs expérimentales, même sur des valeurs moins triviales

Valeurs dans la base de données : nitrates de thorium et de lanthanides, « **proches** » des valeurs à prédire

Coefficients osmotiques en fonction de la concentration en nitrate d'uranyle



# Activité d'électrolytes

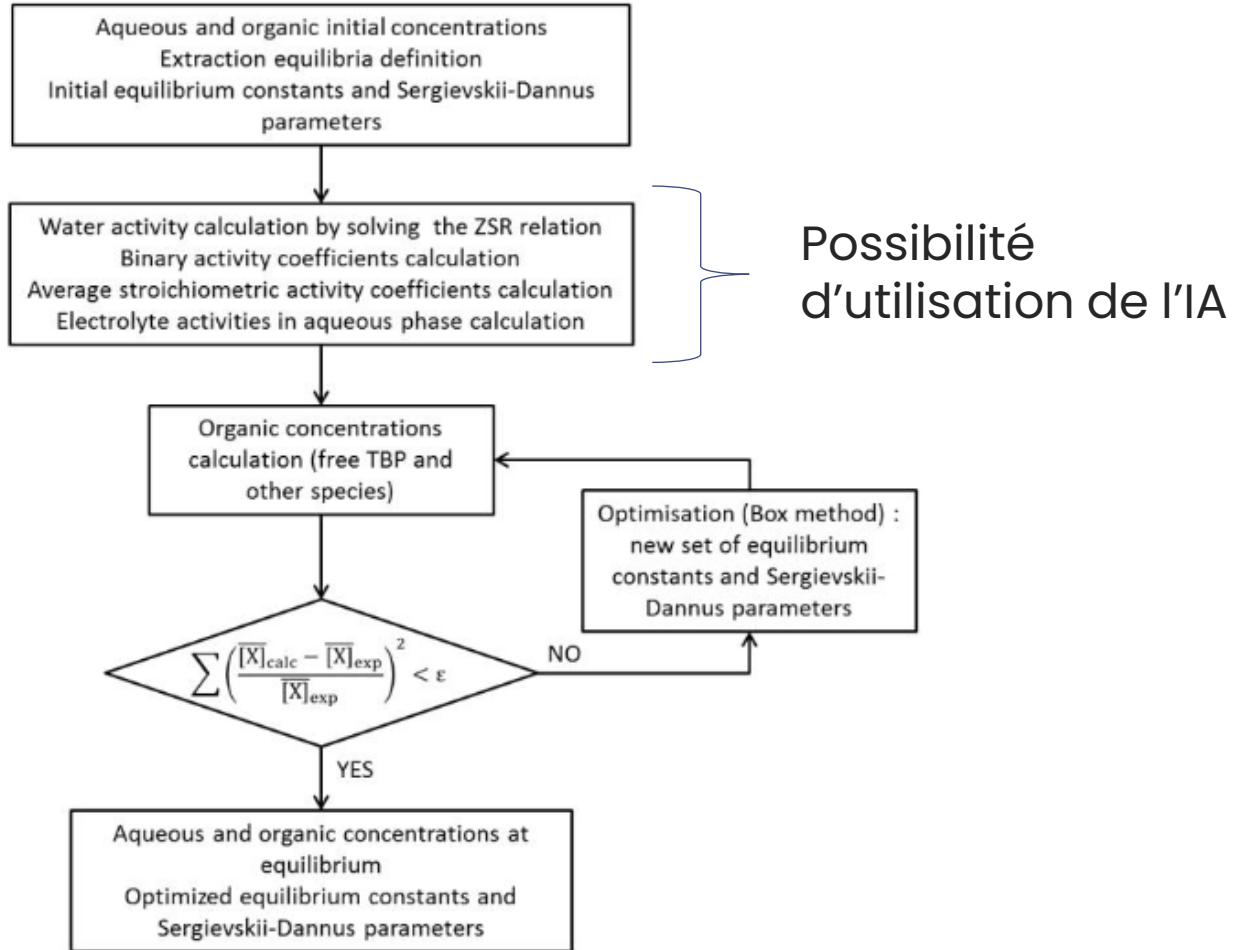


Valeurs dans la base de données : nitrates de lanthanides (hors néodyme), « **proches** » des valeurs à prédire

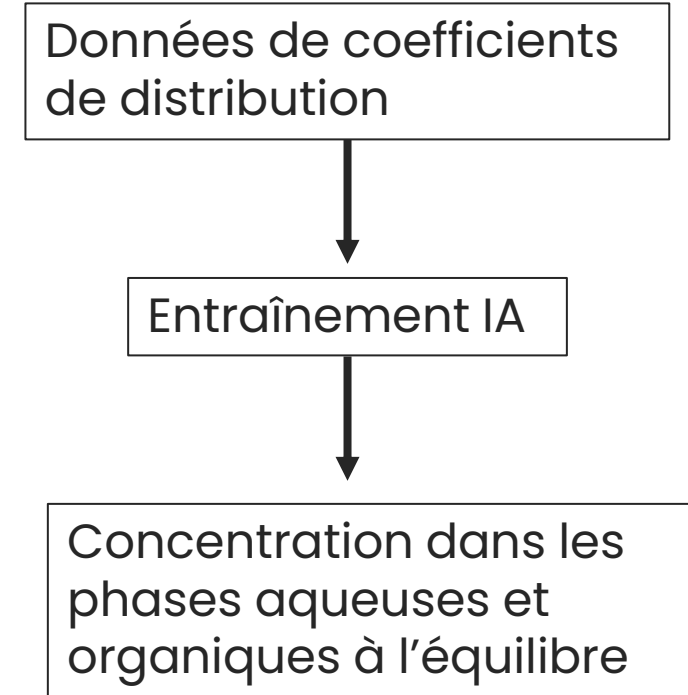
Coefficients d'activité en fonction de la concentration en nitrate de néodyme

# Modélisation « directe » de procédés

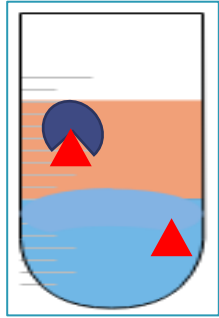
## Méthode classique



## Modélisation « directe »



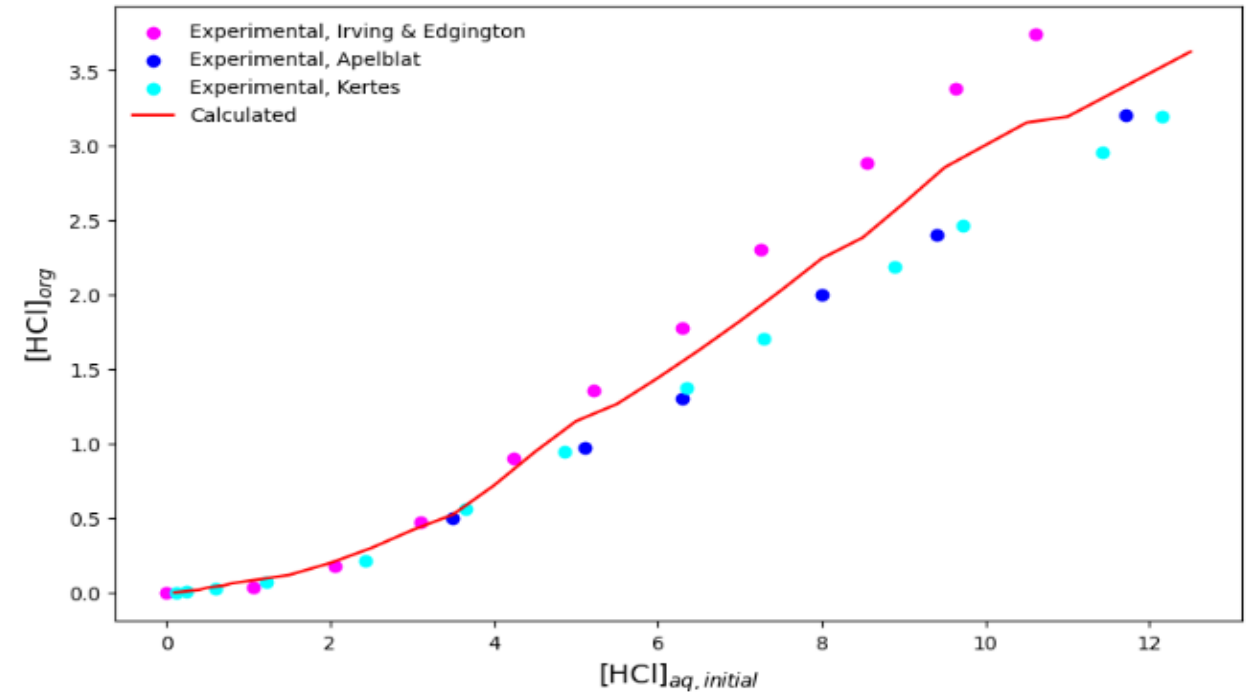
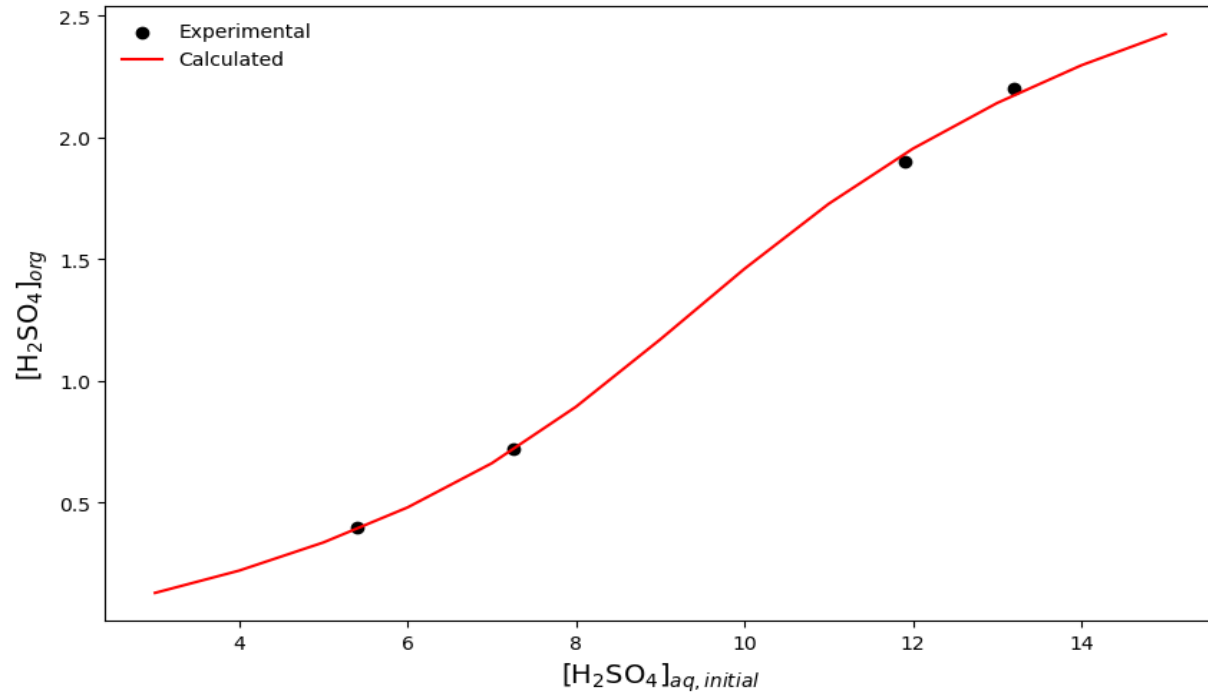
# Extraction d'acides par le TBP



<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <span style="color: orange;">●</span> <math>SO_4^{2-}</math></div> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <span style="color: green;">●</span> <math>NO_3^-</math></div> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <span style="color: blue;">●</span> <math>Cl^-</math></div> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <span style="color: red;">●</span> <math>PO_4^{3-}</math></div> </div> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span style="color: brown;">●</span> <math>F^-</math></div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span style="color: purple;">●</span> <math>Br^-</math></div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span style="color: darkblue;">●</span> <math>ClO_4^-</math></div> </div>																	
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Caractéristiques dans la base de données : concentration en molécules extractantes, rayon ionique du cation, concentration initiale en métal et en acide, ratio phase organique/phase aqueuse...

# Extraction d'acides par le TBP

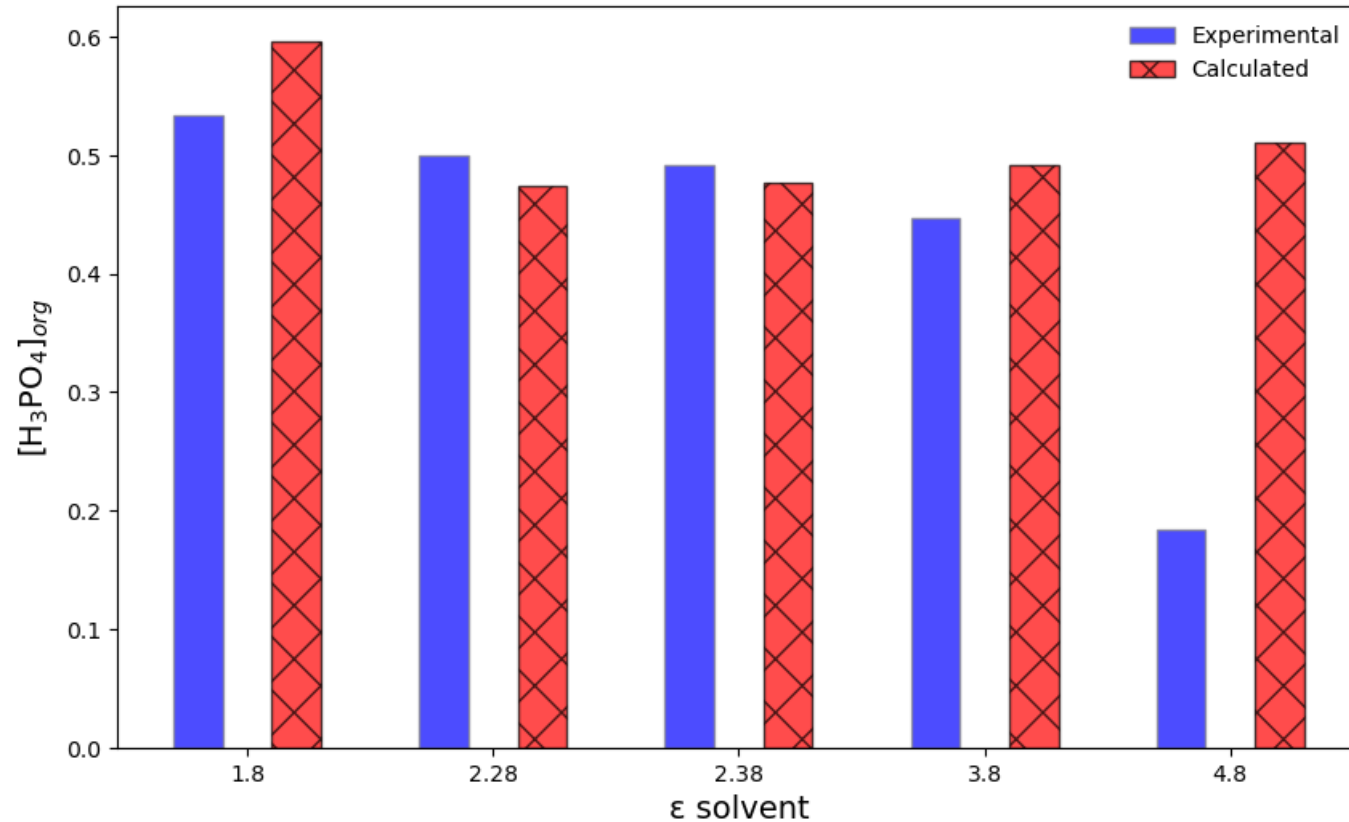


Concentration en acide sulfurique (gauche) et acide hydrochlorique (droite) dans la phase organique à l'équilibre. Données calculées (ligne) et données expérimentales (points)

Bonne capacité d'extrapolation, même en dehors des gammes expérimentales

Forte dépendance aux données d'entraînement, en particulier en cas de conflit entre références

# Extraction d'acides par le TBP



Aucune donnée relative à l'extraction d'acide phosphorique dans la base de donnée : **bonne capacité d'extrapolation**

Prédiction mauvaise pour le chloroforme : logique vue dans la base de donnée d'entraînement n'est pas respectée

Concentration en acide phosphorique extrait dans la phase organique contenant du TBP et différents solvants



# Conclusions et perspectives

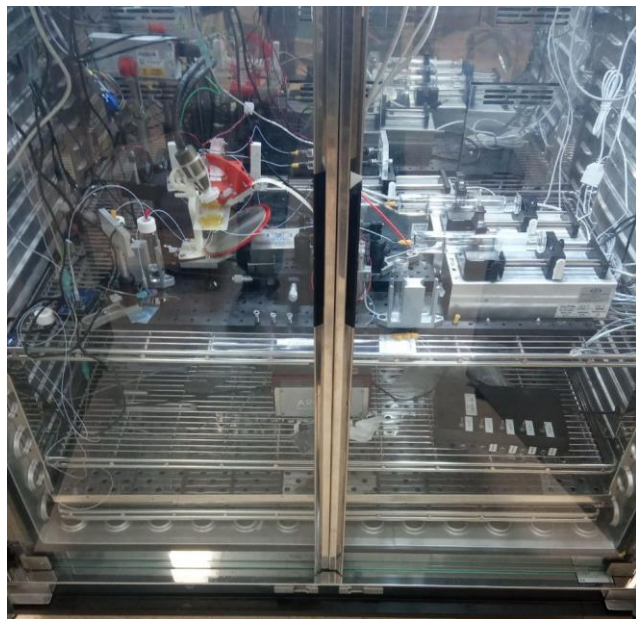
Limitations claires: base de données, corrélation entrée/sortie

Quelques avantages: outils simples d'utilisation et en libre accès

Réseaux de neurones « graphes » : utiliser des molécules comme données d'entrée

Apprentissage par transfert : entraînement sur une première base de données, extrapolation sur une deuxième

Plateforme microfluidique pour la constitution de base de données



Analyse XRF en phase aqueuse et organique : coefficients de distribution

Analyse FT-IR en phase vapeur : coefficients d'activité