

EUR 3475.f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

RECUPERATION DU ^{90}Sr PAR EXTRACTION
LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DES SOLUTIONS
CONCENTREES DE PRODUITS DE FISSION

(1960 - 1965)

par

G. GALAUD, J. LEFEVRE
(C.E.A.)

et

G. SERRINI
(EURATOM)

1967



Rapport établi par le C.E.A. - Commissariat à l'Énergie Atomique
Centre d'Études Nucléaires de Saclay - France

Département des Radioéléments

Contrat Euratom N° 025-62-10 RISF

LIBRARY COPY

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4^e page de couverture

| | | | | |
|---------------------|----------|---------|------------|---------|
| au prix de FF 12,50 | FB 125,— | DM 10,— | Lit. 1 560 | Fl. 9,— |
|---------------------|----------|---------|------------|---------|

Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.

Imprimé par Guyot, s.a.
Bruxelles, mai 1967

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

EUR 3475.f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

RECUPERATION DU ^{90}Sr PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DES SOLUTIONS CONCENTREES DE PRODUITS DE FISSION

(1960 - 1965)

EUR 3475.f

RECOVERING Sr-90 BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION FROM CONCENTRATED FISSION-PRODUCT SOLUTIONS (1960-1965) by G. GALAUD (CEA), J. LEFEVRE (CEA) and G. SERRINI (EURATOM)

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)
Euratom Contract No. 025-62-10 RISF
Brussels, May 1967 - 98 Pages - 15 Figures - FB 125

The first part contains a transposition of the known processes for recovering Sr-90 by extraction with di-2-ethylhexyl phosphoric acid.
Owing to the determination of large amounts of magnesium in the fission-products solution, the process had to be completely replanned.

A new, original scheme is set out in the second part, its key operation being a magnesium pre-treatment.

EUR 3475.f

RECOVERING Sr-90 BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION FROM CONCENTRATED FISSION-PRODUCT SOLUTIONS (1960-1965) by G. GALAUD (CEA), J. LEFEVRE (CEA) and G. SERRINI (EURATOM)

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)
Euratom Contract No. 025-62-10 RISF
Brussels, May 1967 - 98 Pages - 15 Figures - FB 125

The first part contains a transposition of the known processes for recovering Sr-90 by extraction with di-2-ethylhexyl phosphoric acid.
Owing to the determination of large amounts of magnesium in the fission-products solution, the process had to be completely replanned.

A new, original scheme is set out in the second part, its key operation being a magnesium pre-treatment.

Atomique

RESUME

On présente dans la première partie une transposition des procédés connus de récupération de ^{90}Sr par extraction à l'acide di-2-éthylhexylphosphorique.

La détermination de quantités importantes de magnésium dans la solution de produits de fission a nécessité une refonte complète du procédé.

Un nouveau schéma, original, est présenté dans la deuxième partie dont l'opération-clé est constituée par un prétraitement magnésium.

Les terres rares sont extraites au préalable à pH 2 pour lequel le magnésium est pratiquement sans effet.

Le facteur de décontamination global des produits de fission pour le strontium est fortement diminué (FD de 10 à 20) et une étape ultérieure de purification du strontium vis-à-vis du magnésium est nécessaire.

- TABLE DES MATIERES -

A - PREMIERE PARTIE (G. SERRINI - J. LEFEVRE)

A.I.- Introduction

A.II - Schémas de traitement

A.III - Complexation de la phase aqueuse

A.III.1 - Complexation par l'acide tartrique

A.III.2 - Complexation par l'acide citrique

A.IV - Extraction à pH 4

A.IV.1 - Composition de la phase organique

A.IV.2 - Extraction du strontium et du cérium

A.IV.2.1 - Influence du pH

A.IV.2.2 - Influence de la quantité d'acide citrique

A.IV.2.3 - Influence de la concentration en sodium

A.IV.2.4 - Influence du facteur de dilution de
la phase aqueuse

A.IV.2.5 - Influence des concentrations en stron-
tium et cérium

A.IV.2.6 - Influence du formol et de l'acide for-
mique

A.IV.2.7 - Influence du calcium et du magnésium

A.IV.3 - Sélectivité

A.IV.3.1 - Extraction du calcium et du magnésium

A.IV.3.2 - Extraction des autres composants

A.IV.4 - Essais en tubes à contre-courant

A.V - Réextraction à l'acide nitrique

A.VI - Extraction à pH 2

A.VII - Réextraction à l'acide citrique

A.VII.1 - Séparation entre alcalino-terreux

A.VII.2 - Séparation strontium-cérium

A.VIII - Recyclage de la phase organique

A.IX - Modification du schéma de traitement pour des solutions riches en magnésium

A.IX.1 - Influence sur l'extraction à pH 4

A.IX.2 - Influence sur l'extraction à pH 2

A.X - Conclusion

B - DEUXIEME PARTIE (G. GALAUD, J. LEFEVRE)

B.I - Introduction

B.II - Généralités

B.III - Extraction des terres rares

B.III.1 - Extraction en fonction du pH

B.III.2 - Cinétique d'extraction

B.III.3 - Influence de certains ions sur la cinétique

B.III.3.1 - Cas du sodium

B.III.3.2 - Cas du fer et de l'aluminium

B.III.4 - Réextraction des terres rares

- B.III.5 - Recyclage du solvant
- B.III.6 - Extraction des terres rares en batterie de mélangeur-décanteur
- B.III.7 - Extraction concurrente d'autres ions en batterie de mélangeur-décanteur
- B.III.8 - Réextraction du cérium en batterie
- B.III.9 - Conclusions

B.IV - Extraction du strontium et du magnésium

- B.IV.1 - Détermination du facteur de dilution et du rapport des phases en fonction de la concentration en magnésium
- B.IV.2 - Cinétique d'extraction
- B.IV.3 - Extraction en fonction du pH
- B.IV.4 - Extraction du strontium, du magnésium et du cérium résiduel en batterie
- B.IV.5 - Application de ce schéma de traitement à une solution de produits de fission contenant 30 g.l^{-1} de magnésium
- B.IV.6 - Séparation strontium-magnésium - Réextraction
- B.IV.7 - Séparation strontium-magnésium à l'extraction : prétraitement magnésium
 - B.IV.7.1 - Essais en tubes
 - B.IV.7.2 - Essais en batterie
- B.IV.8 - Conditions d'extraction du strontium après séparation partielle du magnésium
- B.IV.9 - Conclusions

B.V - Application du schéma de traitement complet à une solution de produits de fission synthétique

- B.V.1 - Extraction des terres rares
- B.V.2 - Prétraitement magnésium
- B.V.3 - Extraction du strontium et du magnésium résiduel

B.V.4 - Interprétation des résultats

B.V.5 - Essai de récupération du strontium extrait lors
du prétraitement

B.V.6 - Conclusions

B.VI - Adaptation du procédé au pilote Glaucidie

B.VI.1 - Complexation citrique

B.VI.2 - Influence du facteur de dilution

B.VI.3 - Essai de concentration des réactifs

B.VI.4 - Conclusion

C - CONCLUSION GENERALE

D - BIBLIOGRAPHIE

- TABLE DES FIGURES -

- Tableau A.1 - Composition choisie pour la solution synthétique d'étude de produits de fission.
- Schéma A.1 - Schéma de traitement avec double extraction
- Schéma A.2 - Schéma de traitement avec réextraction citrique
- Figure A.1 - Variation des coefficients d'extraction du Sr et du Ce en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre.
- Figure A.2 - Variation des coefficients d'extraction du Sr et du Ce en fonction de la concentration en acide citrique.
- Figure A.3 - Variation du coefficient d'extraction du Sr en fonction de la concentration en sodium.
- Figure A.4 - Variation du K_D (Sr) en fonction de la dilution de la phase aqueuse.
- Figure A.5 - Variation du coefficient d'extraction du Ce en fonction des facteurs de dilution de la phase aqueuse.
- Figure A.6 - Extraction des autres composants pour un facteur de dilution de 2.

- Figure A.7 - Extraction des autres composants pour un facteur de dilution de 3.
- Tableau B.1 - Composition des solutions synthétiques de produits de fission.
- Figure B.1 - Extraction des terres rares en fonction du pH.
- Figure B.2 - Cinétique d'extraction des terres rares.
- Figure B.3 - Extraction du Ce en fonction de la teneur en sodium.
- Figure B.4 - Variation de l'extraction du cérium en l'absence de certains ions.
- Figure B.5 - Extraction du strontium en fonction du pH, en présence ou non de magnésium.
- Figure B.6 - Extraction du magnésium et du strontium en fonction du pH.
- Figure B.7 - Activité des phases en sortie de batterie.
- Figure B.8 - Influence de la dilution sur l'extraction du cérium.
- Figure B.9 - Influence de la concentration en HD 2 EHP sur l'extraction du cérium.
- Schéma B.1 - Schéma de traitement pour les solutions riches en magnésium.

RECUPERATION DU ^{90}Sr PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE
A PARTIR DES SOLUTIONS CONCENTREES DE PRODUITS DE FISSION⁽⁺⁾

1960 - 1965

- AVANT PROPOS -

Le programme de recherches sur la séparation des produits de fission est placé depuis le 1er Octobre 1962 sous contrat de l'EURATOM dans le cadre duquel nous sommes tenus de présenter des rapports de fin d'études.

Comme nous l'avons déjà signalé dans de précédents rapports la majorité des sujets d'études ont été abordés dans les propres programmes du C.E.A. bien avant la signature de ce contrat.

C'est le cas de l'étude de la séparation du strontium 90 par extraction à l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HD 2 EHP) que nous avons amorcée fin 1960 et qui s'est poursuivie jusqu'en 1965.

Il nous semble préférable de présenter un rapport final complet retraçant l'évolution de cette étude, qui, sur une période aussi longue, a été très importante. Nous sommes ainsi conduits à distinguer deux grands chapitres dont la césure correspond à la mise en évidence de quantités importantes de magnésium dans les solutions de produits de fission à traiter.

La modification du procédé qui en a découlé a été prise sensiblement au début du contrat EURATOM et a fait l'objet essentiel des travaux poursuivis durant ce contrat. Leurs descriptions constituent le second chapitre qui forme donc la partie principale de ce rapport final.

⁽⁺⁾Manuscrit reçu le 6 avril 1967.

A - PREMIERE PARTIE

G. SERRINI - J. LEFEVRE

A.I - Introduction

Les publications des travaux conduits aux Etats-Unis tant dans les centres d'Argonne / 1 / qu'à Oak-Ridge / 2 - 3 - 4 / nous ont montré l'intérêt que pouvait présenter l'extractant acide di-2-éthylhexylphosphorique pour la récupération du strontium.

La connaissance que nous avons alors de la composition moyenne des solutions de produits de fission disponibles en France (Tableau A.1) nous conduisait à penser qu'une **adaptation** relativement simple du procédé décrit devait nous permettre de séparer le strontium et le groupe des terres rares.

Cette première partie est constituée de résultats obtenus au laboratoire sur des solutions synthétiques de produits de fission, toutes les déterminations de coefficient de partage étant faites en tubes à essais.

Une batterie de mélangeurs-décanteurs a été montée durant cette période mais n'a pu être exploitée que pour les expériences présentées dans le second chapitre de ce rapport.

Tableau A.1

Solution de produits de fission

Composition choisie pour la solution synthétique d'étude

| | |
|---|-------------------------------|
| Uranium | 5 g.l ⁻¹ |
| Fer | 6 g.l ⁻¹ |
| Nickel | 2,5 g.l ⁻¹ |
| Chrome | 1,0 g.l ⁻¹ |
| Molybdène | 0,15g.l ⁻¹ |
| Sodium | 30 g.l ⁻¹ |
| Aluminium | 0,3 g.l ⁻¹ |
| Ammonium | 0,24g.l ⁻¹ |
| Baryum | 0,2 g.l ⁻¹ |
| Phosphate | 2,0 g.l ⁻¹ |
| Acide nitrique | 2 N |
| <u>Sauf autres indications :</u> | |
| Strontium | 0,2 g.l ⁻¹ |
| Calcium | 0,6 g.l ⁻¹ |
| Cérium (représentant la somme des terres rares) | 1,5 g.l ⁻¹ |
| Magnésium | précisé suivant les essais |

A.II - Schémas de traitement

Nous avons considéré les deux procédés qui sont représentés sur les schémas A.1 et A.2. Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants avec le second schéma dont nous aurions poursuivi l'étude sans la mise en évidence d'une forte teneur en magnésium des solutions qui a nécessité un bouleversement complet du procédé.

Nous avons vérifié les différentes phases de ces schémas par des expériences de principe dont nous donnons l'essentiel dans les chapitres suivants. Nous ne faisons pas mention du nombre d'étapes d'extraction étant dans l'impossibilité de les vérifier durant cette première partie de l'étude.

A.III - Complexation de la phase aqueuse

A.III.1 - Complexation par l'acide tartrique

La complexation tartrique donne de bons résultats sur les solutions provenant du retraitement PUREX mais n'est pas favorable pour la solution de composition donnée au Tableau A.1, contenant, entre autres, plus de phosphate, de nickel, de chrome et d'uranium.

Nous avons essayé la neutralisation sur des solutions contenant de 45 à 300 g.l⁻¹ d'acide tartrique ; nous avons toujours observé une précipitation qui n'apparaît quelquefois qu'après plusieurs heures. Nous avons pu identifier du nickel et de l'uranium dans ces précipités.

A.III.2 - Complexation par l'acide citrique

Nous avons obtenu de meilleurs résultats par addition d'acide citrique. Comme un excès de complexant affaiblit l'extrac-

Schéma de traitement avec double extraction

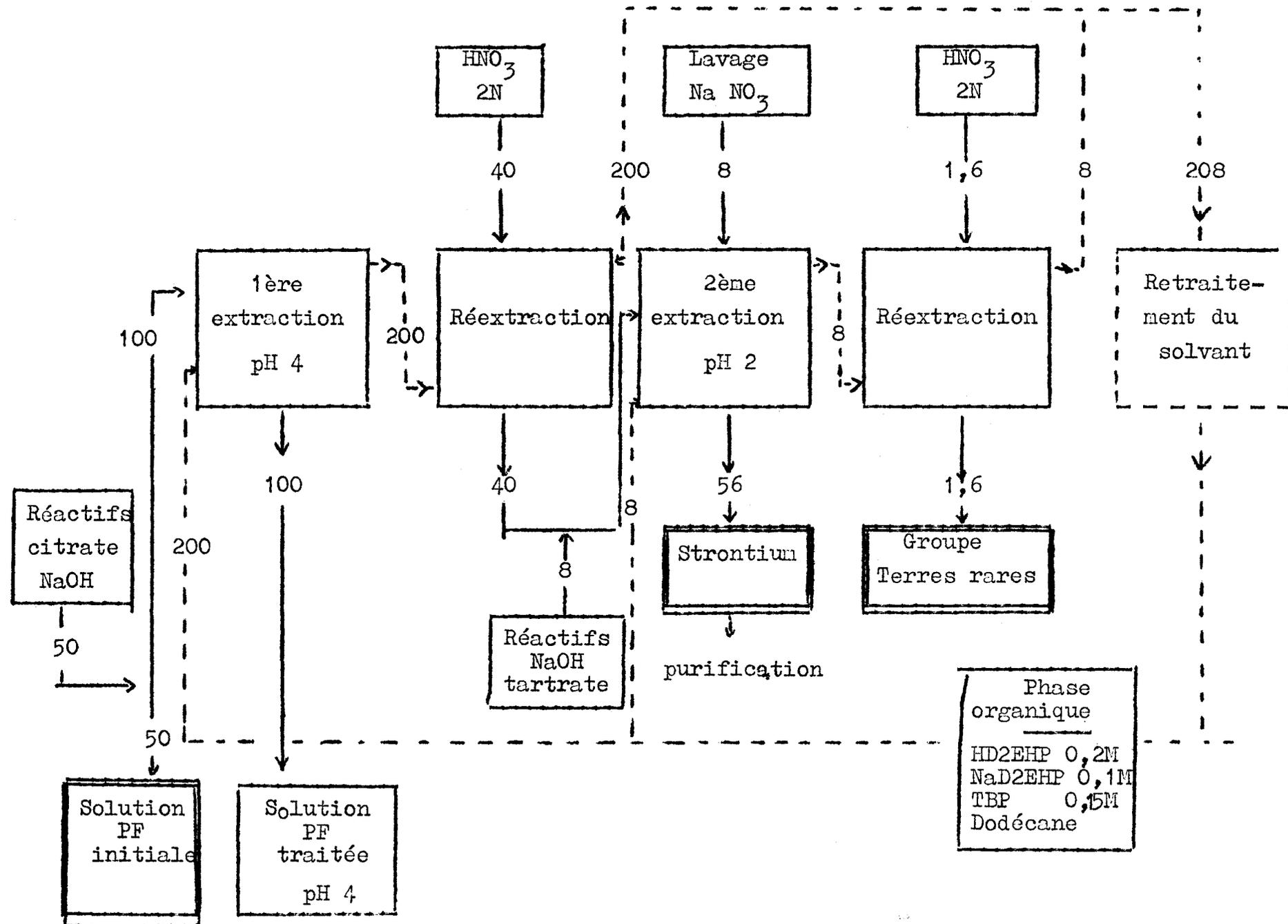
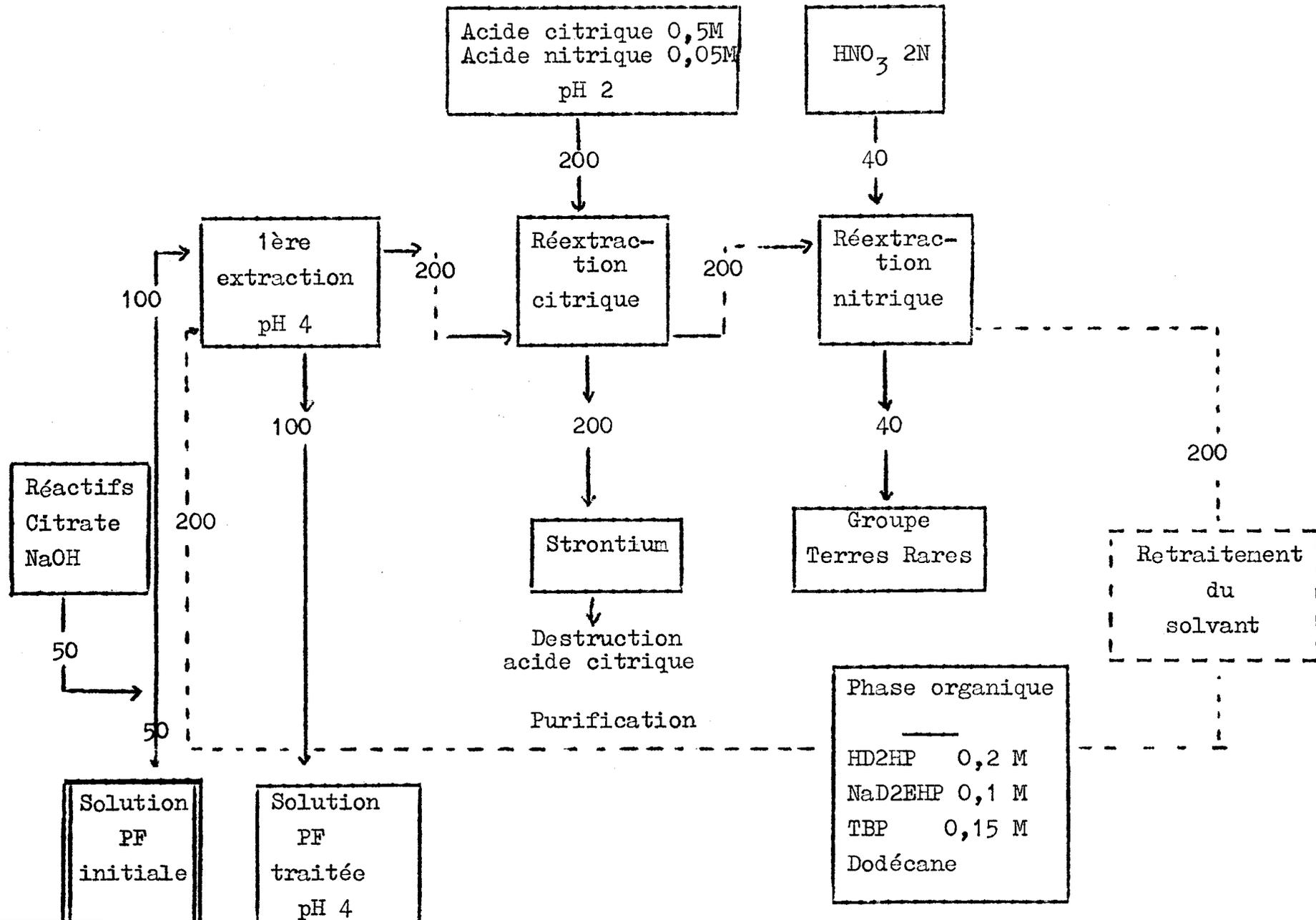


Schéma A.2

Schéma de traitement avec réextraction citrique



tion du strontium nous avons recherché la quantité minimale d'acide citrique nécessaire à la complexation des éléments gênants.

Pour avoir une marge de sécurité suffisante, nous avons ajouté 72 g.l^{-1} d'acide citrique à la solution, qui, ainsi complexée, est stable jusqu'à pH 6 pour les dilutions suivantes : 1:2 , 1:3 , 1:4 .

En outre nous avons la possibilité de redissoudre, par additions successives d'acide citrique, un précipité d'hydroxyde qui se serait formé au cours de la neutralisation par suite d'une carence en acide citrique. Cette possibilité ne se présente pas dans le cas des solutions complexées par l'acide tartrique.

Nous avons effectué d'autres essais de complexation avec des solutions contenant des quantités doubles en uranium, strontium, nickel, baryum, cérium, chrome, phosphate, par rapport aux valeurs indiquées dans le tableau A.1.

Nous avons noté la possibilité d'obtenir dans tous les cas, une solution claire en utilisant un excès de 20 % sur les quantités d'acide citrique calculées par les rapports molaires :

$$\frac{\text{complexant}}{\text{élément bivalent}} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{\text{complexant}}{\text{élément trivalent}} = \frac{3}{2}$$

Notons encore que les solutions dont le pH est compris entre 3 et 6 sont stables dans le temps et faciles à obtenir par suite de l'effet du tampon acide citrique-citrate de sodium.

A.IV - Extraction à pH 4

A.IV.1 - Composition de la phase organique

La phase extractante est formée par l'acide di-2-éthyl-héxylphosphorique (HD2EHP) dilué dans le dodécane. En réalité, afin de limiter la variation du pH de la phase aqueuse, une fraction de l'extractant est ajoutée sous forme de son sel sodique (Na D2EHP), non soluble dans le dodécane. L'addition de phosphate tributylque (TBP) ou d'alcools à longues chaînes permet d'obtenir une phase homogène dans le dodécane.

La composition de la phase organique utilisée est :

| | | |
|---|--------|----------|
| (| 0,2 M | HD2EHP |
| } | 0,1 M | Na D2EHP |
| } | 0,15 M | TBP |
| (| | Dodécane |

elle offre des propriétés physiques favorables à une rapide décan-tation (moins d'une minute).

Une augmentation de la concentration en HD2EHP de la phase organique améliore le coefficient d'extraction du strontium, mais le gain est relativement faible pour une augmentation assez impor-tante de la concentration de l'extractant.

Tableau A.2

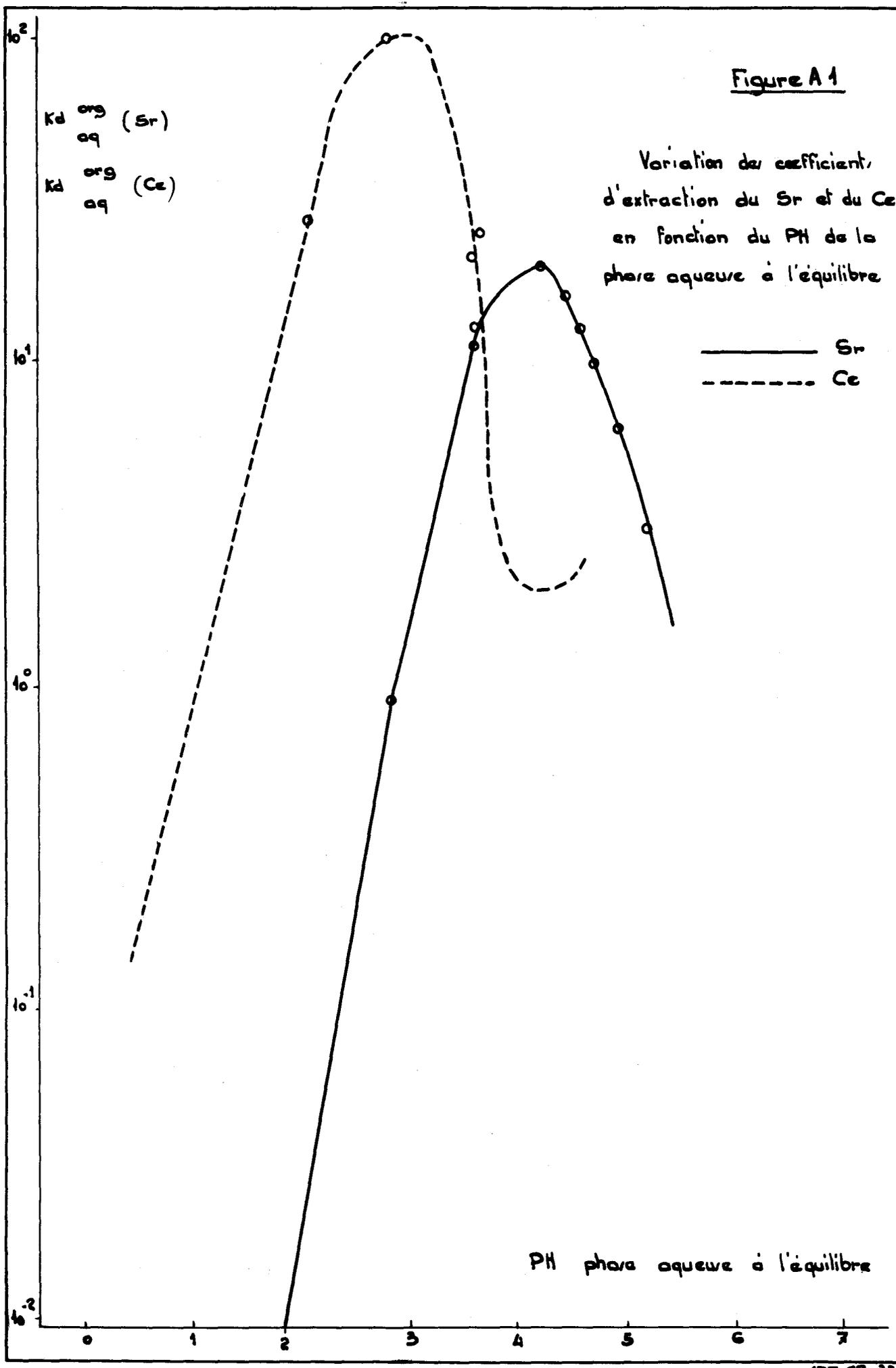
| Molarité HD2EHP M | Phase aqueuse | | | org. K _D Sr aq. |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|----------------------------------|
| | Na g.l ⁻¹ | pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 0,1 | 52 | 4,5 | 4,1 | 5,2 |
| 0,2 | 52,5 | 5,9 | 4,1 | 14,4 |
| 0,3 | 52,6 | 7,2 | 4,1 | 20 |
| 0,5 | 56 | 10 | 4,2 | 21 |
| 1,0 | 62 | 10,5 | 4,0 | 23 |

L'échange ionique $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ entre les deux phases est d'autant plus important que la concentration en HD2EHP est élevée. Il est donc primordial de conserver une proportion convenable du sel sodique Na D2EHP pour éviter une neutralisation trop poussée de la phase aqueuse avant extraction qui aurait pour conséquences d'augmenter la teneur en sodium, la viscosité et par suite la vitesse de décantation des phases.

A.IV.2 - Extraction du strontium et du cérium

A.IV.2.1 - Influence du pH

Nous avons d'abord vérifié dans le cas de la solution étudiée et complexée par l'acide citrique, l'allure des courbes d'extraction en fonction du pH à l'équilibre (figure A.1).



Conditions opératoires

La solution synthétique de produits de fission complexée par 72 g.l^{-1} d'acide citrique est neutralisée par addition de soude $13,7 \text{ N}$ jusqu'au pH désiré. La solution est ensuite diluée dans le rapport initial/final 1 : 2.

La phase organique a la composition donnée précédemment (§ IV.1) et les phases aqueuses prêtes à l'extraction :

Strontium :

| | | |
|--------------------|---|-------------------------------------|
| Sr | : | $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ |
| Acide citrique | : | $0,175 \text{ N}$ |
| Na | : | $53 \text{ à } 54 \text{ g.l}^{-1}$ |
| Rapport des phases | : | org./aq. = 1 |
| Durée d'agitation | : | 1 minute |
| Température | : | $23 \pm 2^\circ\text{C}$. |

Tableau A.3

| Phase aqueuse | | org. K D aq. | Sr |
|------------------------|---------------------|--------------------|----|
| pH avant extraction | pH à l'équilibre | | |
| 1,05 | 1,6 | $2 \cdot 10^{-3}$ | |
| 2,05 | 2,8 | 0,9 | |
| 3,0 | 3,6 | 11 | |
| 4,2 | 4,25 | 20 | |
| 5,3 | 4,5 | 16,3 | |
| 6,15 | 4,75 | 12,7 | |
| 7,1 | 4,7 | 9,4 | |
| 8,2 | 4,9 | 5,7 | |

Cérium

| | | |
|-----------------------------|---|---------------------------|
| Ce | : | 0,75 g.l ⁻¹ |
| Acide citrique | : | 0,175 M |
| Na | : | 51 à 53 g.l ⁻¹ |
| Rapport des phases org./aq. | : | 1 |
| Durée d'agitation | : | 1 minute |
| Température | : | 23 ± 2°C |

Tableau A.4

| Phase aqueuse | | org. K _D aq. Ce |
|------------------------|---------------------|-------------------------------|
| pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 0,3 | 0,5 | 0,2 |
| 1,3 | 2,1 | 28 |
| 2,0 | 2,8 | 90 |
| 2,2 | 3,0 | 90 |
| 3,2 | 3,6 | 21 |
| 3,4 | 3,75 | 25 |
| 4,0 | 4,0 | 2,1 |
| 4,25 | 4,2 | 1,9 |
| 5,2 | 4,5 | 2,3 |
| 6,1 | 4,6 | 3,1 |
| 7,1 | 4,8 | 3,0 |

A.IV.2.2 - Influence de la quantité d'acide citrique

Pour les mêmes conditions opératoires que celles données précédemment, nous avons fait varier la quantité d'acide citrique à pH constant.

L'excès d'acide citrique complexe le strontium en phase aqueuse et diminue son coefficient d'extraction ainsi que le montrent les résultats donnés dans le Tableau A.5 et la figure A.2.

Si l'acide citrique en excès est complexé par addition d'un élément tel que le fer, le coefficient d'extraction du strontium doit remonter, ce que nous avons mis en évidence par les expériences dont les résultats sont donnés dans le Tableau A.6.

Tableau A.5

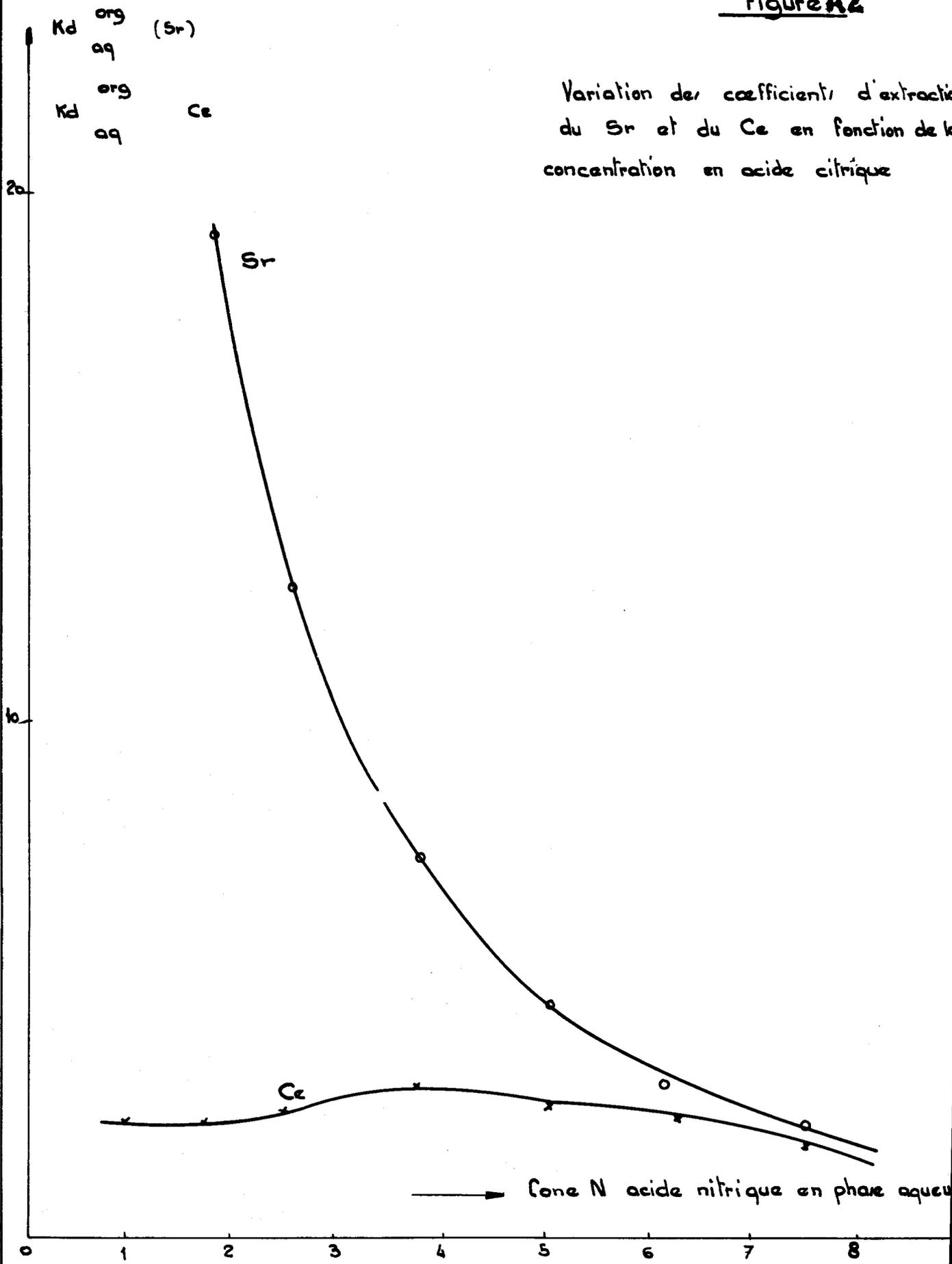
| Phase aqueuse | | | Na g.l ⁻¹ | org. K _D aq. Sr | org. K _D aq. Co |
|---------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Acide citrique M | pH avant extraction | pH à l'équilibre | | | |
| 0,1 | 4,0 | 4,1 | 47,3 | 21 | 2,1 |
| 0,175 | 4,0 | 4,1 | 52 | 19,2 | 2,1 |
| 0,250 | 4,0 | 4,1 | 55 | 12,6 | 2,4 |
| 0,375 | 4,0 | 4,1 | 59 | 7,3 | 3,4 |
| 0,500 | 4,0 | 4,1 | 64 | 4,6 | 2,8 |
| 0,625 | 4,0 | 4,1 | 71 | 3,1 | 2,4 |
| 0,750 | 4,0 | 4,1 | 75 | 2,3 | 1,8 |

Tableau A.6

| Phase aqueuse Acide citrique 0,5 M - Na = 66,4 g.l ⁻¹ | | | org. K _D aq. Sr |
|---|------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Fe ajouté M | pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 0 | 4,0 | 4,0 | 4,5 |
| 0,1 | 4,0 | 4,0 | 6,6 |
| 0,2 | 4,0 | 4,1 | 7,8 |
| 0,3 | 4,0 | 4,1 | 8,7 |

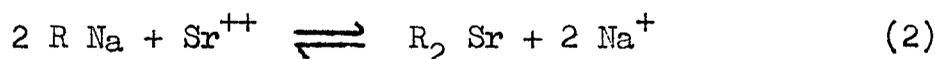
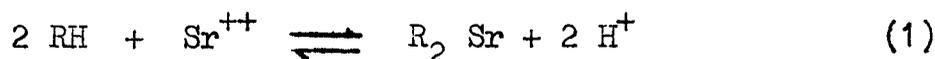
Figure A2

Variation des coefficients d'extraction
du Sr et du Ce en fonction de la
concentration en acide citrique



A.IV.2.3 - Influence de la concentration en sodium

Grâce à la présence de sodium dans la phase aqueuse et à sa répartition dans la phase organique l'extraction du strontium par le HD2EHP peut s'interpréter par une réaction d'échange entre les ions H^+ et Na^+ des esters dialkyliques d'une part et l'ion Sr^{++} présent dans la phase aqueuse faiblement acide d'autre part :



La répartition du sodium en phase organique varie avec le pH de la phase aqueuse.

Expérimentalement nous avons obtenu une décroissance du coefficient d'extraction du strontium en fonction de quantités croissantes de sodium comme le prévoit la relation (2).

Conditions opératoires

La phase organique a toujours la composition donnée au paragraphe A.IV.1.

La phase aqueuse avant extraction :

| | | |
|-----------------------------|---|-----------------------|
| Acide citrique | : | 0,175 M |
| Sr | : | 0,1 g.l ⁻¹ |
| Température | : | 23 ± 2°C |
| Rapport des phases org./aq. | : | 1 |
| Durée d'agitation | : | 1 minute |

Tableau A.7

| Phase aqueuse | | | | org. K _D Sr aq. |
|-------------------------|---------|------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Na g.l ⁻¹ | Na M | pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| * 12 | 0,57 | 4,0 | 4,2 | 90 |
| * 24 | 1,045 | 4,1 | 4,2 | 42,5 |
| * 36 | 1,565 | 4,1 | 4,2 | 32 |
| 50,7 | 2,2 | 4,1 | 4,2 | 22 |
| 62,5 | 2,72 | 4,1 | 4,2 | 16 |
| 75 | 3,26 | 4,1 | 4,2 | 14 |
| 87,5 | 3,8 | 4,1 | 4,2 | 10,5 |
| 100,5 | 4,36 | 4,1 | 4,2 | 10,2 |

* Pour obtenir d'aussi faibles concentrations en sodium nous avons réalisé des solutions synthétiques de produits de fission sans sodium et avec une acidité faible.

Une destruction plus poussée de l'acide nitrique par le formol lors de la concentration des produits de fission serait très avantageuse pour l'extraction du strontium.

Nous avons repris la même étude pour une teneur en acide citrique plus élevée = 0,5 M afin de bien mettre en évidence l'influence respective du sodium et de l'acide citrique.

Les résultats des tableaux A.7 et A.8 sont représentés sur la figure A.3.

FIG: A3

VARIATION DU COEFFICIENT
D'EXTRACTION DU Sr EN FONCTION DE
LA CONCENTRATION EN SODIUM

$\frac{K_D^{org}}{K_D^{aq}} (Sr)$

— CONG. ACIDE CITRIQUE : 0,175 M
- - - CONG. ACIDE CITRIQUE : 0,5 M

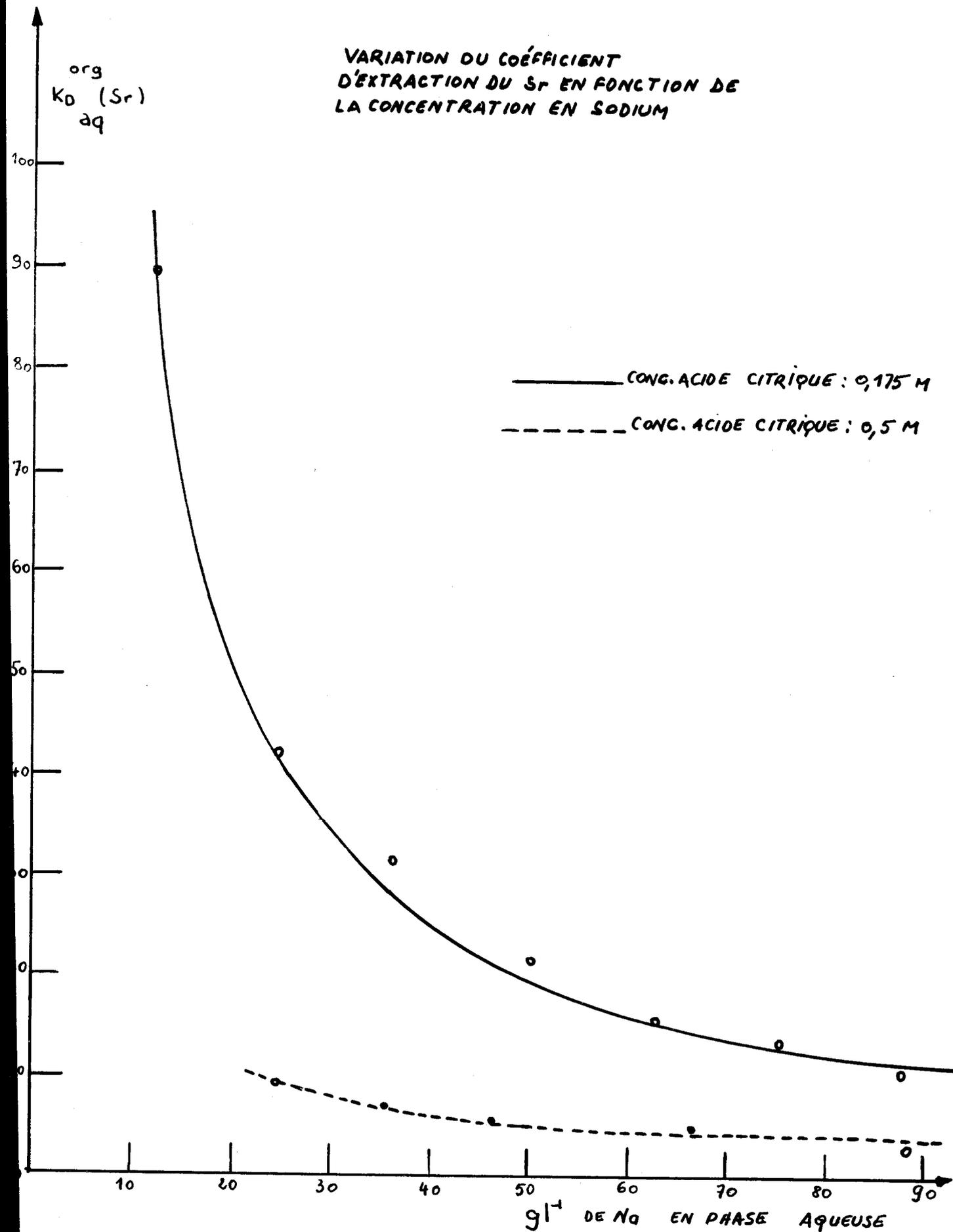


Tableau A.8

| Phase aqueuse | | | | org. K_D aq. | Sr |
|------------------|---------|------------------------|---------------------|-------------------|----|
| Na $g.l^{-1}$ | Na M | pH avant extraction | pH à l'équilibre | | |
| 24 | 1,045 | 4,1 | 4,2 | 9,5 | |
| 35 | 1,52 | 4,0 | 4,0 | 7,5 | |
| 46 | 2,00 | 3,9 | 3,95 | 6,0 | |
| 66 | 2,87 | 4,0 | 4,05 | 4,5 | |
| 88 | 3,82 | 3,9 | 3,95 | 3,6 | |
| 100 | 4,35 | 3,9 | 3,9 | 3,1 | |

A. IV.2.4 - Influence du facteur de dilution de la phase aqueuse

A pH constant le coefficient d'extraction du strontium augmente lorsque les concentrations en sodium et en acide citrique de la phase aqueuse diminuent. Pour des teneurs constantes en ces constituants, à pH donné, le coefficient d'extraction du strontium varie peu pour la gamme de concentration considérée (Tableau A.9).

Conditions opératoires :

- Phase aqueuse Na : 49,3 $g.l^{-1}$
 Acide citrique : 0,175 M
 Rapport des phases : 1
 Agitation : 1 minute
 Température : 23 ± 2°C

Tableau A.9

| pH à l'équilibre | Sr g.l ⁻¹ | org. K _D Sr aq. |
|------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 3,55 | 0,245 | 8,3 |
| 3,65 | 0,100 | 10,5 |
| 3,55 | 0,066 | 9,3 |
| 3,6 | 0,033 | 10,3 |
| 3,55 | 0,016 | 9,4 |

La dilution de la phase aqueuse en faisant décroître la concentration en sodium et en citrate augmente le coefficient d'extraction maximum du strontium et du cérium (Tableaux A.10 et A.11, Figures A.4 et A.5).

Tableau A.10

| Phase aqueuse | | | | | org K _D Sr aq maximum |
|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|------------------|---|
| Facteur de dilution | Na g.l ⁻¹ | Acide citrique M | pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 1,5 | 71 | 0,233 | 4,1 | 4,1 | 11 |
| 2 | 53 | 0,175 | 4,1 | 4,1 | 20 |
| 3 | 35 | 0,117 | 4,1 | 4,1 | 41 |
| 4 | 27 | 0,087 | 4,1 | 4,1 | 96 |

Figure A4

Variation du $K_d(Sr)$ en fonction de la dilution de la phase aqueuse

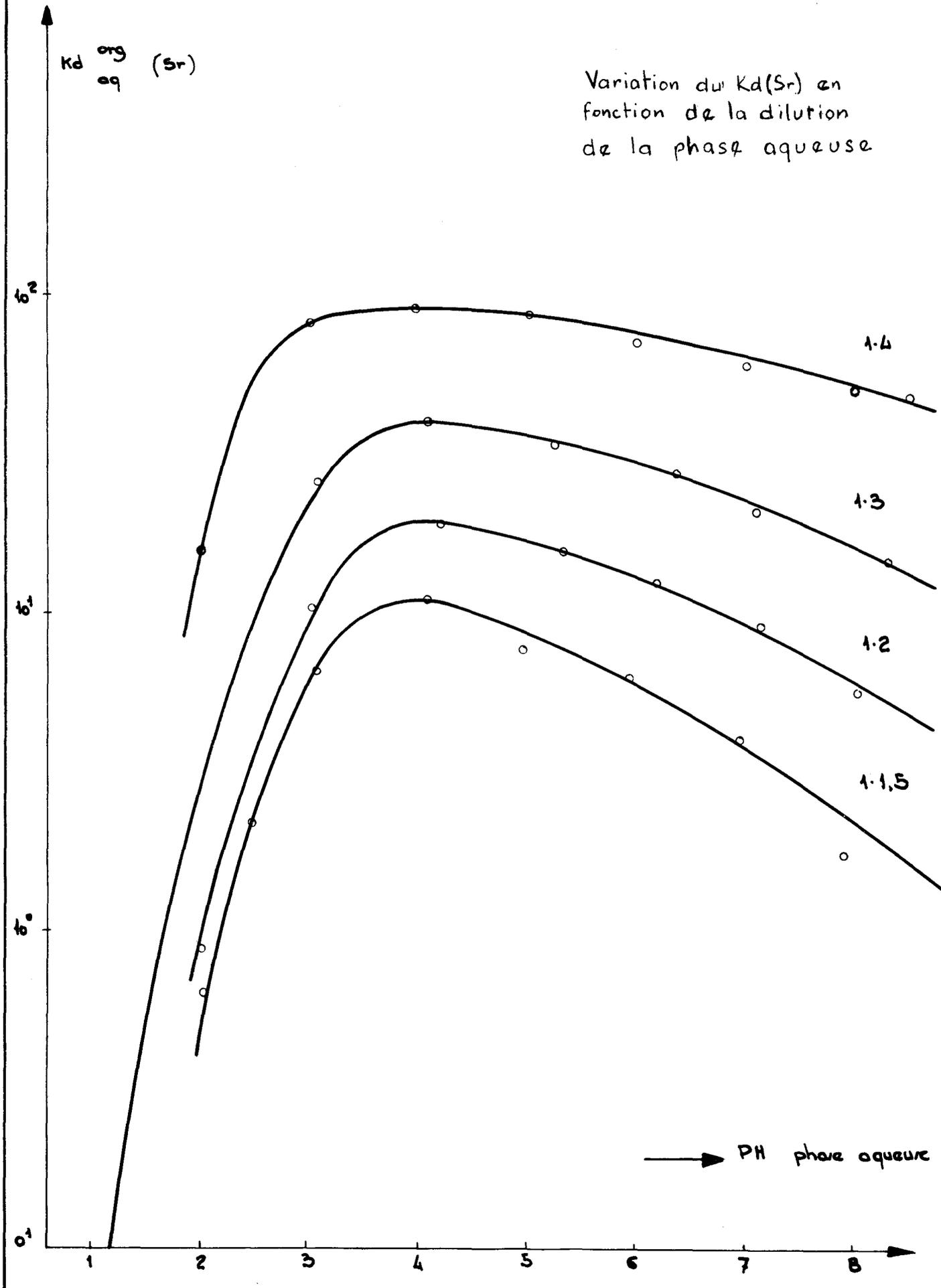


Figure A5

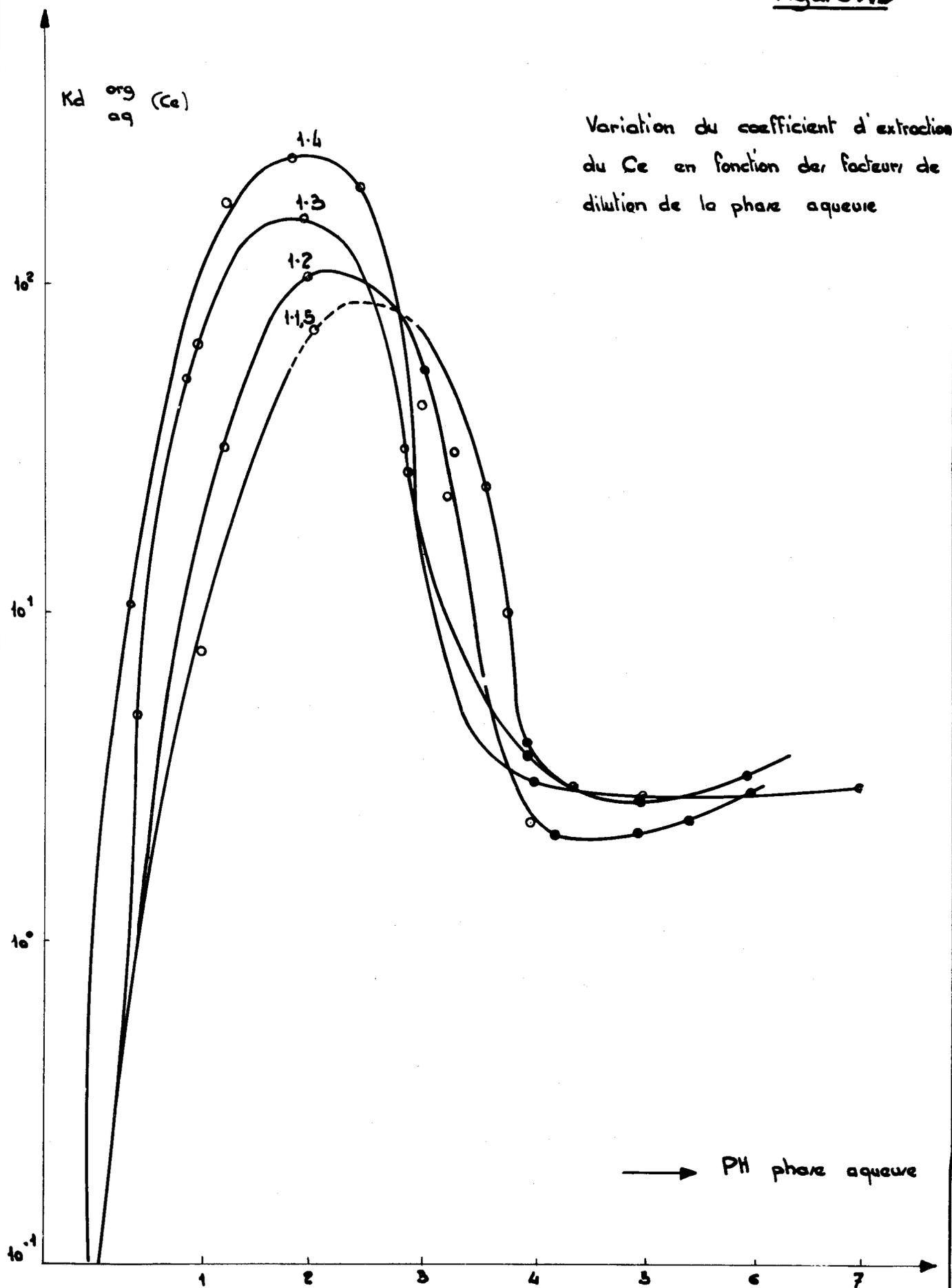


Tableau A.11

| Phase aqueuse | | | | | org K _D Ce aq maximum |
|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|------------------|---|
| Facteur de dilution | Na g.l ⁻¹ | Acide citrique M | pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 1,5 | 71 | 0,233 | 2 | | 73 |
| 2 | 53 | 0,175 | 2,05 | 3,1 | 106 * |
| 3 | 35 | 0,117 | 2,05 | 3,1 | 150 * |
| 4 | 27 | 0,087 | 2 | | 240 * |

* Remarque : Dans le cas des valeurs élevées du coefficient d'extraction les résultats analytiques ne sont pas très reproductibles. Les valeurs indiquées sont les moyennes de plusieurs expériences.

L'amélioration de l'extraction du strontium ou du cérium par dilution de la phase aqueuse montre l'intérêt d'une telle opération. Le problème du stockage des solutions traitées exige par contre un facteur de dilution minimal, ce qui conduit également à réduire le volume des installations de traitement.

Pour neutraliser jusqu'à pH 4 et complexer la solution il est très difficile de respecter le facteur de dilution 1,5, l'emploi de soude très concentrée pose des problèmes de précipitations locales liées aux difficultés d'agitation.

Le facteur de dilution le plus probablement utilisé sera le facteur 2. Toutefois, étant donné l'intérêt pour la décontamination d'une dilution plus élevée, nous avons également considéré le facteur 3.

Nous avons ainsi repris la variation des coefficients d'extraction du strontium et du cérium, en fonction du pH, pour cette dilution (Tableaux A.12 et A. 13).

Tableau A.12

| Phase aqueuse | | K_D^{org} Sr aq |
|---------------------|------------------|----------------------|
| pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 1,1 | 1,8 | 0,36 |
| 2,1 | 3,1 | 3,7 |
| 3,1 | 3,9 | 26,9 |
| 4,1 | 4,4 | 41 |
| 5,25 | 4,55 | 34,3 |
| 6,4 | 4,6 | 27,9 |
| 7,1 | 4,8 | 21 |
| 8,3 | 5,0 | 14,4 |

Tableau A.13

| Phase aqueuse | | K_D^{org} Ce aq |
|---------------------|------------------|----------------------|
| pH avant extraction | pH à l'équilibre | |
| 0,2 | 0,35 | 0,13 |
| 0,9 | 1,7 | 54 |
| 1,05 | 1,8 | 22,4 |
| 2,0 | 3,0 | 160 |
| 2,9 | 3,7 | 32,9 |
| 3,1 | 3,9 | 16 |
| 3,95 | 4,2 | 3,8 |
| 5,0 | 4,5 | 2,7 |
| 6,05 | 4,65 | 3,4 |
| 7,05 | 4,75 | 3,3 |

A.IV.2.5 - Influence des concentrations en strontium et cérium

Nous avons vu au paragraphe précédent (Tableau A.9) que le coefficient d'extraction du strontium varie peu avec la concentration de cet élément entre 0,245 et 0,016 g.l⁻¹. Nous avons voulu vérifier, tant pour le cérium, que pour le strontium la stabilité de l'extraction pour des teneurs encore plus faibles de ces éléments.

Les résultats d'expériences (Tableau A.14) tendent à montrer une baisse du coefficient d'extraction pour les très faibles concentrations, phénomène qui pourrait limiter les facteurs de décontamination de ces éléments.

Les conditions opératoires sont légèrement différentes de celles de la série précédente.

pH à l'équilibre : 4,1
 Rapport des phases org./aq. : 2
 Durée d'agitation : 1 minute

Tableau A.14

| Concentration initiale en g.l ⁻¹ | | org K _D Sr aq | org K _D Ce aq |
|---|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| Sr | Ce | | |
| 0,100 | 2,00 | 20,0 | 1,0 |
| 0,050 | 1,00 | 19,5 | 1,7 |
| 0,025 | 0,500 | 19,5 | 2,0 |
| 0,010 | 0,089 | 20,0 | 2,0 |
| 0,005 | 0,018 | 19,5 | 2,0 |
| 0,0025 | 0,003 | 17,5 | 2,0 |
| 0,001 | 0,001 | 14,0 | 2,0 |
| | 0,001 | | 1,7 |
| | 0,00002 | | 1,4 |

A.IV.2.6 - Influence du formol et de l'acide formique

Au cours des réactions de destruction de l'acide nitrique par le formol il se forme de l'acide formique et il reste un excès de formol dont la destruction se poursuit lentement après la concentration des solutions de produits de fission. Bien que l'analyse de ces composés n'ait pas été faite sur les solutions réelles, nous avons considéré l'influence qu'ils pouvaient présenter dans le procédé d'extraction liquide-liquide.

Nous avons ajouté des quantités croissantes de formol et d'acide formique aux solutions synthétiques de produits de fission, les valeurs des coefficients d'extraction du strontium et du cérium servant de contrôle (Tableau A.15).

Pour les essais en présence de formol :

- Phase aqueuse : PF synthétique
citrate : 0,175 M
Na (final) : 50 g.l⁻¹
pH initial : 4,1
pH équilibre : 4,1

Rapport des phases org./aq. : 2
Durée d'agitation : 1 minute

Pour les essais en présence d'acide formique :

- Phase aqueuse : PF synthétique
Citrate (final) : 0,175 M
Na(final) : 50 g.l⁻¹
pH initial : 3,5
pH équilibre : 4,0 - 4,1

Rapport des phases org./aq. : 2
Durée d'agitation : 1 minute

Tableau A.15

| Acide formique g.l ⁻¹ | Formol g.l ⁻¹ | Kd (Sr) _a ⁰ | Kd (Ce) _a ⁰ |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| - | 0 | 17,4 | 1,3 |
| - | 1,0 | 18,7 | - |
| - | 5,0 | 15,7 | 0,9 |
| - | 10,0 | 13,0 | 1,1 |
| - | 25 | 15,7 | 1,1 |
| 0 | - | 8,3 | - |
| 0,5 | - | 13,4 | 1,1 |
| 1,0 | - | 15,5 | 1,5 |
| 2,5 | - | 15,0 | 1,8 |
| 5,0 | - | 17,0 | 2,2 |
| 7,5 | - | 13,0 | 3,1 |

Nous avons suivi, pour les mêmes conditions d'extraction, les coefficients de partage du strontium et du cérium pour des solutions synthétiques de produits de fission traitées par le formol jusqu'à pH 2, puis neutralisation par la soude jusqu'à pH 4. Dans ce cas la teneur finale en sodium est abaissée (42 g.l⁻¹) et les Kd du strontium et cérium sont plus élevés :

pH initial : 4,2
 pH équilibre : 4,35
 Kd (Sr)_a⁰ : 40
 Kd (Ce)_a⁰ : 5

Des quantités relativement grandes de formol ou d'acide formique n'altèrent donc pas les valeurs des coefficients d'extraction

tion du strontium et du cérium. Nous n'avons pas considéré le problème d'une dégradation de la phase organique par ces composés.

A.IV.2.7 - Influence du calcium et du magnésium

L'analyse du magnésium n'ayant pas été faite sur les solutions réelles nous avons choisi à priori une gamme de concentration qui s'avérera par la suite beaucoup trop faible (Deuxième Partie de ce rapport).

La concurrence du calcium et du magnésium est mise en évidence par l'abaissement du coefficient d'extraction du strontium lorsque les concentrations en calcium et magnésium augmentent (Tableau A.16).

Tableau A.16

| Concentration en phase aqueuse initiale g.l ⁻¹ | | | pH avant extraction | pH à l'équilibre | org K _D Sr aq |
|--|-------|-------|------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Sr | Ca | Mg | | | |
| 0,200 | 0 | 0 | 4,4 | 4,1 | 20 |
| 0,200 | 0,125 | 0,125 | 4,4 | 4,1 | 16,4 |
| 0,200 | 0,250 | 0,250 | 4,3 | 4,1 | 15,0 |
| 0,200 | 0,500 | 0,500 | 4,2 | 4,1 | 13,7 |
| 0,200 | 1,00 | 1,00 | 4,0 | 3,7 | 0,8 |

A.IV.3 - Sélectivité

A.IV.3.1 - Extraction du calcium et du magnésium

Afin de préciser les conditions d'extraction du calcium et du magnésium nous avons étudié les variations des coefficients de partage respectifs de ces éléments en fonction du pH.

Le magnésium a été suivi par dosage volumétrique à l'EDTA (la solution de produits de fission ne contenait alors ni calcium, ni strontium, ni terres rares, afin de faciliter le dosage).

Le calcium a été suivi par traceur (^{45}Ca).

Conditions opératoires :

-- Magnésium --

Phase aqueuse : PF synthétique sans Ca, Sr et terres rares
 Concentration initiale : $1,0 \text{ g.l}^{-1}$
 Facteur de dilution : 2
 Concentration finale citrate: 0,175 M
 Concentration finale Na : 48 g.l^{-1}

Phase organique : HD2EHP 0,2 M
 Na D2EHP 0,1 M
 TBP 0,15 M

Rapport des phases : 1

Durée d'agitation : 1 minute

Tableau A.17

| Phase aqueuse | | org K_D Mg aq. |
|---------------|------------------|------------------------|
| pH initial | pH à l'équilibre | |
| 1,0 | 2,0 | 0,05 |
| 2,0 | 3,1 | 2 |
| 3,0 | 3,7 | 11 |
| 3,5 | 4,0 | 18 |
| 4,0 | 4,0 | 18 |
| 4,9 | 4,4 | 15 |

Nous y avons joint les courbes du strontium et du cérium obtenues pour les mêmes conditions (Figures A.6 et A.7).

L'uranium et le fer sont extraits dans la zone de pH d'extraction des terres rares mais ne sont pas réextraits de la phase organique par la solution d'acide nitrique 2N employée précisément pour la réextraction des terres rares.

La durée d'agitation de une minute, utilisée jusqu'ici, est apparue insuffisante pour l'extraction du fer.

Nous n'avons pas considéré le zirconium et le niobium, absents des solutions étudiées (précipitation à l'état de phosphate).

Nous n'avons pas étudié le comportement du ruthénium par suite de la difficulté de le placer sous une forme chimique représentative.

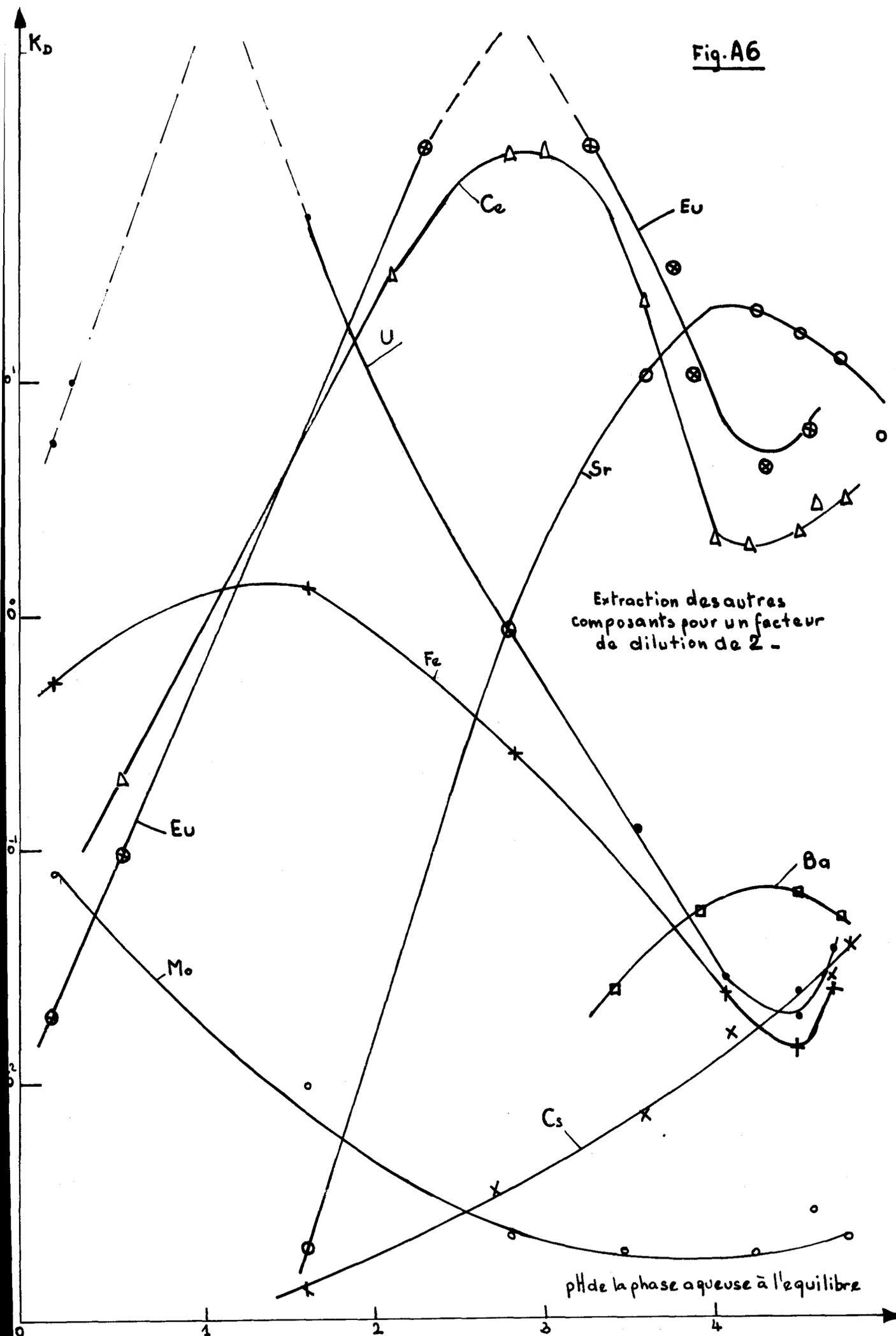
A.IV.4 - Essais en tubes à contre-courant

Ne disposant pas encore d'une batterie de mélangeurs-décanteurs utilisable en milieu radioactif, nous avons fait un contrôle à contre-courant en tubes (batch-tests) en suivant par traceurs le strontium (^{85}Sr) et le cérium (^{144}Ce).

Ces essais ont porté sur quatre étages d'extraction dans les conditions décrites pour le schéma de traitement. La solution de produits de fission synthétique contenait : $\text{Ce} = 1,0 \text{ g.l}^{-1}$, $\text{Sr} : 0,2 \text{ g.l}^{-1}$, $\text{Ca} = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $\text{Mg} : 1 \text{ g.l}^{-1}$.

Les résultats sont présentés dans le Tableau A.19 et montrent une diminution des coefficients d'extraction avec le nombre d'étages donc avec une diminution de la concentration en phase aqueuse des éléments à extraire.

Fig. A6



Extraction des autres composants pour un facteur de dilution de 3

Fig. A7

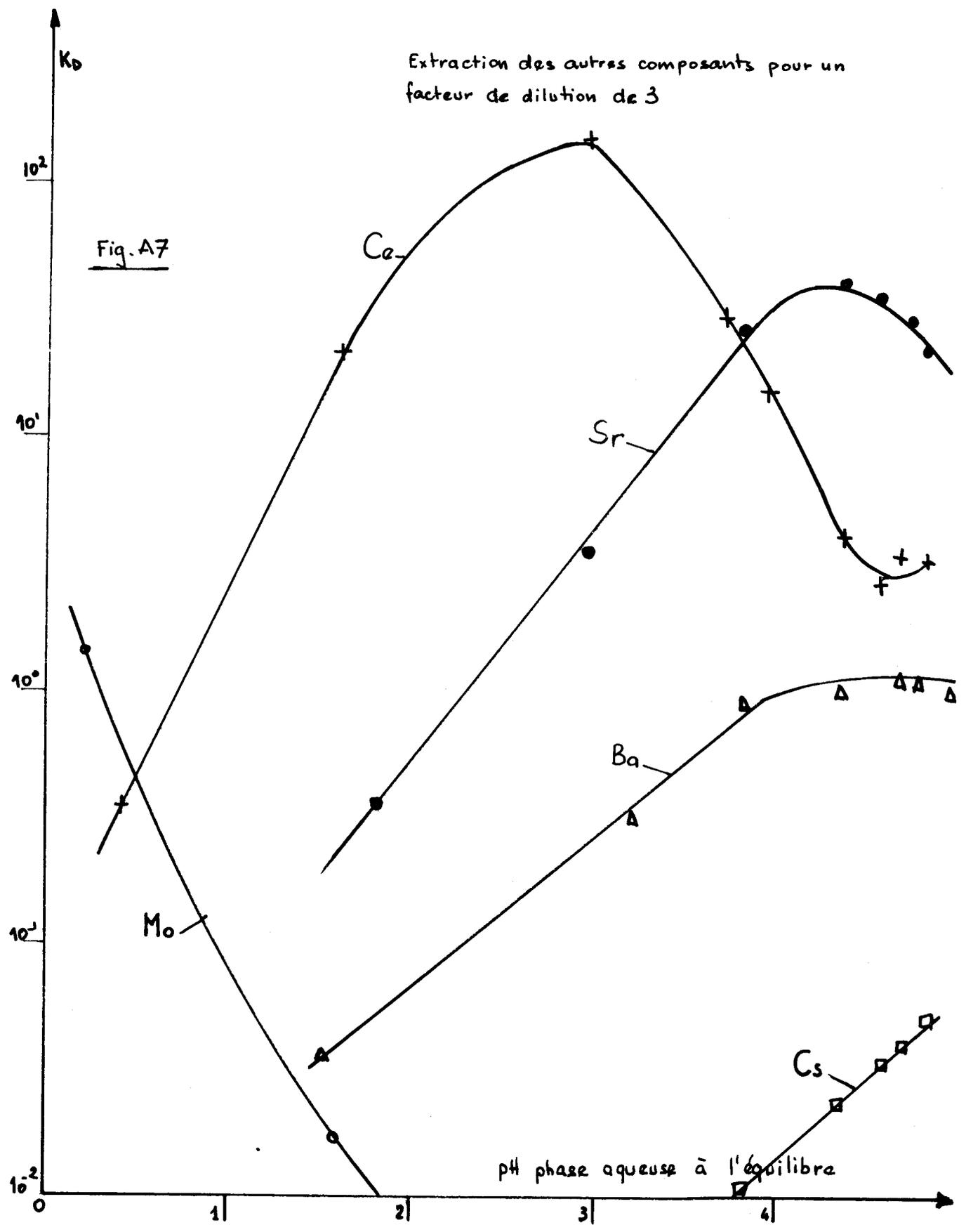


Tableau A.19

| Etages | pH à l'équilibre | Activité ^{144}Ce c.min ⁻¹ .ml ⁻¹ | | Kd(Ce) _a ^o | Activité ^{85}Sr c.min ⁻¹ .ml ⁻¹ | | Kd(Sr) _a ^o |
|-----------------|------------------|---|--------|----------------------------------|--|--------|----------------------------------|
| | | aq. | org. | | aq. | org. | |
| limen- ation | 4,25 | 90.500 | - | | 84.600 | | |
| 1 | 4,1 | 31.530 | 41.400 | 1,3 | 2.400 | 41.500 | 17,2 |
| 2 | 4,1 | 19.800 | 13.020 | 0,8 | 116 | 1.170 | 10 |
| 3 | 4,1 | 8.830 | 7.120 | 0,7 | 28 | 34 | (1,2) |
| 4 | 4,1 | 4.000 | 2.500 | 0,6 | 24 | 10 | (0,4) |

Les bilans d'activité sont corrects mais les taux de comptage des étages 3 et 4 pour le ^{85}Sr sont trop faibles pour chiffrer valablement les Kd (Sr)_a^o. Les facteurs de décontamination dans ces conditions sont :

$$\text{F.D. Ce} = 23$$

$$\text{F.D. Sr} = > 1\ 000 (\sim 4\ 000)$$

A.V - Réextraction à l'acide nitrique

Après l'extraction à "pH 4" la phase organique contient les alcalino-terreux et les terres rares ; la réextraction de la totalité de ces éléments est réalisable par une solution d'acide nitrique.

Nous avons étudié l'effet de la concentration en acide nitrique (Tableau A.20) pour les conditions de réextraction suivantes :

- Phase organique : Solutions obtenues en A.IV.4 dans les essais à contre-courant.
- Phase aqueuse : HNO_3 de normalité variable.

Rapport des phases aqueuse/organique : 1/5

Durée d'agitation : une minute (des essais ont été faits pour 2 - 5 et 10 minutes sans obtenir de différence).

Tableau A.20

| Normalité HNO_3 | Activité phase organique après réextraction | | $\text{Kd}(\text{Sr})_a^0$ | Sr réextrait % | $\text{Kd}(\text{Ce})_a^0$ | Ce réextrait % |
|-----------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| | ^{85}Sr c.min^{-1} | ^{144}Ce ml^{-1} | | | | |
| - | 36.300 | 28.150 | - | - | - | - |
| 0,5 | 10.500 | 27.500 | 12 | 70 | 0,15 | 3 |
| 1,0 | 160 | 12.350 | 1 000 | 99,5 | 6,7 | 56 |
| 1,5 | M.P. | 6.250 | > 1 000 | > 99,5 | 17 | 77 |
| 2,0 | M.P. | 3.500 | > 1 000 | " | 27 | 84 |
| 3,0 | M.P. | 1.550 | > 1 000 | " | 90 | 95 |
| 4,0 | M.P. | 780 | > 1 000 | " | 175 | 97,2 |

Il est logique que le cérium soit réextrait plus difficilement que le strontium mais la différence des Kd ne permet pas d'espérer une purification du strontium à ce stade mais seulement une séparation grossière du cérium.

La réextraction nitrique pourrait être conçue en deux étapes ; par HNO_3 1N fournissant le strontium et une partie du cérium, puis, par HNO_3 4N pour décontaminer la phase organique en cérium.

A.VI - Extraction à "pH 2"

Dans le schéma étudié cette extraction à "pH 2" a pour but de séparer le cérium (et les terres rares) du strontium réextraits ensemble en milieu nitrique après leur séparation de la solution de produits de fission.

La solution de réextraction nitrique contient en principe tous les alcalino-terreux et terres rares présents initialement dans la solution de produits de fission. Dans les essais dont les résultats sont présentés ci-dessous, seul le cérium a été contrôlé pour le groupe des terres rares, tandis que les strontium, calcium et magnésium ont été suivis pour le groupe des alcalino-terreux.

- Conditions d'extraction

Nous avons supposé que la solution de réextraction nitrique contenait tous les alcalino-terreux et terres rares, soit dans nos conditions :

| | | |
|---------------------------------|----------------|------------------------|
| Phase aqueuse de réextraction : | HNO_3 | 1,5 N |
| | Na | 15 g.l ⁻¹ |
| | Sr | 0,25 g.l ⁻¹ |
| | Ca | 1,25 g.l ⁻¹ |
| | Mg | 1,25 g.l ⁻¹ |
| | Ce | 1,9 g.l ⁻¹ |

A cette solution est ajouté de l'acide tartrique en faible quantité pour complexer du fer éventuellement présent et de la soude 10M pour neutralisation jusqu'à pH 2. La dilution par rapport à la solution de réextraction est de 1,2. La concentration finale en tartrate est 0,004 M.

Phase organique : HD2EHP 0,2 M
 Na D2EHP 0,1 M
 TBP 0,15 M
 Dodécane

Le rapport des phases aqueuse/organique : 6/1

(Ce rapport est une approximation tenant compte de la solution de lavage. Le rapport des phases devrait être en fait : phase aqueuse/organique/lavage = 5/1/1).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau A.21.

Tableau A.21

| Phase aqueuse | | Kd(Mg) _a ^o | Kd(Ca) _a ^o | Kd(Sr) _a ^o | Kd(Ce) _a ^o |
|---------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| pH initial | pH équilibre | | | | |
| 1,0 | 1,0 | - | - | 10 ⁻³ | 6,2 |
| 1,5 | 1,4 | - | 2.10 ⁻¹ | 10 ⁻³ | 20 |
| 2,0 | 1,8 | - | 2.10 ⁻¹ | 1,5.10 ⁻³ | 23 |
| 2,5 | 2,1 | <10 ⁻² | 3.10 ⁻¹ | 3.10 ⁻² | 37 |

On peut en déduire que le magnésium suivra le strontium tandis que le calcium se partagera entre les lots strontium et cérium.

A.VII - Réextraction à l'acide citrique

Les études effectuées à OAK RIDGE ont montré la possibilité de séparer le strontium des terres rares et du calcium par une réextraction de la phase organique par une solution d'acide citrique. Cette opération pourrait avantageusement remplacer la réextraction nitrique suivie de l'extraction à pH 2 tel que décrit précédemment. Le schéma de traitement devient alors celui présenté sur le schéma 2.

A.VII.1 - Séparation entre alcalino-terreux

Une première série d'essais a eu pour but de vérifier le comportement des strontium, calcium, magnésium au cours de la réextraction à l'acide citrique de différente normalité.

L'extraction préliminaire a été faite à pH 4,4 sur une solution contenant :

Sr : 0,2 g.l⁻¹
Ca : 0,2 g.l⁻¹
Mg : 0,2 g.l⁻¹
Na : 45 g.l⁻¹
0,005 M tartrate

avec une seule extraction par une phase organique :

HD2EHP 0,2 M
Na D2EHP 0,1 M
TBP 0,15 M
Dodécane

Les coefficients d'extraction dans ces conditions ont été :

$$K_d(\text{Sr})_a^o = 23 - K_d(\text{Ca})_a^o = 400 - K_d(\text{Mg})_a^o = 16$$

(Pour un rapport de phase : organique/aqueuse = 1/5).

La réextraction à l'acide citrique sur la phase organique ainsi obtenue a été réalisée avec un rapport de phases = 1 et une durée d'agitation de une minute pour les concentrations en acide citrique indiquées dans le tableau A.22.

Tableau A.22

| Acide citrique M | $K_d(\text{Sr})_o^a$ | $K_d(\text{Ca})_o^a$ | $K_d(\text{Mg})_o^a$ | $\frac{K_d(\text{Sr})}{K_d(\text{Ca})}$ | $\frac{K_d(\text{Sr})}{K_d(\text{Mg})}$ |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|---|
| 4,0 | 715 | 5 | 350 | 140 | 5,1 |
| 3,0 | 500 | 2 | 140 | 240 | 2 |
| 2,0 | 115 | 0,7 | 90 | 165 | 1,3 |
| 1,0 | 26 | 0,24 | 45 | 110 | 0,6 |
| 0,75 | 12 | $7,6 \cdot 10^{-2}$ | 14 | 160 | 0,8 |
| 0,5 | 5 | $9,5 \cdot 10^{-3}$ | 7 | 500 | 0,7 |
| 0,25 | 1 | $5 \cdot 10^{-3}$ | - | 200 | - |
| 0,1 | $7 \cdot 10^{-2}$ | $< 10^{-3}$ | - | 70 | - |
| 0,05 | $4 \cdot 10^{-2}$ | $< 10^{-3}$ | 0,23 | - | - |
| 0,01 | $< 10^{-2}$ | $< 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | - | - |

Il sera donc possible de séparer le calcium du strontium et magnésium mais ce dernier suivra le strontium en phase aqueuse.

Afin de diminuer le volume de la phase aqueuse de réextraction, des essais ont été faits pour différents rapports de phases en utilisant de l'acide citrique 0,5 M et 1 M (Tableau A.23).

Tableau A.23

| Acide citrique M | Rapport des phases org./aq. | $K_d(\text{Sr})_o^a$ | $K_d(\text{Ca})_o^a$ | $\frac{K_d(\text{Sr})_o^a}{K_d(\text{Ca})_o^a}$ |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|---|
| 0,5 | 1/1 | 4,3 | - | - |
| 0,5 | 2/1 | 1,5 | - | - |
| 0,5 | 3/1 | 0,7 | - | - |
| 0,5 | 5/1 | 0,3 | - | - |
| 1,0 | 1/1 | 26 | 0,24 | 110 |
| 1,0 | 2/1 | 11 | 0,06 | 160 |
| 1,0 | 3/1 | 6,4 | 0,025 | 250 |

Nous pouvons noter par comparaison entre les valeurs des tableaux A.22 et A.23 que les coefficients d'extraction sont plus élevés à quantité globale d'acide citrique identique lorsqu'on utilise une solution d'acide citrique plus concentrée et un rapport de phases organique/aqueuse plus grand.

A.VII.2 - Séparation strontium - cérium

Nous avons refait cette étude dans le cadre de la séparation strontium/cérium avec pour paramètres :

- 1 - Concentration en acide citrique de la phase aqueuse de réextraction,
- 2 - Rapport des phases aqueuse/organique.

La phase organique chargée provenait d'une extraction à pH 4 de caractéristiques suivantes :

Le Tableau A.25 fournit le pourcentage final du rapport cérium/strontium initial ainsi que les pourcentages de strontium et de cérium extraits en phase aqueuse. Les valeurs ont été calculées pour trois étages d'extraction en supposant les coefficients d'extraction constants.

Tableau A.25

| | Concentration acide citrique M | Rapport des phases aqueuse/organique | | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | | 1/3 | | | 1/1 | | | 2/1 | | |
| | | Etages | | | Etages | | | Etages | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Pourcentage extraction en phase aqueuse Sr | 0,5 | - | - | - | 75 | 90 | 96 | 94 | 99,8 | 99,98 |
| | 1,0 | 70 | 88 | 95 | 93,5 | 99,6 | 99,97 | 98,3 | 99,97 | 99,99 |
| | 1,5 | 80 | 95 | 99 | 98 | 99,95 | 99,99 | - | - | - |
| Pourcentage extraction en phase aqueuse Ce | 0,5 | - | - | - | 0,78 | 0,78 | 0,78 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 4,4 | 4,6 | 4,6 | 11,5 | 12,5 | 13,0 |
| | 1,5 | 3,5 | 3,7 | 3,7 | 13 | 14,7 | 15,0 | - | - | - |
| Pourcentage final de $\frac{Ce}{Sr}$ initial | 0,5 | - | - | - | 1,0 | 0,87 | 0,81 | 2,0 | 1,9 | 1,9 |
| | 1,0 | 1,4 | 1,25 | 1,15 | 4,7 | 4,6 | 4,6 | 11,7 | 12,5 | 13 |
| | 1,5 | 4,4 | 3,9 | 3,74 | 13,2 | 14,7 | 15,0 | - | - | - |

Le strontium réextrait sera d'autant plus pur que le rapport des phases aqueuse/organique sera petit et que l'acide citrique sera dilué. Dans ces conditions les coefficients d'extraction du strontium seront également les plus faibles, ce qui nécessitera un compromis afin de limiter le nombre d'étages de la batterie de ré-extraction.

Au cours des essais décrits nous avons constaté une influence importante de l'acidité ce qui nous a conduit à envisager l'addition d'acide nitrique pour augmenter l'acidité de la phase de réextraction citrique.

Des essais préliminaires nous ont permis de déterminer que l'addition de HNO_3 0,05 N à une solution d'acide citrique 0,5 M permettait d'obtenir un pH 2.

Dans ces conditions avec un rapport de phase : 1/1 les coefficients d'extraction sont augmentés (Tableau A.26).

Tableau A.26

| $K_d(\text{Sr})_0^a$ | Pourcentage Sr extrait en phase aqueuse | | | $K_d(\text{Ce})_0^a$ | Pourcentage Ce extrait en phase aqueuse | | | Pourcentage final de Ce/Sr | | |
|----------------------|---|-------|-------|----------------------|---|------|------|----------------------------|------|------|
| | Etages | | | | Etages | | | 1 | 2 | 3 |
| | 1 | 2 | 3 | | 1 | 2 | 3 | | | |
| 11,6 | 92 | 99,93 | 99,98 | $1,56 \cdot 10^{-2}$ | 1,56 | 1,56 | 1,56 | 1,7 | 1,56 | 1,56 |

En comparant ces valeurs avec celles correspondantes des Tableaux A.24 et A.25 on constate pour ce cas qu'une réextraction pratiquement totale du Sr est possible en deux étages avec un rapport final Ce/Sr (1,56 %) double de celui obtenu sans addition d'acide nitrique (0,78 %).

Ces conditions de réextraction seraient à préciser en tenant compte des éléments calcium et magnésium.

A.VIII - Recyclage de la phase organique

L'élimination des éléments tels que le fer et l'uranium nécessite un lavage alcalin de la phase organique.

Par suite de la solubilité assez importante du sel sodique de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique dans l'eau, il est indispensable d'opérer en présence d'une solution concentrée de carbonate de sodium qui réduit beaucoup cette solubilité :

| <u>Na₂CO₃ % poids/volume</u> | <u>Solubilité Na D2EHP mg.l⁻¹</u> |
|--|--|
| 2 | 325 |
| 10 | 27 |
| 15 | 7 |

Nous avons obtenu des résultats satisfaisants avec Na₂CO₃ 1N et régénération de la phase organique initiale par neutralisation partielle du Na D2EHP par de l'acide HNO₃ 2N.

La possibilité de recyclage de la solution de carbonate pourrait être envisagée afin de réduire le volume de cet effluent.

A.IX - Modification du schéma de traitement pour des solutions riches en magnésium

La détermination analytique du magnésium présent en grande quantité (jusqu'à 15 g.l⁻¹) dans les solutions à traiter nous a conduit à revoir le procédé puis à le modifier en tenant compte de cette donnée nouvelle.

A.IX.1.- Influence sur l'extraction à "pH 4"

Nous avons vu au Chapitre IV.3.1 que le calcium et le magnésium étaient extraits dans la même zone de pH que le strontium. En conséquence le coefficient d'extraction du strontium sera abaissé pour des quantités croissantes de magnésium.

Il est possible de maintenir un $K_d(\text{Sr})$ convenable en augmentant la quantité de HD2EHP mise en jeu ; soit en augmentant le rapport des phases organique/aqueuse, soit, pour un même rapport de phases en diluant la phase aqueuse, soit encore en augmentant la concentration du HD2EHP en phase organique.

Des résultats obtenus, quelques valeurs caractéristiques sont données dans le Tableau A.27.

Tableau A.27

| Mg g.l ⁻¹ dans solution PF initiale | Dilution phase aqueuse prête à l'extraction | Rapport des phases org./aq. | $K_d(\text{Sr})_a^0$ |
|--|---|-----------------------------|------------------------|
| 0,2 2,1 4,2 6,0 | 1 : 2 | 2 | 21 15,5 7,8 3 |
| 6,0 8,0 10,3 | 1 : 3 | 2 | 14,4 8,2 2,8 |
| 6,0 | 1 : 2 | 3 | 8,5 |
| 8,0 10,3 | 1 : 3 | 3 | 17,2 10,0 |

Dans certaines limites de concentration en magnésium il sera donc possible d'extraire la totalité Mg et Sr en augmentant le volume de phase organique (ou éventuellement la concentration en HD2EHP), la conséquence directe est l'augmentation de volume de toute l'installation puisque le magnésium suivra le strontium à la réextraction nitrique ou citrique (A.VII.1).

A.IX.2 - Influence sur l'extraction à "pH 2"

Le magnésium, comme le strontium, doit s'extraire très faiblement à pH 2, par suite il peut donc être intéressant d'inverser l'ordre du schéma de traitement étudié actuellement en effectuant d'abord l'extraction des terres rares à pH 2 sur la solution de produits de fission, étape pour laquelle une variation importante de la concentration en magnésium sera négligeable. Le volume de cette première batterie d'extraction ne sera donc pas influencé par la concentration en magnésium de la solution de produits de fission à traiter.

La première difficulté a été de stabiliser le pH au cours de cette extraction sur la solution de produits de fission.

Après plusieurs essais la composition retenue pour la phase organique utilisée pour l'extraction à "pH 2" est la suivante :

| | |
|----------|--------|
| HD2EHP | 0,3 M |
| TBP | 0,15 M |
| Dodécane | |

L'absence de sel de sodium du HD2EHP permet, par équilibre avec le Na^+ présent en phase aqueuse, de maintenir un pH voisin de 2 sur plusieurs étages d'extraction (contrôle en batterie).

Avec cette composition de la phase organique et les conditions suivantes d'extraction :

Phase aqueuse : Dilution 1 : 2

Solution synthétique de produits de fission

concentrations initiales : Mg variable
Sr 0,2 g.l⁻¹
Ce 0,4 g.l⁻¹
La 1,1 g.l⁻¹

Rapport des phases : 1

Durée d'agitation : 1 minute

Les coefficients d'extraction du strontium et du cérium sont donnés dans le Tableau A.28.

Tableau A.28

| Mg g.l ⁻¹ (concentration initiale) | Kd (Ce) _a ^o | Kd (Sr) _a ^o |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 138 | 6,3.10 ⁻³ |
| 1 | 144 | 6,5.10 ⁻³ |
| 5 | 131 | 7,7.10 ⁻³ |
| 15 | 101 | 6,5.10 ⁻³ |

Ces résultats nous montrent bien que le magnésium n'a qu'une faible influence sur l'extraction du cérium, celle du strontium restant très faible comme prévu.

A.X - Conclusion

Pour une solution de produits de fission de composition donnée, dans le Tableau A.1, le schéma de traitement modifié par la réextraction à l'acide citrique (Schéma A.2) donne entière satisfaction pour la séparation et la purification du strontium.

Toutefois l'apparition, dans la composition de la solution de produits de fission, de fortes quantités de magnésium modifie totalement le problème et nécessite un remaniement du schéma de traitement dont le principe est le suivant :

- 1 - Extraction à "pH 2" des terres rares (très faiblement influencée par de grandes variations de la teneur en magnésium),
- 2 - Réextraction à l'acide nitrique des terres rares,
- 3 - Extraction à "pH 4" de l'ensemble des alcalino-terreux et éventuellement des terres rares résiduelles:

Cette étude fait l'objet des travaux présentés dans la seconde partie de ce rapport. La composition de la solution de produits de fission est également modifiée en tenant compte des dernières analyses effectuées.

B - DEUXIEME PARTIE

G. GALAUD - J. LEFEVRE

B.I - Introduction

Dans un premier temps, nous avons essayé de concilier récupération et décontamination en suivant le schéma de traitement donné précédemment :

- Extraction du cérium et des terres rares à pH 2,
- Extraction du magnésium et du strontium à pH 4.

La seconde étape de ce schéma mettant en jeu des volumes proportionnels à la teneur en magnésium, qui est élevée, nous avons, pour des raisons économiques, modifier nos objectifs au profit d'une solution plus souple ne visant que la récupération du strontium 90 et des terres rares. Pour cela, nous avons intercalé entre les deux étapes du schéma précédent un prétraitement magnésium permettant de réduire de manière appréciable la teneur initiale des solutions de produits de fission en magnésium. Ce prétraitement réduit d'une manière importante les volumes mis en jeu et amorce la séparation magnésium-strontium.

De nouvelles exigences mettant en cause la neutralisation de la solution de produits de fission font que ce procédé ne sera pas exploité. Des essais sur solution réelle de produits de fission sont prévus et seront vraisemblablement entrepris dans le pilote Glaucidie afin de clore définitivement cette étude.

B.II - Généralités

La composition de la solution de produits de fission est celle du Tableau B.1(a). En fait, les proportions des différents éléments peuvent varier mais nous n'en n'avons pas tenu compte dans l'étude de base. Un chapitre particulier a été développé en vue de traiter des solutions de composition légèrement différente.

L'extraction des terres rares et du strontium se faisant en milieu peu acide, il est nécessaire de complexer les ions susceptibles de précipiter dans ce domaine de pH et de neutraliser l'acidité en excès. Ces deux opérations entraînent une dilution de la solution initiale. A pH 2 le facteur de dilution le plus faible est de l'ordre de 1,5 . Pour l'extraction à pH 4 nous avons été amenés à diluer davantage pour maintenir un rapport des phases convenable. La dilution doit être la plus faible possible car le prix de revient de l'installation en dépend.

Le complexant que nous avons retenu est l'acide citrique ou son sel de sodium. Une concentration de 0,35 M en ions citrate par litre de solution de produits de fission permet d'avoir une solution stable dans le domaine de pH utilisé.

La neutralisation se fait à la soude.

Le solvant est composé de HD2EHP associé au TBP dans un diluant aliphatique (Dodécane) ou aromatique (Toluène-Xylène). Le rapport du HD2EHP au TBP choisi est de 2 pour des raisons de synergie et de miscibilité des composants.

La molarité en extractant que nous avons le plus fréquemment utilisée est 0,3. Elle sera précisée le cas échéant.

Ce solvant peut être employé sous forme acide et sodique. La neutralisation la plus simple se fait par agitation de la forme acide avec une solution de carbonate de sodium.

Le solvant salifié contient de l'eau en quantité non négligeable. Au cours d'une extraction, cette eau peut se partager entre les deux phases. Nous avons tenu compte de ce phénomène lorsque cela était nécessaire.

Il est possible de réduire l'hydratation du solvant en effectuant la salification par de la soude concentrée mais on ne peut l'annuler complètement.

Le rapport des phases est compris entre 1 et 5. Il est choisi en fonction de données chimiques, technologiques et économiques.

Les analyses du strontium et des terres rares ont été effectuées à l'aide de traceurs radioactifs.

Les éléments pour lesquels nous n'avons pas pu utiliser de traceurs ont été analysés par complexométrie à l'EDTA dans la mesure du possible. C'est le cas du magnésium.

Tableau B.1

Composition des solutions synthétiques de produits de fission

| Elément | a Concentration en g.l ⁻¹ | b Concentration en g.l ⁻¹ |
|------------------------------|--|--|
| U | 0,2 | |
| Fe | 3,3 | 5,2 |
| Ni | 0,8 | 0,9 |
| Cr | 0,95 | |
| Al | 6 | 1,4 |
| Mo | 0,5 | 0,4 |
| Na | 11,6 | 22 |
| NH ₄ ⁺ | 0,3 | |
| PO ₄ | 1,2 | 1,4 |
| H ⁺ | 2 N | 2,22 N |
| Mg | 15 | 7,05 |
| Ba | | |
| Ca | 0,6 | |
| Sr | 0,15 | 0,15 |
| Ce | 0,44 | 0,44 |
| Nd | 0,66 | 0,66 |
| La | 0,2 | 0,2 |
| Pr | 0,2 | 0,2 |
| Y | | 0,108 |
| Si | | 0,75 |

B.III - Extraction des terres rares

B.III.1 - Extraction en fonction du pH

La solution de produits de fission synthétique est neutralisée par la soude à un pH compris entre 1 et 3. Les éléments cérium, lanthane, praséodyme, néodyme et europium ont été suivis par les traceurs ^{144}Ce , ^{140}La , ^{142}Pr , ^{147}Nd , $^{152} + ^{154}\text{Eu}$.

Le solvant est utilisé sous forme acide.

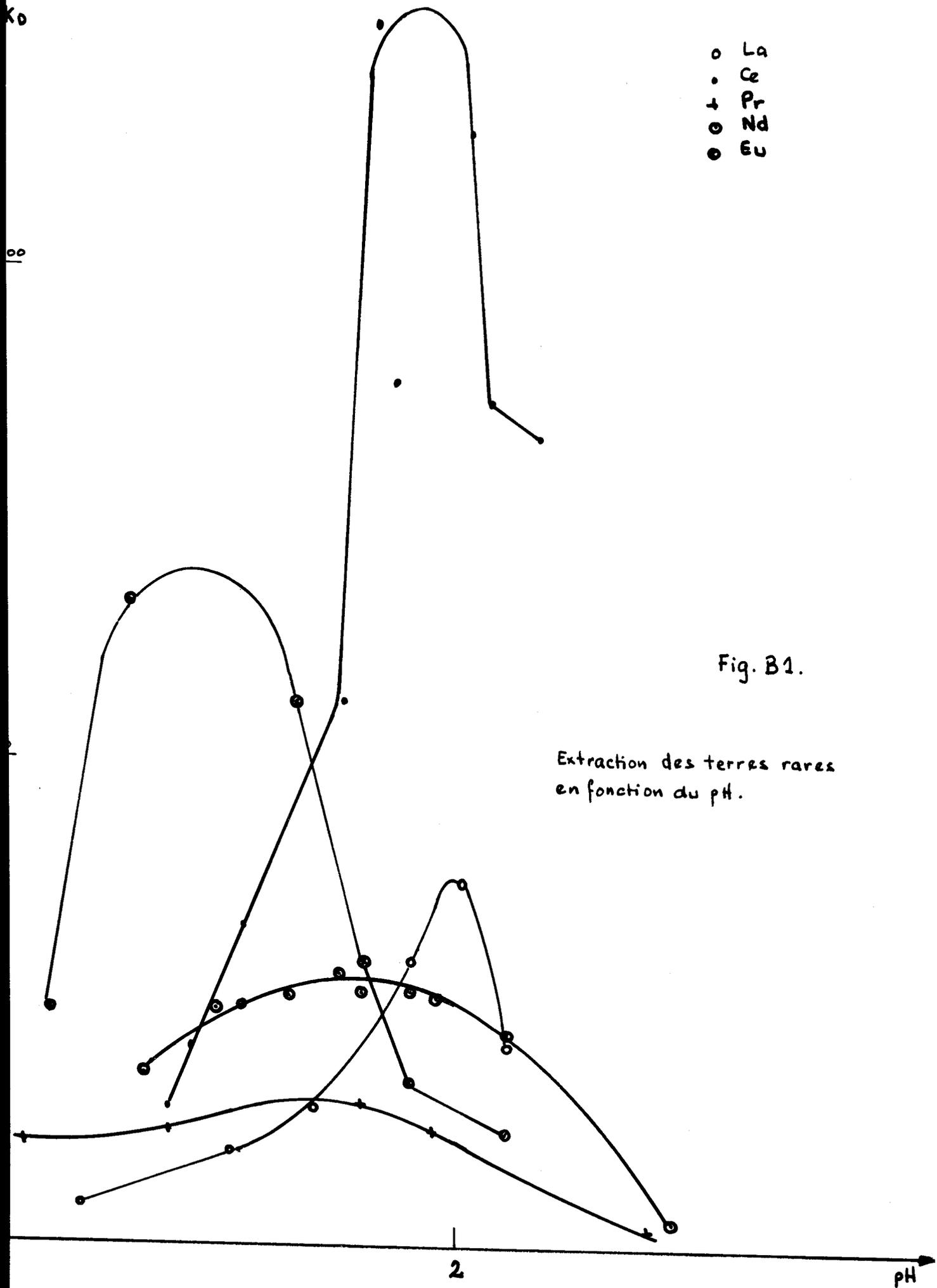
Les essais sont effectués avec un rapport des phases égal à 1 et une durée d'agitation manuelle de une minute. Le solvant est 0,3 M en extractant dans le dodécane.

La variation du coefficient de partage de l'élément considéré en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre est représentée sur la Figure B.1.

Nous constatons que cérium, lanthane et europium sont extraits avec des K_d élevés et présentent des pics aigus. Au contraire, néodyme et praséodyme, moins bien extraits, présentent des pics aplatis (la concentration de l'ion influe sur la forme du pic). Le maximum d'extraction varie en pH d'un élément à l'autre, toutefois le K_d le plus faible à pH 2 est de 23. L'ensemble des terres rares sera donc extrait correctement à ce pH.

B.III.2 - Cinétique d'extraction

Nous avons fait varier la durée de contact des phases en opérant à pH 2 pour les différentes terres rares. Le coefficient de partage varie en fonction du temps d'une manière propre à chaque



élément (Figure B.2) : on peut classer dans l'ordre Eu, Nd, Pr, La, Ce, lanthane et cérium étant les plus rapides à s'extraire. Pour tous cependant, pour un temps suffisamment long, le coefficient de partage décroît.

B.III.3 - Influence de certains ions sur la cinétique d'extraction du cérium

B.III.3.1 - Cas du sodium

Au cours d'essais d'extraction du cérium à partir de solutions de produits de fission à teneur variable en sodium, nous avons remarqué que cet ion avait une influence sur les Kd. Nous avons repris cette étude du point de vue cinétique en faisant varier la teneur en sodium de 20 à 95 g par litre de solution (Figure B.3).

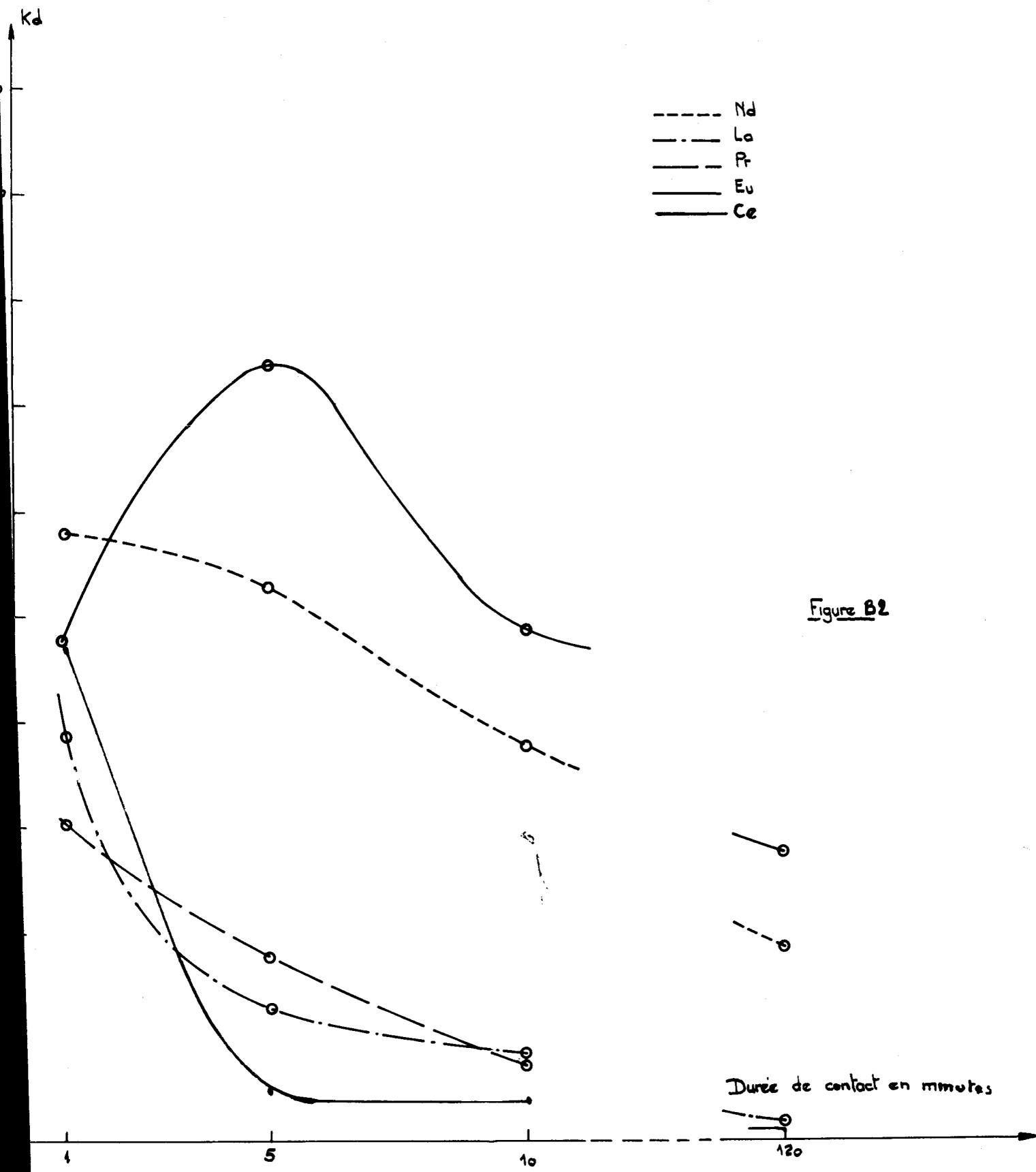
Les Kd sont d'autant meilleurs que la teneur en sodium est plus grande et le temps de contact plus court.

Le ~~relargage~~ relargage des terres rares du solvant doit être imputé à l'extraction parasite d'ions à cinétique plus lente. L'augmentation de la concentration ionique par le sodium freine cette extraction parasite.

B.III.3.2 - Cas du fer et de l'aluminium

Nous avons déterminé qualitativement que les ions accompagnant le cérium dans le solvant étaient : Fe, Al, Cr, U. Nous avons réalisé les solutions synthétiques de produits de fission suivantes :

Cinétique d'extraction de T.R



Variation de l'extraction du Cérium
en fonction de la teneur en Sodium

PH avant extraction; 1,85

(Na exprimé en g l⁻¹ de PF après dilution 1,5)

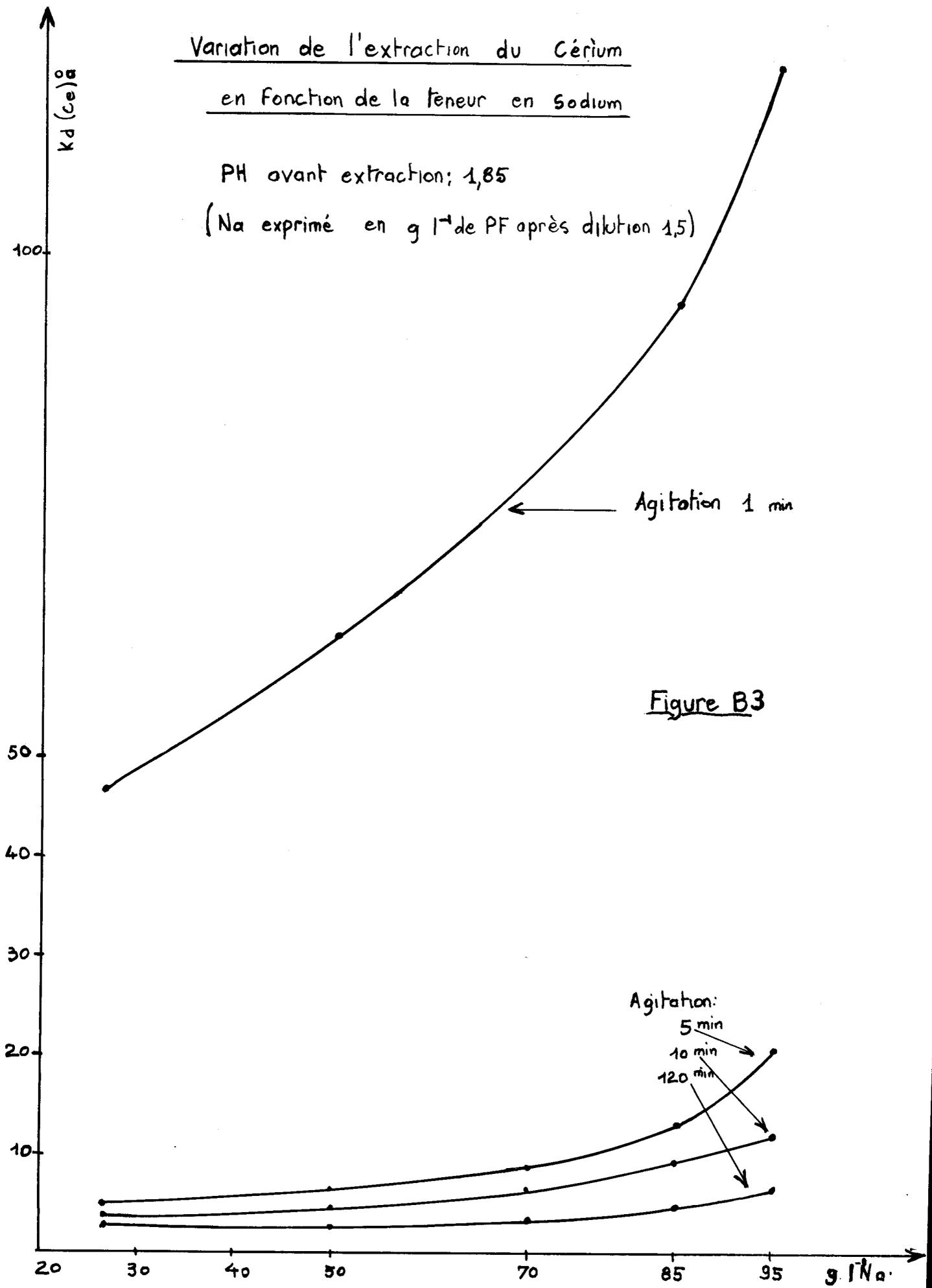


Figure B3

- A Solution de composition normale sans Al - Fe - Cr
- B Solution de composition normale sans Fe - Cr
- C Solution de composition normale sans Cr - Al
- D Solution de composition normale sans Al - Fe

L'influence de l'uranium n'a pas été vérifiée en raison de sa faible teneur ($8 \cdot 10^{-4}$ M). De plus fortes teneurs entraînent des précipitations.

Pour chacune de ces solutions nous avons déterminé les coefficients de partage du cérium à pH 2 pour des durées d'agitation croissantes (Figure B.4).

Pratiquement seuls le fer et l'aluminium ont une influence défavorable sur l'extraction du cérium.

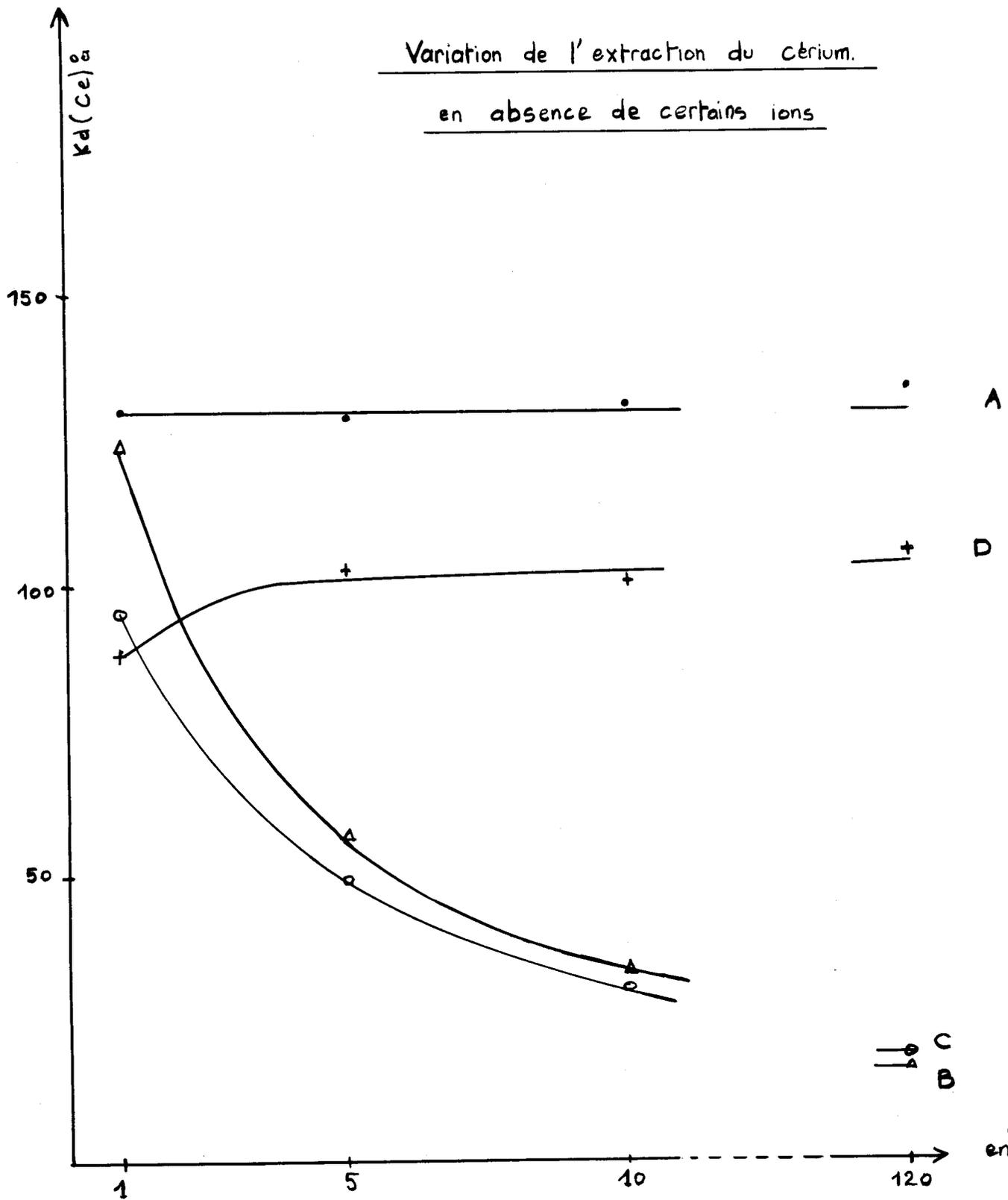
Des essais en vue de supprimer cette influence par une complexation citrique plus importante ont échoué. De même l'augmentation de la concentration du HD2EHP du simple au double n'empêche pas la décroissance du coefficient de partage du cérium (il faudrait mettre en jeu un très gros excès d'extractant).

Nous avons déterminé l'ordre de grandeur de l'extraction de l'aluminium et du fer. L'aluminium a été dosé par complexométrie à l'EDTA après séparation du fer ; le fer a été suivi par traceur ^{59}Fe .

Tableau B.2

| Durée d'agitation en min. | Al extrait % | Fe extrait % |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 13,8 | 8,7 |
| 5 | 18,8 | 21,5 |
| 10 | 17,5 | 29,1 |
| 120 | | 70 |

Variation de l'extraction du cérium.
en absence de certains ions



Figure

Durée
d'agitation
en minute

Le seul moyen de limiter l'extraction du fer et de l'aluminium est d'effectuer l'extraction avec des temps de contact très courts. Cette condition peut se réaliser aisément en batterie de mélangeurs-décanteurs.

B.III.4 - Réextraction des terres rares

Les terres rares sont facilement réextraites par un acide. Nous avons préparé du solvant chargé en terres rares par extraction à pH 2 avec agitation de cinq minutes. Ce solvant, traité par de l'acide nitrique 2N dans les rapports de phases 1 et 5 et pour des durées d'agitation de 1 et 3 minutes, nous a donné les coefficients de partage suivants :

Tableau B.3

| Rapport o/a | Agitation en min. | Kd(Ce) ₀ ^a | Kd(Nd) | Kd(La) | Kd(Pr) | Kd(Eu) |
|-------------|-------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 1 | 114 | 31 | grand | 70 | 32 |
| | 3 | 123 | 30 | grand | 110 | 34 |
| 5 | 1 | 99 | 26 | 190 | 80 | 24 |
| | 3 | 106 | 27 | 190 | 170 | 26 |

Les ions La, Ce et Pr se caractérisent par des Kd élevés.

Le rapport des phases et le temps de contact modifient peu les Kd. Il est aisé de déterminer, à l'aide de ce tableau, les conditions de réextraction conduisant aux résultats désirés. Ainsi, pour un rapport des phases de 5 et un temps de contact de une minute il restera dans le solvant 3, 5, 6, 16 et 17 % de La, Ce, Pr, Nd et Eu. On améliorera la réextraction en opérant sur plusieurs étages et au besoin, en augmentant l'acidité.

B.III.5 - Recyclage du solvant

Le fer et l'aluminium extrait à pH 2 ne sont pas réextraits par l'acide nitrique 2N. Le recyclage nécessite leur élimination. Nous avons mis au point le schéma suivant :

- Lavage au carbonate et citrate de sodium (0,75 et 0,3 M , rapport des phases égal à 1, durée d'agitation 3 minutes),
- Réacidification du solvant par de l'acide formique molaire (rapport des phases o/a de 2, agitation 1 minute).

Ces différents traitements chimiques risquent de modifier les propriétés du solvant. Nous avons évalué cette éventuelle altération en suivant le coefficient de partage du cérium à l'extraction au cours de cycles successifs.

Tableau B.4

| Cycle | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|----|-----|-----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 min | 79 | 133 | 142 | 86 | 95 | 130 | 143 | 142 | | 122 |
| $K_d(\text{Ce})_a^0$ | | | | | | | | | | |
| 5 min | 28 | 70 | 92 | 92 | 74 | 84 | 89 | 89 | 101 | 115 |

En dehors du premier cycle, les coefficients de partage du cérium sont très semblables (le solvant de départ contient du fer). L'altération chimique du solvant est donc faible et probablement négligeable devant celle due au rayonnement.

B.III.6 - Extraction des terres rares en batterie de mélangeurs-décanteurs

Conditions opératoires :

La solution synthétique de produits de fission complexée est amenée à pH 2 par de la soude (facteur de dilution 1,5). Le solvant est 0,3 M en extractant dans le dodécane.

Nous avons utilisé quatre éléments de la batterie.

Le débit est de 200 ml.h^{-1} par phase. Ceci correspond à un temps de contact de une minute environ par élément.

L'agitation est assurée par des hélices dont la vitesse de rotation est de 2 200 tours par minute.

On remplit la batterie de solvant puis on introduit la phase aqueuse. Quand l'équilibre hydraulique est réalisé, on suit l'établissement de l'équilibre chimique en contrôlant l'activité des phases de sortie. A l'arrêt de la batterie, on prélève les phases dans chaque cellule et on établit les bilans par étage.

Pour une durée de fonctionnement de cinq heures nous avons généralement atteint l'équilibre chimique (activité de la phase aqueuse de sortie stable, bilans par étage corrects). Pour l'euprotium, nous avons été amenés à prolonger le fonctionnement jusqu'à 16 heures vraisemblablement en raison de la cinétique lente de cet ion. Nous donnons dans le Tableau B.5 suivant quelques caractéristiques de ces expériences :

Tableau B.5

| Caractéristiques | La | Ce | Pr | Nd | Eu |
|----------------------------|-----|-------|------|------|------|
| pH 1er étage | 1,9 | 1,9 | 1,85 | 2,05 | 2,05 |
| Kd 1er étage | 15 | 27 | 22 | 21 | 39 |
| Facteur de décontamination | 200 | 1 000 | 200 | 300 | 150 |

En tenant compte des faibles différences de pH, nous constatons que les Kd dans le premier étage (là où entre la phase aqueuse) sont pour La, Ce et Pr, très voisins de ceux obtenus au cours de l'étude cinétique pour une durée d'agitation de 5 minutes ; or nous avons calculé que le temps de contact des phases pour quatre étages est de 4 à 5 minutes. Au contraire, les valeurs obtenues pour Nd et Eu sont environ deux fois plus faibles en batterie. En fait, ces deux ions ont une cinétique lente et l'efficacité de l'agitation intervient dans cette cinétique. Le passage d'une agitation manuelle à une agitation mécanique fait apparaître quelques différences.

En doublant les débits des phases, le facteur de décontamination pour un ion à cinétique rapide comme le cérium est amélioré, au contraire celui du néodyme est abaissé. Là encore, l'agitation mécanique doit être incriminée car la courbe obtenue par agitation manuelle laissait espérer une amélioration pour le néodyme.

Les facteurs de décontamination ne sont pas semblables d'un élément à l'autre ; ceci peut s'expliquer par le fait que la concentration de l'ion intervient dans la valeur du Kd, or dans tous les cas nous avons constaté que le Kd décroît régulièrement du premier au dernier étage. La cinétique d'extraction propre à chaque terre rare influe également sur le facteur de décontamination.

B.III.7 - Extraction concurrente d'autres ions en batterie de mélangeurs-décanteurs

Nous avons contrôlé l'extraction concurrente du fer et du strontium à pH 2.

Pour le fer, la durée de fonctionnement (4 heures) ne nous permet pas d'affirmer que l'équilibre chimique était atteint au moment de l'arrêt. Cependant, nous avons constaté que les Kd par étage étaient très voisins ce qui tendrait à prouver que l'équilibre était réalisé. Dans ces conditions la proportion de fer extrait atteint 14 %. Cette valeur est inférieure à celle obtenue lors de l'étude cinétique. Là encore, la cinétique lente du fer et l'efficacité de l'agitation limitent son extraction par rapport aux prévisions.

Pour le strontium, la durée de fonctionnement a été prolongée (5 h 30) et nous avons opéré avec un débit double (400 ml.h⁻¹ par phase). Le strontium est peu extrait à pH 2 (1,2 %). Etant de cinétique rapide, son extraction ne peut que diminuer si on réduit le débit des phases ou si on améliore l'efficacité de l'agitation.

En plus du fer et du strontium, le solvant contenant les terres rares sera contaminé en aluminium et magnésium. En première approximation nous pouvons dire que ces deux éléments seront dans le même rapport que fer et strontium.

Nous avons vu que fer et aluminium seront séparés du lot terres rares à la réextraction. Pour strontium et magnésium, il n'en sera pas de même et leur séparation devra se faire ultérieurement.

B.III.8 - Réextraction du cérium en batterie de mélangeurs-décanteurs

Le solvant recueilli au cours d'une expérience d'extraction du cérium a été lavé par une solution 2N d'acide nitrique. Les débits organique et aqueux étaient respectivement 380 et 67 ml.h⁻¹ (soit un temps de contact de 1 à 2 minutes par élément et un rapport des phases de 5,5). Nous avons utilisé quatre éléments de batterie ; l'agitation était de 2 200 tours par minute.

Après trois heures de fonctionnement, la batterie était équilibrée. Le facteur de décontamination du solvant obtenu est de 300. Il peut être amélioré en modifiant la normalité de l'acide ou le rapport des phases si la contamination par 0,3 % du cérium est trouvée excessive pour l'effluent de lavage.

B.III.9 - Conclusion

Nous avons déterminé des conditions de récupération des terres rares à partir de solutions de produits de fission. L'application en batterie de mélangeurs-décanteurs s'est révélée satisfaisante et permet d'envisager une décontamination si celle-ci est jugée intéressante.

B.IV - Extraction du strontium et du magnésium

Cette étude a été faite sur une solution de produits de fission synthétique ne contenant pas les terres rares. Complexation **citrique** et neutralisation se font dans les mêmes conditions que précédemment.

Dans un premier temps, l'influence des variations de la teneur en magnésium a été suivie en vue de déterminer l'importance

de ce facteur sur la récupération du strontium. Ensuite nous avons fixé la valeur la plus probable (15 g.l^{-1}) et avons élaboré un schéma de traitement sur cette base.

B.IV.1 - Détermination du facteur de dilution et du rapport des phases en fonction de la concentration en magnésium

Des essais préliminaires (voir la Première Partie de ce rapport) ont montré que pour extraire convenablement le strontium à pH 4, la teneur du solvant en magnésium ne doit pas être supérieure à $1,3 \text{ g.l}^{-1}$ (solvant 0,3 M HD2EHP). Les facteurs de dilution et rapports des phases seront fixés par la concentration initiale du magnésium dans la solution de produits de fission.

Nous avons vérifié ceci pour un certain nombre de concentrations en magnésium. Le solvant était salifié à 33 %. Pour une minute d'agitation, nous avons obtenu les coefficients de partage suivants :

Tableau B.6

| Concentration en Mg g.l^{-1} | Dilution $\times \text{rapp } \frac{0}{a}$ | $K_d(\text{Sr})_a^0$ |
|---|---|----------------------|
| 1 | 2×1 | 15 |
| 15 | 2×1 | 0,12 |
| 1,2 | 2×3 | 22 |
| 5,6 | 2×3 | 7,8 |
| 10 | 3×3 | 6,3 |
| 15 | 3×3 | 0,9 |
| 15 | 3×4 | 2,9 |

Ainsi pour une concentration de magnésium de 1 g environ rapportée à un litre de solvant, le K_d Sr est compris entre 3 et 8. Ces valeurs sont exploitables mais on voit que pour une teneur de 15 g.l^{-1} en magnésium, à un litre de produits de fission brut correspond un système d'extraction de 12 litres au minimum. Dans ces conditions, il est difficile d'envisager de traiter des solutions encore plus riches en magnésium en jouant simplement sur le facteur de dilution et le rapport des phases.

B.IV.2 - Cinétique d'extraction

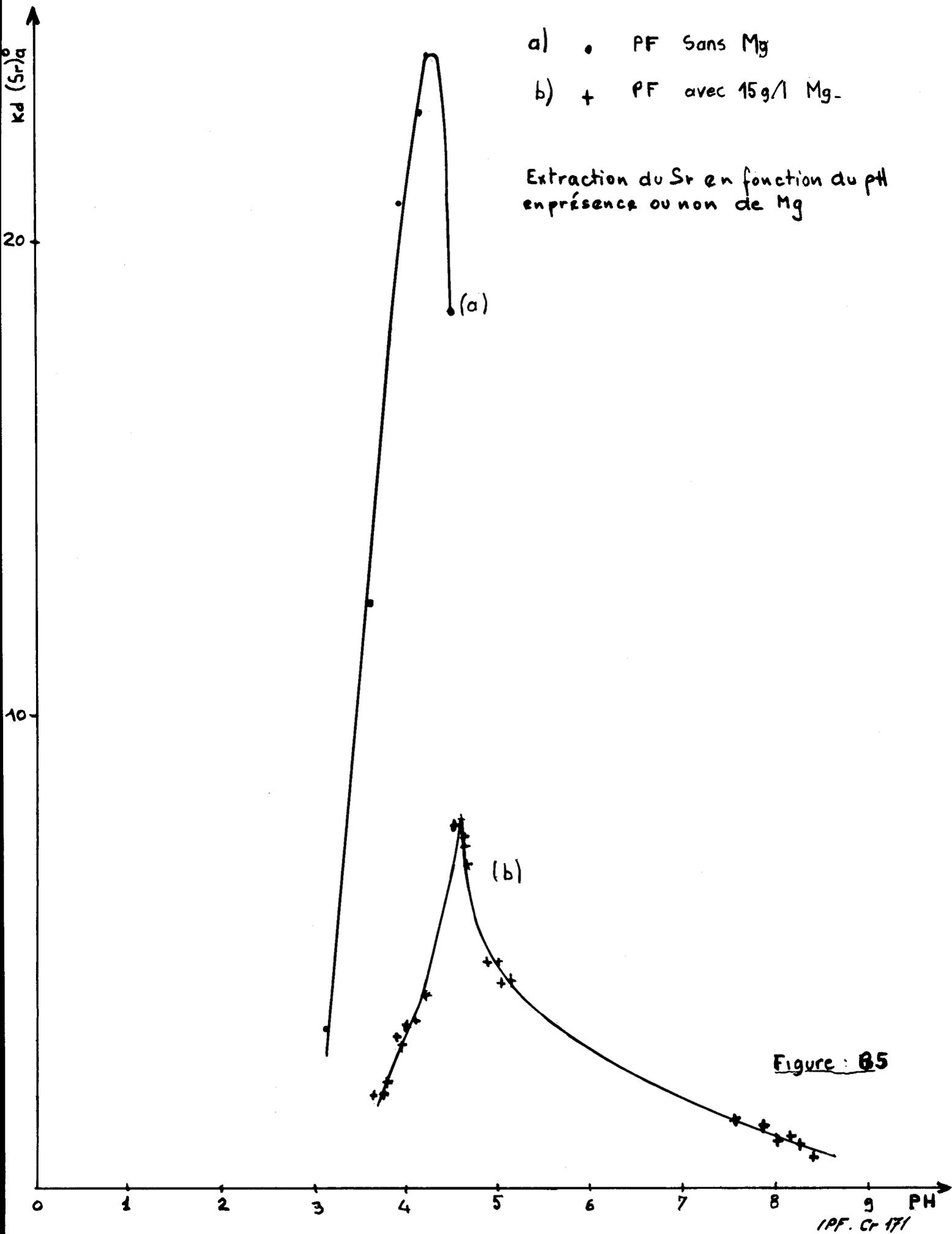
Nous avons déterminé les coefficients de partage du strontium pour des durées d'agitation allant de 1 à 6 minutes sur une solution de produits de fission à 1 g.l^{-1} de magnésium. Le facteur de dilution était de 2 et le rapport des phases de 1. Dans ces conditions, le K_d est compris entre 14 et 15. Pratiquement une minute d'agitation suffit pour atteindre l'équilibre.

B.IV.3 - Extraction en fonction du pH

Nous avons considéré les deux systèmes :

- Solution de produits de fission sans magnésium diluée d'un facteur 2. Solvant salifié à 33 %. Rapport des phases 1.
- Solution de produits de fission avec magnésium (15 g.l^{-1}) diluée d'un facteur 3. Solvant salifié entre 33 et 100 %. Rapport des phases 4.

Les courbes $K_d = f(\text{pH})$ sont données (Figure B.5). Le maximum d'extraction se situe entre pH 4 et 4,5.



B.IV.4 - Extraction du strontium, du magnésium et du cérium résiduel en batterie de mélangeurs-décanteurs

La solution de produits de fission initialement à 15 g.l^{-1} en magnésium est traitée à pH 2 pour enlever les terres rares, puis diluée d'un facteur 2 et neutralisée à pH 4.

Le solvant doit être salifié à 50 % pour assurer la stabilité du pH dans la batterie.

Nous avons utilisé quatre éléments de batterie. Des cales étaient présentes dans les décanteurs afin d'assurer un rapport des phases de 4 compatible avec une bonne décantation.

Le débit des phases était de 80 ml.h^{-1} pour la phase aqueuse, 320 ml.h^{-1} pour le solvant.

Le strontium est extrait avec un facteur de décontamination de 300. Cette valeur relativement faible n'est pas susceptible d'être améliorée par l'augmentation du nombre d'étages car le K_d chute très rapidement avec la concentration.

Le cérium non extrait à pH 2 l'est à pH 4 avec un facteur de décontamination de 60. La décontamination de la solution de produits de fission vis-à-vis du cérium est donc très bonne.

Le magnésium n'a pu être suivi en traceur. Nous avons dosé cet élément par complexométrie à l'EDTA après l'avoir réextrait de la phase organique par de l'acide nitrique. La presque totalité de magnésium est extraite avec le strontium.

B.IV.5 - Application de ce schéma de traitement à une solution de produits de fission contenant 30 g.l^{-1} de magnésium

Il est possible d'appliquer le schéma précédent à une telle solution sans modifier les volumes mis en jeu : il suffit de doubler la concentration du solvant.

Nous avons obtenu dans ces conditions un facteur de décontamination de 750 pour le strontium. L'extraction du magnésium est presque totale.

Il faut remarquer que cette solution est limitée par l'augmentation des temps de décantation, le solvant étant plus visqueux.

B.IV.6 - Séparation strontium-magnésium - Réextraction

La production de sources de strontium 90 nous impose la purification du strontium ainsi extrait. Nous avons essayé de réaliser la séparation strontium-magnésium au stade de la réextraction par des solutions contenant différents agents.

Des solutions de glycine, d'acide citrique associées ou non à de l'acide nitrique ne réalisent pas la séparation attendue. En fait il y a une trop grosse disproportion entre magnésium et strontium pour espérer les séparer en une seule étape.

On pourrait par exemple réextraire magnésium et strontium par de l'acide sulfurique. Cette solution serait ensuite concentrée et déposerait du sulfate de strontium bien moins soluble que celui de magnésium.

Nous avons vérifié que dans une solution 1N d'acide sulfurique contenant 35 g.l^{-1} de magnésium pour 35 ng de strontium, le strontium précipite à 95 % alors que la totalité du magnésium reste en solution.

B.IV.7 - Séparation strontium-magnésium à l'extraction. Prétraitement magnésium

B.IV.7.1 - Essais en tubes

Nous avons étudié plus en détail l'extraction du strontium et du magnésium dans le cas des solutions suivantes :

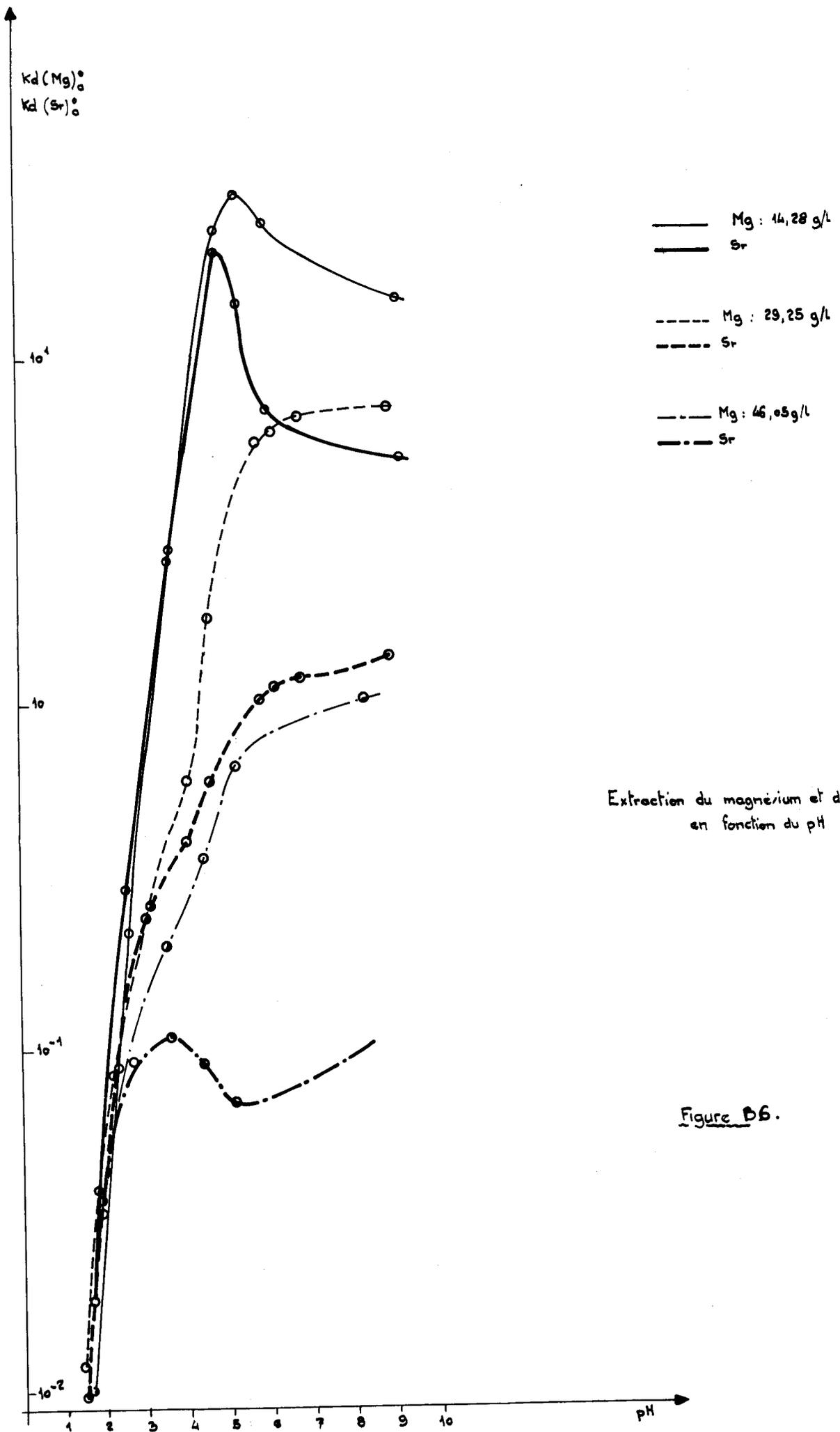
$$\begin{array}{l} \text{Mg} = 14,28 ; 29,25 \text{ et } 46,5 \text{ g.l}^{-1} \\ \text{Sr} = 0,15 \text{ g.l}^{-1} \\ \text{H}^+ = 2 \text{ N} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Mg} \\ \text{Sr} \\ \text{H}^+ \end{array}} \right\} \text{Anion NO}_3^-$$

Ces solutions sont neutralisées à pH 3 et diluées d'un facteur 3. Le solvant utilisé est 0,3 M en HD2EHP partiellement neutralisé dans le dodécane.

Le rapport des phases à l'extraction est de 4.

Nous avons représenté (figure B.6) la variation des coefficients de partage du strontium et du magnésium en fonction du pH. Nous constatons que le solvant, non saturé en magnésium, extrait avec des K_d voisins magnésium et strontium. Le maximum se situe vers pH 5.

Si la teneur en magnésium augmente, le solvant a tendance à se saturer au détriment du strontium. Le magnésium est d'autant mieux extrait que le pH est plus élevé. De plus, la décantation aux pH élevés est d'autant plus rapide que le solvant est plus près de la saturation en magnésium. Elle passe ainsi de 30 à 8 minutes quand la concentration en magnésium triple.



Extraction du magnésium et du strontium en fonction du pH

Figure B6.

En milieu produits de fission les courbes sont très voisines des précédentes. L'étude sur ce milieu simplifié est donc applicable aux solutions de produits de fission.

En remplaçant les ions Na du solvant par des ions NH_4^+ , nous avons obtenu des résultats semblables.

Nous voyons qu'il est possible de fixer beaucoup plus de magnésium dans notre solvant que nous n'en avons mis jusqu'à présent. De plus, le tableau établi à pH 6 montre qu'il existe un certain facteur de séparation strontium-magnésium d'autant plus important que le solvant est plus près de la saturation théorique de $3,64 \text{ g.l}^{-1}$ de magnésium.

Tableau B.7

| Dilution et rapport des phases | Mg initial g.l^{-1} | Sr non extrait % | Mg non extrait % |
|--|------------------------------|------------------|------------------|
| Dil. 1 à 3 rap. $\frac{o}{a} = 4$ | 14,28 | 4 | 1,1 |
| | 29,25 | 18,5 | 4 |
| | 46,05 | 77,5 | 23 |
| Dil. 1 à 3 rap. $\frac{o}{a} = 1,5$ | 29,25 | 88 | 49 |
| | | 86 | 40 |
| Dil. 1 à 1,5 rap. $\frac{o}{a} = 1$ | 14,28 | 97 | 67,5 |
| | | 91 | 40 |

Nous pouvons modifier l'extraction à pH 4 en intercalant un prétraitement magnésium entre l'extraction des terres rares et celle du strontium. L'utilisation du HD2EHP étant d'un meilleur rendement, l'extraction globale du magnésium et du strontium se fera avec diminution de volume par rapport au premier schéma. Enfin, ce schéma modifié permettra d'encaisser des variations de composition en magnésium sans perturbations importantes du procédé.

Le lot magnésium ainsi séparé est contaminé en strontium. Il peut être soit réuni au lot strontium soit rejeté. Dans ce dernier cas, la contamination doit être la plus faible possible.

Influence du diluant

En extraction, le diluant joue un rôle non négligeable. En remplaçant le dodécane par du xylène ou du toluène nous pouvons modifier les Kd d'extraction / 5 /. Cet effet s'est montré intéressant dans le cas du strontium.

Phase aqueuse : Mg 10 g.l^{-1} ; Sr $0,1 \text{ g.l}^{-1}$; Na $30,5 \text{ g.l}^{-1}$; pH 2 à 3.

Solvant 0,3 M HD2EHP dans dodécane - xylène - toluène.

Les résultats sont les suivants :

Tableau B.8

| Rapp. o/a | pH | Dodécane | | pH | Xylène | | pH | Toluène | |
|--------------|-----|---------------------|-------|-----|---------------------|-------|-----|---------------------|-------|
| | | Kd Sr | Kd Mg | | Kd Sr | Kd Mg | | Kd Sr | Kd Mg |
| 1 | 7,8 | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | 0,47 | 8,5 | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,6 | 7,4 | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,64 |
| | 5,1 | $3,6 \cdot 10^{-2}$ | 0,45 | 5,8 | $6 \cdot 10^{-3}$ | 0,56 | 6,2 | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,54 |
| | 4,4 | $6,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,31 | 5 | $9 \cdot 10^{-3}$ | 0,41 | 4,6 | $7,8 \cdot 10^{-3}$ | 0,43 |
| | | | | 4,5 | $1,9 \cdot 10^{-2}$ | 0,08 | 4 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,27 |
| 5 | 8,2 | $5 \cdot 10^{-2}$ | 0,9 | 8,2 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 1,2 | 7,7 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 1,2 |
| | 5,3 | $5,4 \cdot 10^{-2}$ | 0,66 | 6,1 | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 1,1 | | | |
| | 4,5 | $9 \cdot 10^{-2}$ | 0,46 | 5,2 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,7 | | | |
| | . | | | 4,4 | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,4 | | | |

Dans le cas le plus favorable pour chaque diluant nous pouvons enlever sur un étage 64,70 et 70 % de magnésium avec une contamination de 9,5 et 3 % du strontium initial.

B.IV.7.2 - Essais en batterie

Des essais préliminaires sur solution simplifiée avec un solvant à base de dodécane nous ont montré qu'un prétraitement sur deux étages permettrait d'éliminer entre 65 et 90 % du magnésium contaminé par 3 à 10 % du strontium.

De plus, nous avons constaté que la régularité d'alimentation est d'une importance primordiale sur la séparation finale : il y a compétition d'extraction entre magnésium-sodium-strontium, les deux premiers déplaçant le troisième. La moindre augmentation momentanée du rapport des phases (o/a) se traduit par une augmentation de la contamination du solvant en strontium et le retour à l'équilibre est lent.

Application au milieu produits de fission

La solution de produits de fission sans terres rares est complexée, neutralisée et diluée d'un facteur 1,5. Nous avons été amenés à opérer à partir d'une solution à pH 2 puis 6.

Nous avons utilisé deux solvants à base de dodécane et de toluène entièrement salifiés. Le débit total des phases était de 400 ml.h^{-1} pour un rapport o/a de 2,75.

La batterie est remplie au départ en phase aqueuse.

Les résultats de la séparation magnésium-strontium sont les suivants :

Tableau B.9

| Diluant | pH initial | Mg extrait % | Mg non extrait % | Bilan | Sr extrait % | Sr non extrait % | Bilan |
|----------|------------|-----------------|---------------------|-------|-----------------|---------------------|-------|
| Dodécane | 2 | 73,3 | 24,7 | 98 | 6,6 | 94,4 | 101 |
| Dodécane | 6,4 | 75,3 | 26,6 | 101,9 | 3,1 | 98,3 | 101,4 |
| Toluène | 6,4 | 91,8 | 9,1 | 100,9 | 3,2 | 91,8 | 95 |

La variation de l'activité des phases de sortie en fonction du temps pour le premier essai est représentée sur la figure B.7.

L'imprécision sur les bilans est due aux méthodes d'analyse et au fait que le solvant est hydraté (ceci entraîne un facteur de correction dont on a tenu compte).

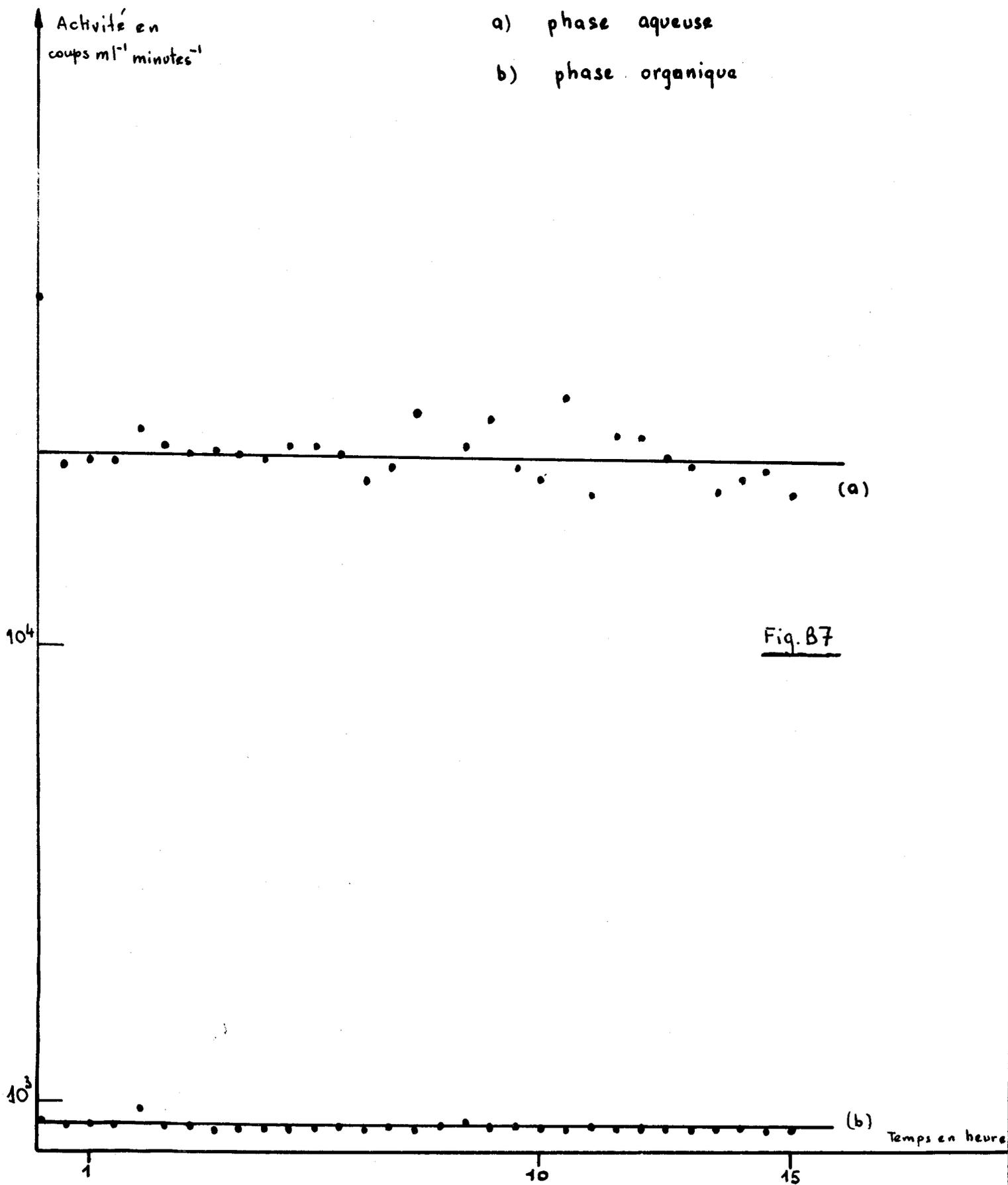
De plus, il se produit une accumulation de strontium dans la batterie et dans le cas du toluène l'expérience a été arrêtée pour des raisons techniques avant d'être à l'équilibre en strontium. Ceci explique le bilan déficitaire du strontium.

Bien que délicat à conduire, ce prétraitement magnésium doit pouvoir enlever 75 % du magnésium du milieu produits de fission avec une contamination inférieure à 5 % du strontium initial. Il est même permis d'espérer mieux.

Activité des phases en sortie de batterie

a) phase aqueuse

b) phase organique



B.IV.8 - Conditions d'extraction du strontium après séparation partielle du magnésium

Etant donné l'incertitude de la teneur maximale du magnésium dans les solutions de produits de fission, nous sommes partis de l'hypothèse que le prétraitement conduirait à une solution pour l'extraction du strontium de composition :

| | |
|----|-----------------------|
| Mg | 2,5 g.l ⁻¹ |
| Sr | 0,1 g.l ⁻¹ |
| pH | 7 à 7,5 |

La teneur en sodium dépend du magnésium initial.

Nous avons déterminé en tubes que pour un rapport des phases $\frac{O}{2}$ de 3 le solvant donnant les meilleurs résultats a pour composition :

| | |
|----------|--------|
| Na D2EHP | 0,1 M |
| HD2EHP | 0,2 M |
| TBP | 0,15 M |
| Dodécane | |

L'application en batterie de mélangeurs-décanteurs menée sur quatre étages d'extraction avec un rapport des phases de 3 et un débit total de 400 ml.h⁻¹, nous a donné un facteur de décontamination en strontium de l'ordre de 4 à 500.

Dans ces essais la composition en sodium comprise entre 58 et 87 g.l⁻¹ a une influence sur la cinétique d'obtention de l'équilibre de la batterie mais ne modifie pas le facteur de décontamination.

B.IV.9 - Conclusion

La mise au point du prétraitement magnésium améliore les possibilités de récupération du strontium par extraction liquide-liquide. Toutefois un certain nombre de points restent en suspens, en particulier le problème de la séparation finale strontium-magnésium.

B.V - Application du schéma de traitement complet à une solution de produits de fission synthétique

B.V.1 - Extraction des terres rares

La solution de produits de fission est préparée dans les conditions déterminées au premier chapitre. Nous avons suivi le comportement du cérium en traceur. La solution après extraction a été recueillie pour la suite des essais et son activité en cérium était réduite au 1/400 de sa valeur, donc négligeable.

Le facteur de décontamination de 400 est inférieur à ce que nous avons obtenu dans le passé ; ceci est dû au fait que nous avons recueilli la phase aqueuse un peu avant l'équilibre chimique.

B.V.2 - Prétraitement magnésium

La solution recueillie a été neutralisée par un courant de gaz ammoniac jusqu'à pH 7 puis marquée au ^{85}Sr sans entraîneur.

Ces opérations n'ont entraîné aucune dilution mesurable.

Le solvant utilisé est à base de dodécane, sous forme sodique. Nous avons opéré sur deux cellules de la batterie avec un débit total des phases de 400 ml.h^{-1} . Le rapport des phases a/o de

2,75 a été ramené à 2,35 en cours de marche (en raison de la perte en strontium estimée exagérée). A l'arrêt, la batterie était équilibrée.

Résultats

Tableau B.10

| Mg extrait % | Mg non extrait % | Bilan | Sr extrait % | Sr non extrait % | Bilan |
|-----------------|------------------------|-------|-----------------|------------------------|-------|
| 68,6 | 29,7 | 98,3 | 13,1 | 87 | 100,1 |

Ces résultats montrent une extraction du strontium plus importante que prévue. Nous en verrons la raison plus loin.

B.V.3 - Extraction du strontium et magnésium résiduels

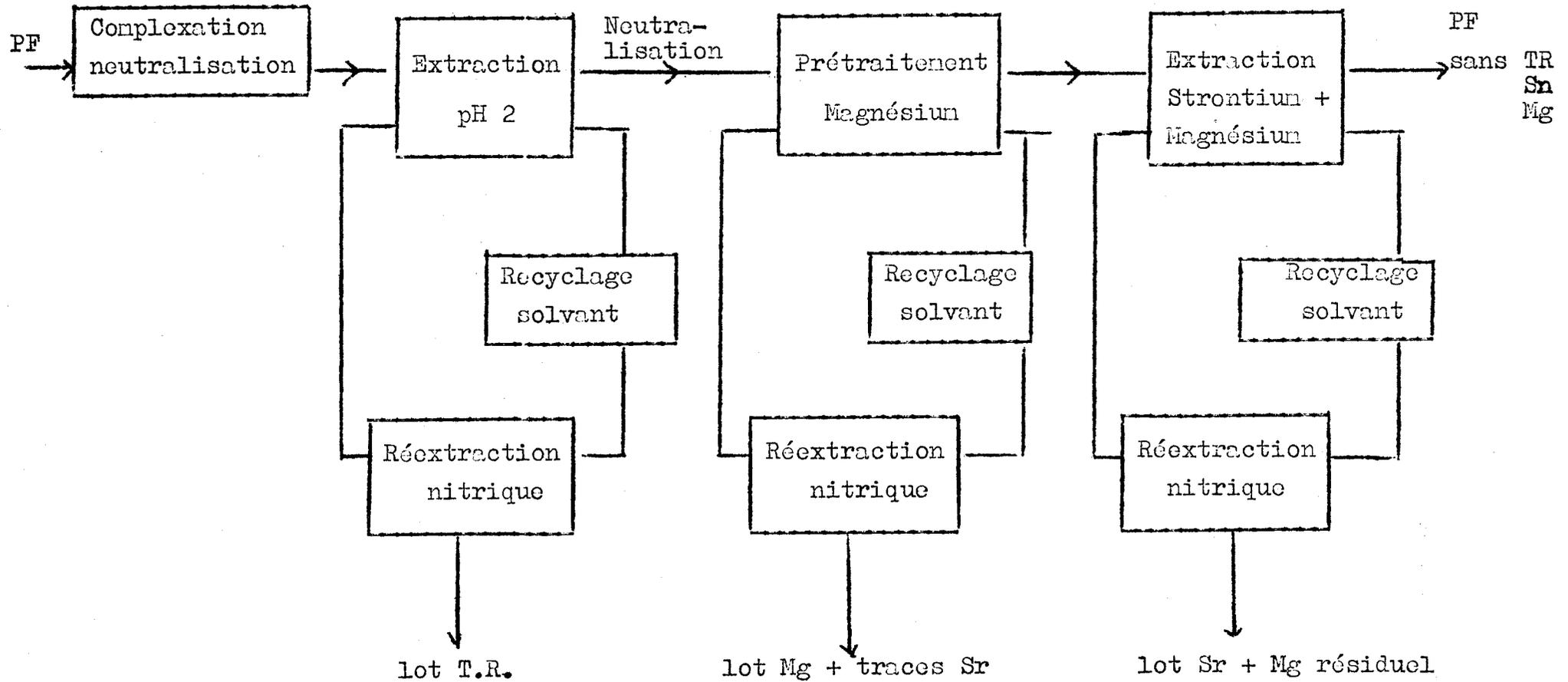
La phase aqueuse recueillie après le prétraitement magnésium a été traitée par un solvant salifié à 30 % avec un rapport de phases de 3,2. L'extraction a été conforme aux résultats obtenus pour une solution contenant 58 g.l^{-1} de sodium. Le facteur de décontamination moyen est de 300.

B.V.4 - Interprétation des résultats

Le cycle complet d'extraction ne se révèle pas conforme aux prévisions en ce qui concerne le prétraitement magnésium.

L'extraction à pH 2 enlève les terres rares mais également une partie appréciable du fer et de l'aluminium. La solution utilisée ensuite est donc plus complexée que celle pour laquelle nous avons mis au point le prétraitement. Nous avons vérifié cette hypo-

Schéma de Traitement B.1



thèse en étudiant l'influence d'une variation de la composition en fer et aluminium sur les coefficients de partage du strontium et du magnésium, à concentration constante en complexant.

La phase aqueuse est neutralisée à pH 6,7 ; le solvant est entièrement salifié ; le rapport des phases est 2.

Tableau B.11

| | | | | |
|----------------------------------|--------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Fe : Al g.l ⁻¹ | 3,3 : 6 | 2 : 6 | 2 : 3 | 3,3 : 3 |
| Kd(Sr) _a ^o | 5.10 ⁻² | 6,5.10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 9,7.10 ⁻² |
| Kd(Mg) _a ^o | 0,77 | 0,83 | 0,82 | 0,70 |

Les coefficients de partage sont affectés de manière différente : le magnésium extrait est à peu près constant (entre 58,3 et 62,4 %) mais le strontium extrait peut varier du simple au double (entre 9 et 16 %).

Nous verrons plus loin les moyens d'action sur la complexation, cependant nous pouvons espérer diminuer la perte en strontium en utilisant le solvant à base toluène.

B.V.5 - Essais de récupération du strontium extrait lors du prétraitement

Nous avons essayé de déplacer le strontium par le sodium en lavant la phase organique recueillie au cours du prétraitement par une solution de nitrate de sodium.

Pour un rapport des phases $\frac{O}{a}$ de 10, une solution de nitrate de sodium 5 N ressort 50 % du strontium et 3 % du magnésium. On peut donc améliorer les résultats du prétraitement par un simple lavage qui sera ensuite recyclé en tête du procédé.

B.V.6 - Conclusion

Les résultats obtenus ne sont pas définitifs. Des essais devraient être entrepris en tenant compte de la complexation citrique et en utilisant un solvant à base de toluène. Le temps et les possibilités techniques nous ont empêchés de procéder à de tels essais.

B.VI - Adaptation du procédé au pilote "Glaucidie"

Le schéma de traitement a été mis au point pour une solution de produits de fission de composition donnée. En réalité cette composition est variable et la complexation citrique doit être déterminée pour chaque type de solution.

Le pilote Glaucidie ne comporte qu'un étage d'extraction. Le travail sur solution réelle de produits de fission peut faire apparaître certaines difficultés en ce qui concerne la neutralisation et la dilution.

Ces quelques points ont été repris.

B.VI.1 - Complexation citrique

La complexation citrique a pour rôle principal d'empêcher la précipitation des hydroxydes de certains ions en milieu partiellement neutralisé. Son second rôle est de participer à l'extraction

en ce sens que nous avons deux complexants en présence. Nous avons constaté qu'on ne peut changer la valeur de la complexation sans modifier les résultats du prétraitement magnésium.

Il est donc nécessaire de pouvoir calculer la valeur de la complexation en fonction des ions en présence.

Dans une solution de produits de fission seul le fer risque de précipiter à pH 2. A pH 4 viennent s'ajouter aluminium et chrome, à pH 7 cérium et nickel.

Nous avons déterminé au titromatic Quéré quels étaient les complexes formés. Il s'agit de $Fe_2 Cit_3 - Al Cit - Al_2 Cit_3 - Ni Cit - Ce_2 Cit_3 - Ce Cit_3$. Chrome et magnésium donnant des complexes peu nets.

Nous avons également étudié l'influence des différents complexes les uns sur les autres en prenant pour concentration des ions métalliques celles du milieu produits de fission. Nous avons constaté que fer et aluminium se complexaient en priorité même en présence de magnésium.

De ces essais, nous avons retenu qu'il fallait complexer dans la solution de produits de fission le fer, l'aluminium et le nickel avec pour formule : $Fe_2 Cit_3 - Al Cit - Ni Cit$. Dans ces conditions les solutions sont stables jusqu'à pH 7.

Remarque

Si nous complexons trop ou insuffisamment, l'extraction du cérium est défavorisée mais il y a valeur optimale qui n'est peut être pas celle que nous avons déterminée. De plus, si le fer est seul complexé, les terres rares seront quand même extraites

et l'effet défavorable des ions citrate sur le prétraitement magnésium sera évité. D'autres essais seraient à faire.

B.VI.2 - Influence du facteur de dilution

Au cas où nous aurions des difficultés pour amener au volume désiré nos réactifs dans les essais en pilote, il était bon de connaître l'influence de ce facteur.

- Extraction à pH 2

Les conditions d'extraction étaient les suivantes :

A un volume V de solution de produits de fission non dilué correspond habituellement $1,5 V$ de solvant. L'addition de soude et de citrate de sodium à la solution nous donne un rapport o/a de 1 pour l'extraction. Pour cette étude le volume final de la phase aqueuse a été successivement : $1,3 - 1,5 - 1,7$ et $2 V$ et celui du solvant $1,5 V$.

La solution de produits de fission avait la composition du Tableau B.2 (b).

La variation de la quantité de cérium non extraite en fonction du facteur de dilution pour une durée d'agitation de 1 et 5 minutes est représentée sur la Figure B.8.

L'extraction du cérium est d'autant moins bonne que le facteur de dilution est plus grand et la durée d'agitation élevée.

- Prétraitement magnésium

La solution de produits de fission est complexée et neutralisée à pH $6 - 7$ avec un facteur de dilution variable.

Ce %
non extrait

Influence de la dilution sur l'extraction du Cérium

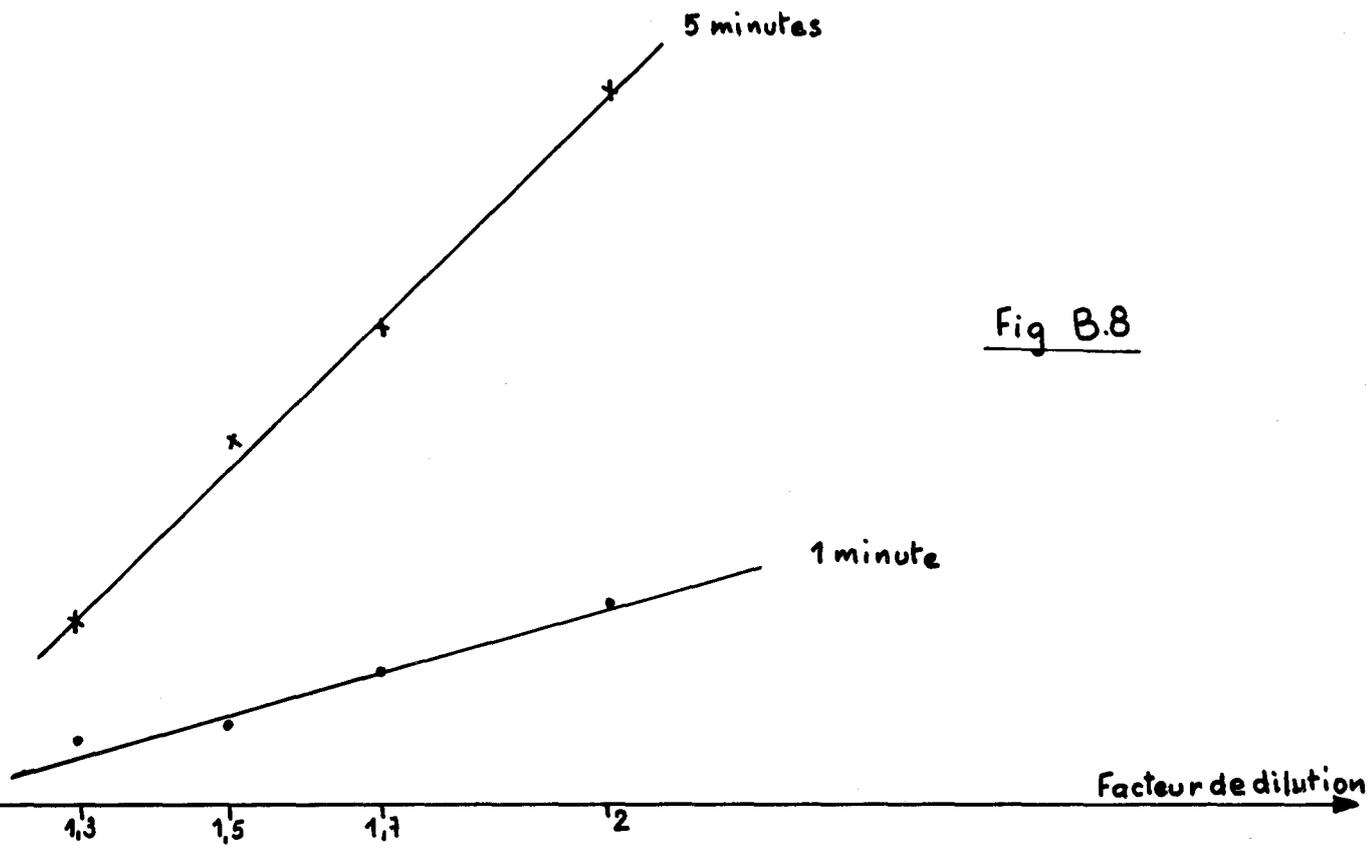


Fig B.8

Ce % non extrait

Influence de la concentration du HD2EHP sur l'extraction du Cérium

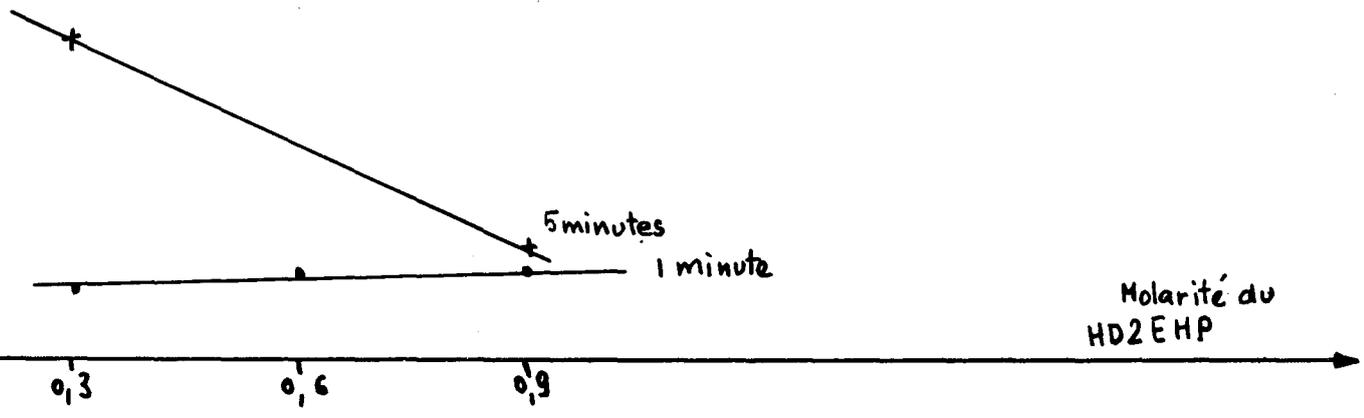


Fig. B9

Le solvant à base toluène est entièrement salifié.

Le rapport des phases $\frac{o}{a} = \frac{1,5}{\text{facteur de dilution}}$.

La répartition du strontium et du magnésium est la suivante :

Tableau B.12

| Facteur de dilution | Sr extrait % | Sr non extrait % | Bilan | Mg extrait % | Mg non extrait % | Bilan |
|---------------------|-----------------|---------------------|-------|-----------------|---------------------|-------|
| 1,3 | 8,4 | 94,2 | 102,6 | 71,2 | 21,8 | 93 |
| 1,5 | 9,8 | 88,6 | 98,4 | 69,5 | 24,8 | 94,3 |
| 1,7 | 10,7 | 87,9 | 98,6 | 69,6 | 30 | 99,6 |
| 2 | 15,3 | 86 | 103,4 | 62,3 | 35,7 | 98 |

Là également, la dilution est défavorable.

B.VI.3 - Essai de concentration des réactifs

Abaissier le facteur de dilution de la solution de produits de fission au-dessous de 1,5 est impossible. Au contraire, on peut augmenter la concentration de l'extractant (tout en réduisant le volume de solvant pour l'extraction) sans inconvénients jusqu'à 0,9 M pour l'extraction à pH 2 (cela ne peut s'appliquer à l'extraction du strontium en raison des temps de décantation).

Pour un facteur de dilution de 1,5 de la solution de produits de fission nous avons obtenu avec des solvants dont le rapport HD2EHP à TBP était égal à 2 et pour une même quantité d'extractant, les résultats suivants (voir Figure B.9) :

- la concentration du solvant atténue l'influence de la durée d'agitation,
- elle permet de réduire les volumes,
- elle concentre le cérium et les terres rares par rapport à la solution de produits de fission initiale.

A cette concentration à l'extraction on peut ajouter une concentration à la réextraction en prenant un rapport o/a élevé et de l'acide nitrique de normalité élevée.

Cette possibilité de concentration des terres rares peut être intéressante pour l'exploitation de Glaucidie.

B.VI.4 - Conclusion

L'exploitation du pilote Glaucidie compte tenu de ces quelques points particuliers, devrait nous permettre de déterminer des coefficients de partage sur solution réelle de produits de fission, d'étudier l'influence du rayonnement sur les réactifs, d'isoler des lots de terres rares et de strontium sans soucis de rendement, mais ne nous permettra pas de vérifier la validité des résultats obtenus en batterie de mélangeurs-décanteurs et par conséquent de vérifier le schéma de traitement (Schéma B.1).

C - CONCLUSION GENERALE

La récupération du strontium 90 et, en annexe, celle du groupe des terres rares, est réalisable par extraction à l'acide di-2-éthylhexylphosphorique malgré la présence d'une grande quantité de magnésium dans les solutions de produits de fission.

Le schéma de traitement (Schéma B.1) doit être totalement différent de ceux qui ont été décrits et dont nous avons d'abord étudié la transposition (Schémas A.1 et A.2).

La nécessité de neutraliser et de diluer la solution de produits de fission a été considérée comme prohibitive, ce qui nous a conduit à interrompre cette étude.

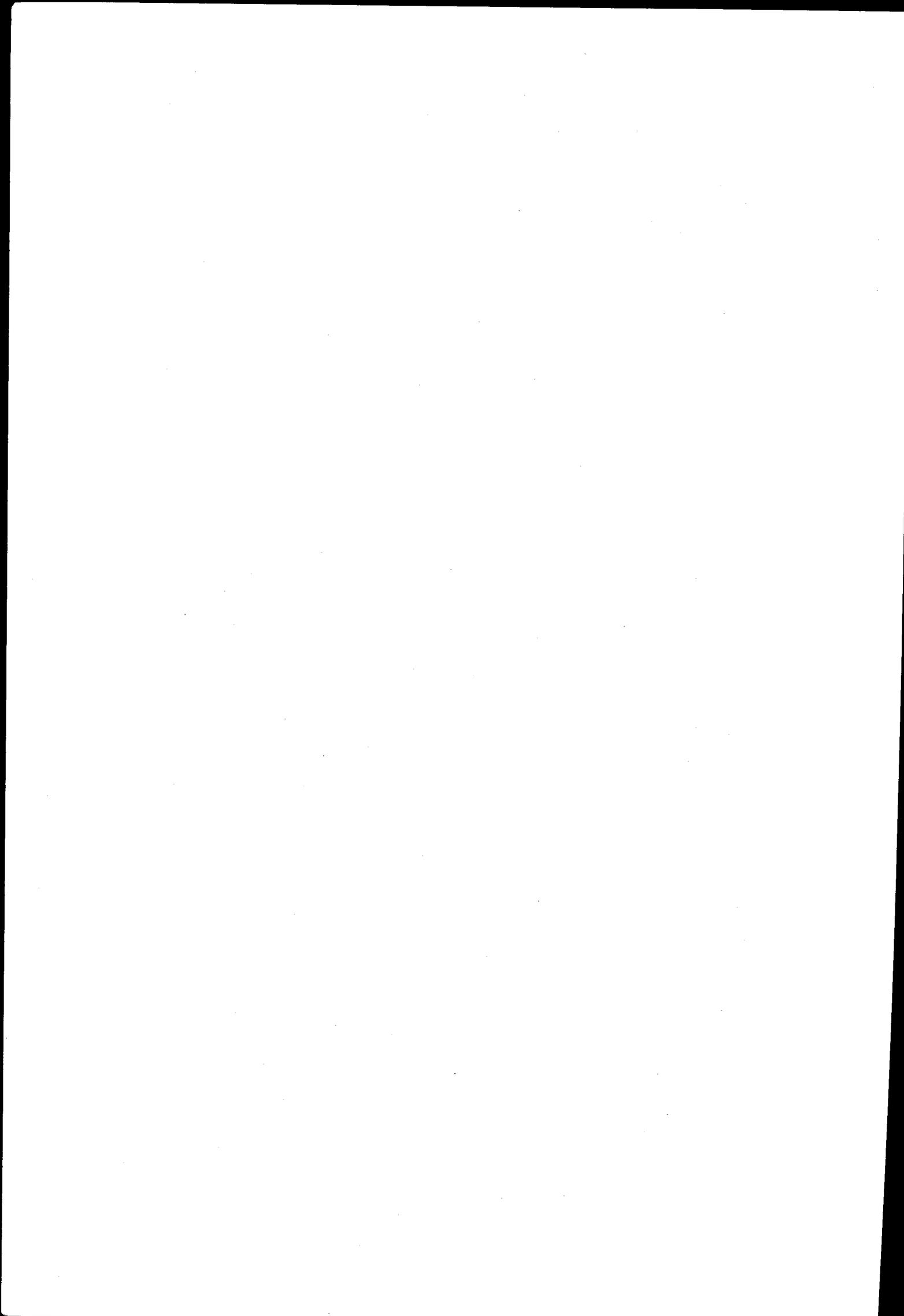
Il serait très intéressant de poursuivre l'amélioration du prétraitement magnésium qui est l'opération clé de ce procédé.

Nous avons signalé, en particulier, l'avantage que peut présenter un autre diluant tel que le toluène sur la séparation strontium-magnésium, ainsi qu'une section de lavage du solvant pour décontaminer l'effluent magnésium.

Il est peut être bon de souligner que ce procédé, basé sur une compétition de complexants (acide citrique et HD2EHP) est fortement influencé par des variations de composition des solutions de produits de fission et particulièrement par les teneurs en fer et aluminium. L'évolution des combustibles en France (Sicral) tendra dans l'avenir à augmenter justement les concentrations de ces deux éléments remettant donc en cause nos conclusions actuelles.

D - BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D.F. PEPPARD et coll.
J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 334-343
- 2 - C.A. BLAKE et coll.
Int. Conf. on Peaceful Uses of At. Energy. Geneva 1958,
P/1550
- 3 - K.B. BROWN et coll.
O.R.N.L. 2451 (Oct. 1957)
- 4 - K.B. BROWN et coll.
O.R.N.L. 2466 (Nov. 1957)
- 5 - COLEMAN C.F. et coll.
O.R.N.L. 3496 (1963), p. 92-101



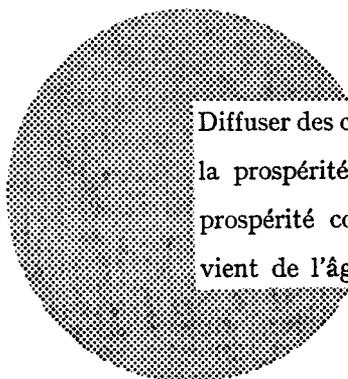
AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Allemagne)

ou à

Office de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)