

CEA-R 3207

LEROY P. .-

Etude du solvant phosphate tributylrique 30 % - dodécane.-
Commissariat à l'énergie atomique, Centre d'études
nucléaires de Fontenay-aux-Roses (Hauts-de-Seine), 1967.-
27 cm, IV-126 p., 29 fig. h.-t., tabl.

POUR CENT

CEA-R 3207 - LEROY Paul

ETUDE DU SOLVANT PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE 30 % - DODECANE

Sommaire. - Cette étude, d'origine bibliographique, regroupe les caractéristiques physico-chimiques essentielles du phosphate tributylrique (TBP) dilué à 30 pour cent en volume dans du dodécane. Ce mélange constitue un agent d'extraction très utilisé dans le traitement des combustibles nucléaires.

Les principaux points traités sont les suivants :

- Les constituants (TBP et diluants)
- Systèmes TBP - diluants non chargés
- Systèmes TBP - diluants - eau
- Systèmes TBP - diluants - eau - acide nitrique
- Solvant industriel

1967

169 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3207 - LEROY Paul

STUDY OF THE TRIBUTYL PHOSPHATE - 30 % DODECANE SOLVENT

Summary. - This study, originating mainly from a literature survey, gives the principal chemical and physical features of the tributyl-phosphate (TBP) agent diluted at 30 volume per cent in dodecane.

The mixture is a very commonly used extractant in nuclear fuel processing.

The main following points are reported :

- The components (TBP and diluents)
- TBP - diluent systems (non loaded)
- TBP - diluent - water systems
- TBP - diluent - water - nitric acid systems
- Industrial solvent

1967

169 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**ETUDE DU SOLVANT
PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE 30 %-DODECANE**

par

Paul LEROY

Rapport CEA - R 3207

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Département de Chimie
Services de Chimie des Combustibles Irradiés
Service de Génie Chimique Radioactif
Section des Traitements par Voie Aqueuse

ETUDE DU SOLVANT PHOSPHATE TRIBUTYLIQUE 30 % - DODECANE

par

Paul LEROY

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
Première partie - ETUDE DES CONSTITUANTS	3
1. 1. Solvants	5
1. 1. 1. Choix d'un solvant	5
1. 1. 2. Principaux solvants	6
1. 1. 3. Le phosphate tributylque ou TBP	9
1. 1. 3. 1. Principales caractéristiques du TBP	9
1. 1. 3. 1. 1. propriétés organoleptiques	9
1. 1. 3. 1. 2. densité, propriétés molaires, coefficient de dilatation	10
1. 1. 3. 1. 3. points de fusion, d'ébullition, tension de vapeur et propriétés thermiques	12
1. 1. 3. 1. 4. viscosité, tension superficielle et tension interfaciale	15
1. 1. 3. 1. 5. propriétés optiques	16
1. 1. 3. 1. 6. propriétés électriques et magnétiques	17
1. 1. 3. 1. 7. solubilités	17
1. 1. 3. 2. Stabilité thermique du TBP	21
1. 1. 3. 3. Stabilité chimique du TBP	21
1. 1. 3. 4. Préparation et fabrication du TBP	22
1. 1. 3. 5. Impuretés du TBP	24
1. 1. 3. 6. Purification du TBP	25
1. 2. Diluants	28
1. 2. 1. Choix d'un diluant	28
1. 2. 2. Principaux diluants	29
1. 2. 3. Stabilité des diluants	32
1. 2. 4. Lavéra et dodécane	33
Deuxième partie - SYSTEMES TBP-DILUANTS NON CHARGES	37
2. 1. Dilutions utilisées	39
2. 2. Densités à 20 °C des mélanges anhydres	39
2. 3. Solubilité des mélanges TBP-diluants dans l'eau	42
2. 4. Point d'éclair	44
2. 5. Viscosité	44

2.6. Définition du volume molaire partiel (VMP) et du volume molaire apparent (VMA)	45
2.6.1. Volume molaire à l'état pur	45
2.6.2. Volume molaire partiel	46
2.6.3. "Volume de mélange"	47
2.6.4. Volume molaire apparent	47
2.6.5. Relation entre VMP et VMA	48
2.6.6. Calcul du VMA en utilisant les densités	48
2.7. VMP du TBP dans les mélanges	49
2.8. Coefficients de diffusion du TBP dans divers diluants à 25 °C	52
2.9. Comportement du TBP vis-à-vis de l'idéalité	53
2.10. Dosage du TBP dans un mélange TBP-diluant	54
2.11. Cas du mélange TBP 30 %-dodécane 70 % à 20 °C	56
2.11.0. Densité du TBP anhydre à 20 °C d'après la littérature	57
2.11.1. Densité à 20 °C du mélange anhydre TBP 30 %-dodécane	57
2.11.2. Variation de la densité en fonction de la température	58
2.11.3. Fractions molaires	58
2.11.4. Tension superficielle	59
2.11.5. Tension interfaciale avec l'eau	59
2.11.6. Solubilité du mélange dans l'eau	59
2.11.7. Solubilité de l'eau dans le mélange	59
2.11.8. Saturation théorique en U VI	59
2.11.9. Saturation théorique en Pt IV	59
2.11.10. Courbe de pression de vapeur du mélange	60
2.11.11. Définition du solvant TBP 30 %-dodécane	60
Troisième partie - SYSTEMES TBP-DILUANTS-EAU	63
3.1. Densité à 20 °C des mélanges TBP-dodécane saturés d'eau	64
3.2. Solubilité de l'eau dans les mélanges TBP-diluants	64
3.3. Viscosité	67
3.4. Indice de réfraction	69
3.5. VMP de l'eau	69
3.6. Complexe TBP-eau	70
Quatrième partie - SYSTEME TBP-DILUANT-EAU-ACIDE NITRIQUE	75
4.1. Domaine étudié	76
4.2. Cas particulier du TBP 100 %	76
4.3. Cas particulier du TBP 30 %	80
4.4. Solubilité et rôle de l'eau	83
4.5. Espèces en solution	83
4.6. Etude thermodynamique	90

	Pages
4.7. Prédiction des équilibres entre 0 et 4 N en phase aqueuse	95
4.8. Variation de volume	96
4.9. VMP de l'acide nitrique	96
4.10. VMA de l'acide nitrique	97
4.11. Solubilité de l'acide nitrique en présence d'ions étrangers	101
4.12. Problème du nombre de phases	101
<u>Cinquième partie</u> - SOLVANT INDUSTRIEL	103
5.1. Qualités d'un solvant	104
5.2. Purification des solvants récupérés	104
5.2.1. Lavage au carbonate de sodium	105
5.2.2. Lavage à la soude	105
5.2.3. Lavage à la soude et au carbonate	105
5.2.4. Lavage au permanganate de potassium	106
5.2.5. Lavage à la mono-éthylamine (MEA)	106
5.2.6. Lavage à l'acide sulfurique	106
5.2.7. Absorption	106
5.2.8. Distillation	107
5.2.9. Entraînement à la vapeur	107
5.3. Données économiques	107
BIBLIOGRAPHIE	109

INTRODUCTION

Le phosphate tributylrique (en anglais : tri-butyl-phosphate : TBP) est un produit commercial employé comme plastifiant. Dans la littérature industrielle "Solvents" [1] dans sa sixième édition de 1950 consacrait 4 lignes 1/2 à l'utilisation du TBP*, "The handbook of solvents" [2] en 1953 2 lignes et "Solvents guide" [3] dans sa deuxième édition de 1963 ne cite même pas le TBP. Il faut attendre la refonte du "Handbook of Chemistry and Physics" [4] en 1964-1965 pour voir le TBP figurer en bonne place dans cette quarante cinquième édition, et non plus dans une table supplémentaire. Par contre, "Handbook of Chemistry" [5] répertoriait déjà le TBP dans sa neuvième édition de 1956.

Depuis la parution, en 1949, des travaux de Warf [6] sur l'extraction du nitrate de cérium par le TBP, la première conférence de Genève en 1955, le déclassement de nombreux rapports américains, entre autres, le nombre des publications sur le TBP n'a cessé de croître. Les "Nuclear Science Abstracts" contiennent jusqu'en juillet 1965, environ 800 références classées sous la seule rubrique "Butyl-phosphates", car on prend bien soin d'ajouter : voir aussi les procédés de séparation où est utilisé le TBP.

Le but de ce rapport est de faire une très succincte étude bibliographique, complétée par nos propres travaux de laboratoire, non encore publiés, sur les principales propriétés du TBP lors des extractions des combustibles irradiés.

Les autres applications nucléaires du TBP (raffinage de l'uranium et du thorium, purification du zirconium) ne seront pas abordées dans cette étude.

* Dans cet exposé, par souci de concision, on désignera le phosphate tributylrique par son abréviation usuelle : TBP.

Première partie

ETUDE DES CONSTITUANTS

1.1. SOLVANTS

Avant d'étudier le phosphate tributylrique, disons un mot sur les autres solvants étudiés ou employés dans l'industrie nucléaire. Jusqu'à maintenant, seuls le dibutyl carbitol ou DBC (procédé "Butex" anglais) et l'hexone (procédé "Redox" américain) sont utilisés industriellement en dehors du TBP. Notons qu'à la nouvelle usine de plutonium de La Hague, la fin du traitement s'effectuera à la trilaurylamine.

1.1.1. Choix d'un solvant.

Le choix d'un solvant est généralement guidé par les exigences suivantes [7] :

- 1) Sélectivité, c'est-à-dire fort coefficient de partage pour U, Pu, Th ou Pa suivant le traitement envisagé et faible coefficient de partage pour les produits de fission et les autres impuretés.
- 2) Faible solubilité dans l'eau et plus précisément dans la phase aqueuse avec laquelle il doit se trouver en contact.
- 3) Bonne stabilité chimique, vis à vis de l'acide nitrique surtout.
- 4) Stabilité adéquate aux radiations (ne pas donner de produits de dégradation trop gênants).
- 5) Basse tension de vapeur et haut point d'éclair (température minimum à laquelle il faut porter un produit pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une flamme - dépend de la méthode d'essai, en vase ouvert ou en vase fermé et de la norme utilisée).

- 6) Propriétés physiques (densité, viscosité et tension interfaciale avec la phase aqueuse) favorisant les deux opérations mécaniques de mélange et de décantation.
- 7) Facilité de purification pour recyclage.
- 8) Approvisionnement facile à un prix raisonnable.
- 9) Pouvoir corrosif très faible ou nul pour les matériaux usuels.
- 10) Faible toxicité.

1.1.2. Principaux solvants.

Les sels des métaux lourds, et tout spécialement les nitrates, sont extraits par de nombreux solvants organiques, très souvent oxygénés. On peut classer ces solvants en plusieurs familles chimiques.

- 1) Ethers diéthyl ether ou DEE ou éthyl éther ou éther ordinaire
cellosolve ou monobutyl éther de l'éthylène glycol
dibutylcarbitol ou DBC ou carbitol ou butex ou dibutyl éther du diéthylène glycol
pentaéther ou dibutyl éther du tétraéthylène glycol
trigly ou triglycol dichloré
diisopropyléther ou DIPE
dibutyléther ou DBE
- 2) Cétones hexone ou méthyl isobutyl cétone
thénol trifluoroacétone ou TTA
- 3) Alcool diisopropylcarbinol ou DIPIC

4) Esters (composés phosphorés) [8] [9]

phosphates neutres : phosphate tributylque ou TBP
tri-sec-butyl phosphate ou TsBP
tri-2-octyl phosphate ou TCP
ou tricapryl phosphate
phosphates acides : série des acides - PA
D2EHPA - M2EHPA - DDPA ou dowsol 12 ou dow -
HDPA - OPA
pyrophosphate acide: OPPA
phosphonates : DBBP - DHHP - D2A2BP - DBPP -
DsBPP

5) Oxydes de phosphines (composés phosphorés) :

TOPO - TBPO - T2EHPO

6) Amines : LA.1

trilaurylamine ou TLA ou tri dodécyl amine
trioctylamine ou TOA
triisooctylamine ou TiDA
diverses amines [8] [9]

Le tableau n° 1 groupe certaines propriétés des solvants

[7] [10]

Tableau n° 1 - PROPRIETES DES SOLVANTS

noms courants et abréviations	autres noms	formule	Poids molé- culai- re	point d'ébullition en °C		point d'éclair TCC*		densité		viscosité à 20°C centi- poises	solubilité dans l'eau en g/l	solubilité de l'eau dans le solvant en g/l	Prix en \$/lb en 1956
				sous 760 mm de Hg	sous pression réduite	° F	° C	20°C/20°C	20°C/4°C				
diéthyléther DEE	éthyl ether ether ordin.	$C_2H_5-O-C_2H_5$	74,1	34,6		- 40	- 40	0,7135	0,7122	0,22	69	13	0,17
hexone	méthyl iso- butyl cétone	$CH_3-CO-CH_2-CH \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$	100,2	115,9		60 (80 TCC)	16 (27 TCC)	0,8004	0,7990	0,546	20	22	0,14
TBP	tri-n butyl phosphate	$(C_4H_9)_3-PO_4$	266,3	289 décomp.	153 (11 mm)	295 CCC	146 CCC	0,973	0,971	3,32	0,39	64	0,50
dibutyl carbitol DBC	carbitol butex dibutyléther du diéthylène glycol	$C_4H_9-O-(CH_2-CH_2O)_2-C_4H_9$	218,1	254,6		260	127	0,8336	0,862	2,39	2,7	10,4	0,75
pentaéther du	dibutyléther tetraéthylène- glycol	$C_4H_9-O(CH_2-CH_2O)_4-C_4H_9$	306,4		192,4 (10 mm)	355 CCC	179 CCC	0,942	0,940	4,27	13	45	1,00
trigly	triglycol- dichloré	$Cl(CH_2-CH_2O)_2-C_2H_4-Cl$	167,2	241,3	72 (1 mm)	250 CCC	121 CCC	1,1974	1,1953	-	1,9	9,9	0,60
TTA	thénoyl trifluoro acétone	$\begin{matrix} HC-CH \\ \quad \\ HC-C-CO-CH_2-CO-CF_3 \\ \\ S \end{matrix}$	222,2		123 (20 mm)	---	---	1,402 (46°C/ 20°C)	1,388 (46°C/ 4°C)	solide point de fusion 43°C	9	forme mono-hy- drate	17,50 par petites quantités
DIPC	di isopropyl carbinol	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} CH-CHOH-CH \begin{matrix} \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}$	116,2	0		120	49	0,8288	0,8273	-	faible	-	0,75
OPA	mono-octyl et di octyl phosphoric acid	$H_2-C_8H_5-PO_4$ ----- $H-(C_8H_5)_2-PO_4$	210,2 322,4	170-175 décomp.		---	---	1,092 ----- -	1,090 ----- -	- ----- -	6,0 ----- 0,04	- ----- -	0,45
OPPA	di octyl py- rophosphoric acid	$H_2(C_8H_5)_2 P_2O_7$	402,4	151-153 décomp.		---	---	1,094	1,092	-	-	-	0,45
TLA [11]	trilauryla- mine - tri dodécylamine	$(C_{12}H_{25})_3 N$	522		224 (0,1 mm)	---	---	-	0,820 (25°C/ 4°C)	23.500 (25°C)	-	-	-

* TCC Tag Closed cup
TOC Tag Open Cup

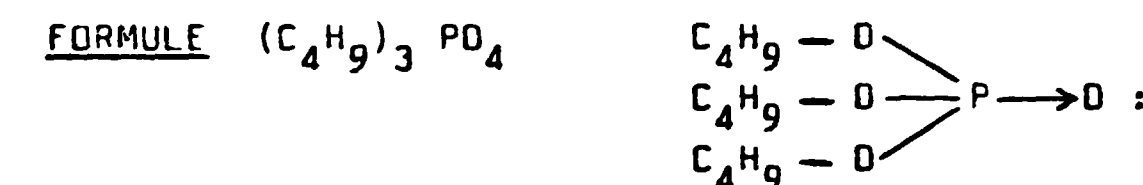
COC Cleveland open cup
CCC Cleveland closed cup

1.1.3. Le phosphate tributylque.

1.1.3.1. Principales caractéristiques du TBP [12]

Il n'est pas certain que tous les résultats suivants réfèrent à du TBP pur. Sauf spécifications contraires ou évidentes, les données se rapportent à 25°C. Il faut remarquer qu'un certain nombre d'auteurs, les pétroliers entre autres, indiquent souvent les normes à 20°C.

NOMS phosphate tributylque, phosphate de tributyle, tri-n-butyl orthophosphate, butyl phosphate, en abrégé TBP.



L'atome d'oxygène non combiné à un radical butyle peut être donneur d'une paire de Pauli et former ainsi des complexes avec d'autres molécules.

Lorsque l'oxygène de ce groupement phosphoryl $\rightarrow P \rightarrow O$ sera saturé, des molécules supplémentaires pourront se fixer sur les atomes d'oxygène des groupements esters $P - O - C$ (Tuck 1958) [101].

La formule moléculaire du TBP implique la possibilité d'un maximum de 4 positions de coordination (Shuler 1960) [103].

POIDS MOLECULAIRE 266,32

1.1.3.1.1. Propriétés organoleptiques.

Couleur incolore

Odeur douceâtre, rappelant légèrement le butanol.

1.1.3.1.2. Densité, propriétés molaires et coefficient de dilatation.

densité d_4^{25} sur produit anhydre

0,9727	Evans et autres 1930 [13]	
	valeur indiquée dans "The handbook of solvents" [2]	
	"Handbook of Chemistry and Physics" [4]	
0,9730	Burger et Slansky 1949 [14]	
0,9723	Codding et autres 1951 [15]	
0,9726	Estok et Wendlandt 1955 [16]	
0,97245	Davis 1962 [17]	
0,9723	X 1965 [18]	
0,9731	Fomin et Rudenko 1965 [121]	

densité d_4^{20} sur produit anhydre - voir 2.11

densité d_4^{25} sur produit saturé d'eau

0,9762	Burger 1950 [19]	
0,9756	Codding et autres 1951 [15]	
0,97518 ± 0,00022	Davis 1962 [17]	moyenne sur 25 essais
0,9760	Hardy, Mc Kay et autres 1964 [20]	moyenne sur 17 essais

Les 2 derniers résultats concordent à moins de 0,1 % près.

Variation de la densité du produit saturé d'eau en fonction de la température

Voir 1.1.3.1.7. tableau n° 4.

Volume molaire

calculé d'après la masse moléculaire et la densité sur produit anhydre

273,7 à 273,9 ml (dépend du chiffre exact choisi pour la densité)

Nous verrons ultérieurement (2.7) que le volume molaire partiel expérimental du TBP dans les mélanges diffère très peu de ce chiffre.

Molarité 3,651 à 3,654 moles/litre

Molalité 3,755 moles/kg

Coefficient de dilatation

Des déterminations des densités à 25°C $d_4^{25} = 0,9727$ et à 40°C $d_4^{40} = 0,9596$ Evans 1930 [13] a déduit le coefficient de dilatation cubique α au moyen de la formule (1)

$$\alpha = \frac{d_4^{25} - d_4^{40}}{40 d_4^{40} - 25 d_4^{25}} \quad (1)$$

$\alpha = 93,1 \times 10^{-5}$ pour 1°C entre 25°C et 40°C, valeur indiquée dans "Solvents" [1].

Vogel et Cowan en 1943 [21] ont étudié la variation de la densité en fonction de la température.

Tableau n° 2

VARIATION de la DENSITE du TBP en FONCTION de la TEMPERATURE

t°C	16,6	20	62,1	62,3	87,1	87,3	120,5	121,6
d_4^t	0,9794	0,9766	0,9533	0,9431	0,9226	0,9224	0,8941	0,8932

Dans l'intervalle de température compris entre 16,6°C et 121,6°C on obtient $\alpha = 93,3 \times 10^{-5}$ pour 1°C. L'accord entre les deux résultats est remarquable.

1.1.3.1.3. Points de fusion, d'ébullition, tension de vapeur et propriétés thermiques.

Point de fusion inférieur à -80°C "Solvents" 1950 [1]

Point d'ébullition sous pression atmosphérique (760 mm de Hg)
289°C avec décomposition Evans et autres 1930 [13]

Température d'ébullition sous pression réduite et tension de vapeur

150 mm Hg	(227°C	Evans et autres 1930 [13]
	(224°C	"Albright et Wilson" [22]
100 mm Hg	(211°C	Evans
	(210°C	"Albright"
50 mm Hg	(196°C	Evans
	(192°C	"Albright"
35 mm Hg	182°C	"Albright"
27 mm Hg	177-178°C	"The handbook of solvents" [2]
15 mm Hg	(173°C	Flanary 1955 [23]
	(162-166°C	"The handbook of solvents" [2]
	(160-162°C	Noller et Dutton 1933 [24]
	(160°C	valeur indiquée dans "Handbook of Chemistry and Physics" [4] Estok et Wendlandt 1955 [15]
11 mm Hg	("Process Chemistry" [8]	
	("Reactor Handbook" [9]	

10 mm Hg	(150°C	Evans, calculé d'après la formule (2) de la tension de vapeur
	(150°C	"Albright"
	(140°C	Lane 1957 [25]

8 mm Hg	(145-150°C	Warf 1947 [6]
	(145°C	"Reactor Science and technology" [26]

6 mm Hg	138,5°C	Vogel 1943 [21]
---------	---------	-----------------

2-3 mm Hg	118°C	Baldwin et autres 1935 [27]
-----------	-------	-----------------------------

1 mm Hg	121°C	Flanary 1955 [23]
---------	-------	-------------------

0,2 mm Hg	75°C	Burger 1955 [28]
-----------	------	------------------

La tension de vapeur à température ordinaire :

6,7 μ Hg	25°C	d'après la formule (2) d'Evans chiffre repris par Burger et Forsmann 1951 [29]
--------------	------	--

0,8 μ Hg		Faure et Davis 1961 [30]
--------------	--	--------------------------

4 μ Hg		Van Aartsen et Korvezee 1964 [31]
------------	--	-----------------------------------

L'ensemble de tous les points expérimentaux permet de tracer la figure n° 1 [32].

De ses points expérimentaux, Evans [13] a établi la formule suivante, valable entre 10 mm et 760 mm Hg

$$8,5861 - \log_{10} p = \frac{3206,5}{t + 273} \text{ ou } \log_{10} p = 8,5861 - \frac{3206,5}{T} \quad (2)$$

p pression de vapeur en mm de Hg

t température en degrés C

T température absolue en degrés K

Tension de vapeur du TBP et de l'eau

D'après Burger et Forsmann [29] le rapport de la tension de vapeur du TBP à l'eau serait de $1,3 \times 10^{-3}$ à 100-130°C.

Faure et Davis [30] indiquent comme tension de vapeur du TBP et de l'eau à 26°C, 0,51 μ Hg et 24,85 mm Hg, ce qui donne comme rapport des tensions de vapeur à 26°C $2,05 \times 10^{-3}$

Densité de la vapeur

8,96 "The handbook of solvents" [2]

Chaleur latente de vaporisation à 289°C

14.680 calories/mole.°C = 55,1 calories/g.°C

Evans 1930 [13]
"The handbook of solvents" [2]

Chaleur spécifique

109 calories/mole.°C = 0,41 calories/g.°C

Dreeben 1952 [33]

Point d'éclair

320°F = 160°C procédé non indiqué 1950 "Solvents" [1]
145°C Tag Closed Cup TCC 1953 "Reactor Science and Technology" [26]
294°F = 144,5°C Cleveland Open Cup COC 1955 "Flanary" [23]
195°F = 146,1°C Cleveland Open Cup COC 1953 "The handbook of solvents" [2]
1958 "Process Chemistry" [10]
1961 "Reactor handbook" [7]

1.1.3.1.4. Viscosité, tension superficielle et tension interfaciale.

Viscosité absolue sur produit anhydre

3,32 centipoises Burger et Slansky 1949 [14]
3,41 centipoises Flanary 1955 [23]
3,209 centipoises Tuck 1961 [34]

Variation de la viscosité en fonction de la température

"Albright" [22]

20°C 3,19 centipoises
30°C 2,60 "
40°C 2,15 "

A rapprocher le chiffre suivant à 20°C :

(3,70 Durandet 1958 [35]
) 3,76

Viscosité absolue sur produit saturé d'eau

3,99 centipoises Burger 1950 [19]
3,56 " Healy et Brown 1956 [36]
Hardy, Mc Kay et autres 1964 [20]
3,83 " Tuck 1961 [34]

Viscosité cinématique

C'est le quotient de la viscosité absolue ou dynamique par la densité. Elle s'exprime en centistokes.

Tension superficielle

26,7 dynes/cm Bulmer et autres 1954 [37]

Variation de la tension superficielle en fonction de la température [21]

16,6°C	28,15 dynes/cm
62,1	24,99
87,3	22,38
121,6	20,07

A rapprocher les chiffres suivants à 20°C

27,8	"Albright" [22]
32,9	Durand et 1958 [35]

Tension superficielle de l'eau saturée de TBP

à 20°C 42,1 dynes/cm Durand et 1958

Tension superficielle du TBP saturé d'eau

à 20°C 35,6 dynes/cm Durand et 1958

Tension interfaciale avec l'eau

7,4 dynes/cm Bushey 1953 [38]

A rapprocher le chiffre suivant à 20°C

7,25 dynes/cm Durand et 1958

Tension interfaciale avec HNO₃ 5 M

8,7 dynes/cm Bushey 1953 [38]

1.1.3.1.5. Propriétés optiques.

Indice de refraction sur produit anhydre n_D²⁵

1,4224	Evans et autres 1930 [13]
	valeur indiquée dans "Handbook of Chemistry and physics" [4]
1,42256	Burger et Forsmann 1951 [29]
1,4223	Estok et Wendlandt 1955 [16]
1,4220	Baldwin et autres 1959 [27]

Indice de refraction sur produit saturé d'eau

1,41727 Burger et Forsmann 1951 [29]

1.1.3.1.6. Propriétés électriques et magnétiques.

Constante diélectrique ϵ^{25}

7,79	Cutcliffe et Matterson [39]
8,05	Estok et Wendlandt 1955 [16]
7,6	Charlot et Trémillon 1963 [40]

Conductivité k²⁵

$6 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ Jezowska et autres 1961 [41]

Moment dipolaire

3,05 Unités Debye	Arbuzov 1950 [42]
3,10	Cutcliffe et Matterson [39]
3,07	Estok et Wendlandt 1955 [16]

1.1.3.1.7. Solubilités.

Solubilité du TBP dans l'eau

0,6 vol % = 6 g/l Ce chiffre, donné dans la littérature industrielle [1] [2] [5] et repris par Flanary 1955 [23] est considérablement trop élevé.

environ 0,2 g/l	Burger et Slansky 1949 [14]
0,39 g/l	Burger et Forsmann 1951 [29]
0,44 g/l	Johnson et Dillon 1953 [43]
0,420 16°C	) Kennedy, Grimley 1953
0,410 17°C	([44]
0,397 19°C	)
0,380 22°C	(Alcock, Mc Kay et
0,36 25°C valeur extrapolée	) autres 1956 [45]

0,422 Higgins et autres 1959 [46] qui étudient la solubilité en fonction de la température - voir tableau n° 3.

Tableau n° 3
SOLUBILITE du TBP dans l'EAU en FONCTION de la TEMPERATURE

t°C	3,4	4,0	5,0	13,0	25,0	50,0
TBP g/l	1,075	1,012	0,957	0,640	0,422	0,285

Solubilité de l'eau dans le TBP.

2,6 vol % = 26 g/l "Solvents" 1950 [1] chiffre nettement trop faible.

7 vol % = 70 g/l Lee Moore 1951 [47]
"The handbook of solvents" 1953 [2]
Flanary 1955 [23]

environ 64 g/l Burger et Slansky 1949 [14]
63,7 g/l Burger et Forsmann 1951 [29]
67,5 g/l Coddington et autres 1951 [15]
57,96 à 20°C)
61,74 à 20°C) Alcock, Mc Kay et autres 1956 [45]

61,74 Healy et Brown 1956 [36]
63,90 Olander et autres 1961 [48]
64,372 Davis 1962 [17] moyenne sur 25 essais
3,57 ± 0,075 M
64,62 Hardy, Mc Kay et autres 1964 [20] moyenne
sur 17 essais 3,59 ± 0,03 M

Ces deux derniers résultats concordent à moins de 0,4 % près.
Hardy, Mc Kay et autres [20] ont étudié la solubilité en fonction de la température.

Tableau n° 4
SOLUBILITE de l'EAU dans le TBP en FONCTION de la TEMPERATURE

t°C	0	25	40	50	55	60
eau g/l	70,56	64,62	60,12	58,11	-	55,26
rapport molaire eau/TBP	1,13	1,05	0,984	0,959	-	0,914
densité	0,9982	0,9760	0,9640	-	0,9540	-

On en déduit l'équation (3) donnant la densité du TBP saturé d'eau en fonction de la température t en degrés C, entre 0 et 55°C.

$$d_t = 0,9982 (1 - 9,6 \times 10^{-4} t + 2,8 \times 10^{-6} t^2) \quad (3)$$

Solubilité du TBP dans l'acide nitrique.

D'après Burger et Forsmann 1951 [29], la solubilité du TBP dans l'acide nitrique varie de 0,39 g/l dans l'eau pure à 1,56 g/l dans l'acide nitrique 15,6 N en passant par un minimum de 0,14 g/l aux environs de 8 N.

Le tableau n° 5 et la figure n° 2 groupent les résultats ainsi que ceux de Kennedy et Grimley 1953 [44], repris par Alcock Kennedy et autres 1956 [45].

Tableau n° 5
SOLUBILITE du TBP dans l'ACIDE NITRIQUE

HNO ₃ N	TBP g/l	
	réf <u>[29]</u> 25°C	réf <u>[44]</u> 22°C
0,00	0,39	0,38
0,05		0,38
0,125		0,43
0,166		0,42
0,25		0,41
0,50		0,40
0,79	0,36	
1,00		0,38
1,50		0,35
1,97	0,31	
2,15		0,31
3,16		0,24
4,01	0,24	
5,26		0,18
6,41	0,16	
7,00		0,12
8,50		0,12
9,61	0,17	
9,92		0,13
11,0		0,15
12,0	0,29	
13,1		0,29
13,8	0,61	
15,6	1,56	
15,9		1,10

Miscibilité à d'autres solvants.

Le TBP est miscible en toutes proportions avec beaucoup de solvants organiques comprenant alcool, éther, acétone, benzène, tétrachlorure de carbone, etc... Le TBP est d'ailleurs utilisé mélangé avec un diluant.

Coefficient d'auto-diffusion du TBP

$2,29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ Johnson et Dillon 1953 [43]

1.1.3.2. Stabilité thermique du TBP [49]

Le TBP et les autres phosphates d'esters sont stables, mais une lente dégradation se produit aux températures supérieures à 100°C, mise en évidence par l'odeur et la coloration. Pour le TBP cette décomposition commence dès 150°C.

On a trouvé [28] que le TBP distillé à 75°C sous 0,2 mmHg possède une transmission dans l'ultraviolet supérieure à celui distillé à 110°C.

1.1.3.3. Stabilité chimique du TBP [7] [28] [49]

Le TBP est très stable vis à vis de l'oxydation. Aucune réaction certaine n'a été rapportée à 70°C et au-dessus.

Le TBP est stable avec l'acide nitrique et les nitrates jusqu'à 100°C. Ensuite il se forme des composés nitrés qui, à partir de 135°C, peuvent causer des réactions explosives, dues probablement à la nitration des radicaux butyles. Colvin, Nichols et Sidall [50] rapportent l'accident survenu le 13 janvier 1953 à l'évaporateur TNX à Savannah River. Par la suite, Star Nichols a approfondi la réaction [51].

Le bichromate ne réagit pas à température ordinaire.

Le permanganate réagit extrêmement lentement.

Des lavages au bichromate peuvent d'ailleurs être utilisés pour enlever les alcools et les autres substances facilement oxydables.

La stabilité vis à vis du cérium et son extraction à partir des solutions nitriques a fait l'objet des travaux de Warf [6].

1.1.3.4. Préparation et fabrication du TBP

Burger [49] passe en revue les différentes méthodes de préparation du TBP et des autres phosphates.

1) Méthode à l'oxychlorure de phosphore et à l'alcool.

Cette méthode de préparation des esters utilise l'oxychlorure de phosphore et l'alcool correspondant, avec une base telle que la pyridine pour enlever l'acide chlorhydrique formé :



Cette méthode est employée à la fois au laboratoire [45] et à l'échelle industrielle et donne d'excellents rendements. C'est probablement la méthode couramment utilisée dans l'industrie pour la fabrication du TBP.

Une modification employée par Murakami emploie le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc ou le chlorure de magnésium comme catalyseur et un gaz inerte pour enlever l'acide chlorhydrique.

2) Méthode à l'anhydride phosphorique et à l'alcool.

C'est probablement la méthode la moins chère de fabriquer des orthophosphates d'alcoyl par combinaison directe ^{d'alcool} et d'anhydride phosphorique ou d'acide phosphorique sirupeux



Le rendement est bon en monoesters et en diesters. Les essais pour augmenter le rendement en triester par élévation de température ont abouti à la dégradation du produit.

3) Méthode au phosphate d'argent et à l'halogénure d'alcoyl.

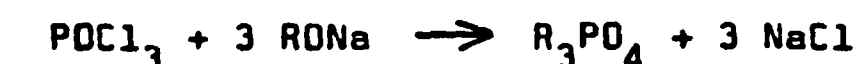
C'est une excellente méthode de laboratoire. On emploie un excès d'halogénure.



On obtient un mélange d'esters.

4) Méthode à l'oxychlorure de phosphore et à l'alcoolate.

Ce procédé est similaire à la première méthode en remplaçant l'alcool par l'alcoolate, ce qui évite les problèmes causés par l'acide chlorhydrique



C'est la méthode utilisée par Evans [13]. Il effectuait la réaction en milieu éther anhydre en refroidissant. Le produit était purifié par plusieurs distillations. On peut remplacer l'alcoolate de sodium par un alcoolate d'aluminium.

5) Méthode par échange de radicaux alcoyl entre ester et alcool.

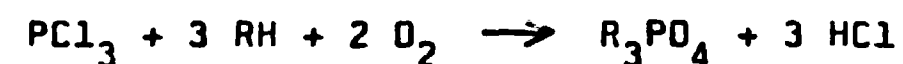
Le procédé peut être utilisé pour la préparation d'esters phosphoriques spécifiques



La réaction est favorisée si R' est beaucoup plus grand que R.

6) Méthode au trichlorure de phosphore et à l'hydrocarbure.

C'est une méthode de formation directe à partir du trichlorure de phosphore et d'un hydrocarbure en présence d'oxygène



Il en résulte des produits variés dépendant de la concentration et de la température. Le rendement est faible en phosphate de trialkoyl. On peut utiliser différents agents oxydants.

7) Méthode par décomposition thermique des phosphates acides.

C'est la méthode pour la préparation des esters de bas poids moléculaire



1.1.3.5. Impuretés du TBP

Le TBP commercial contient 2 sortes d'impuretés :

- résidus de fabrication (butanol)
- produits de dégradation formés par radiolyse et hydrolyse (acide dibutylphosphorique HDBP et acide monobutylphosphorique H₂MBP).

Burger a dressé un tableau des impuretés du TBP avec leurs principales caractéristiques physiques [28].

Tableau n° 6

IMPURETES DU TBP

Composé	Formule	Poids moléculaire	Densité	Point d'ébullition °C
n-butanol	Bu OH	74,12	0,810 (20°C)	117
n-butanal	C ₃ H ₇ -CHO	72,10	0,817 (20°C)	76
éther dibutyl-lique	Bu ₂ O	130,23	0,767 (20°C)	142
nitrate de butyle	Bu NO ₃	119,12	1,048 (0°C)	136
nitrite de butyle	Bu NO ₂	103,12	0,9114 (0°C)	75-79
acide dibutylphosphorique	Bu ₂ H PO ₄	210,215	1,065 (25°C)	175
acide monobutylphosphorique	BuH ₂ PO ₄	154,11	1,220 (25°C)	105-110 décomposition
pyrophosphate de tétrabutyle	Bu ₄ P ₂ O ₇	402,4	1,050 (25°C)	143-146 0,01 mmHg
pyrophosphate de dibutyle	Bu ₂ H ₂ P ₂ O ₇	290,2	1,228 (25°C)	165-169 décomposition

1.1.3.6. Purification du TBP [28]

Le TBP commercial a une acidité d'environ 0,1 N [25]

1) Lavage.

Le butanol et le H₂MBP sont solubles dans l'eau et peuvent donc être éliminés par lavage.

La solubilité du HDBP dépend de la forme ionisée sous laquelle il se trouve mais son sel de sodium est soluble. On procède à un lavage à la soude ou au carbonate de sodium, qui sont beaucoup plus efficaces, jusqu'à élimination de l'acidité. Puis on lave à l'eau légèrement nitrique et on sèche.

2) Distillation.

On pourrait penser que ce serait un moyen efficace de séparer le TBP de ses impuretés vu leurs températures d'ébullition très différentes et très inférieures. Or dès 150°C la dégradation du TBP devient appréciable. Il est donc nécessaire de travailler à une pression de Hg de 10 mm ou moins.

Les impuretés acides accélérant la décomposition, on procède à un lavage préliminaire au carbonate.

3) Distillation sur alcali solide.

On peut aussi distiller sur alcali solide (Plueddeman 1950 [52]) un TBP déjà lavé au carbonate et à l'eau. Mais le TBP purifié par ce procédé convient moins bien aux extractions que le TBP commercial lavé à l'eau et au carbonate [25]. Il donne lieu à la "turbulence interfaciale" à la différence du TBP purifié par entraînement à la vapeur.

4) Entraînement à la vapeur.

Les avantages des deux procédés ci-dessus peuvent être combinés dans un procédé d'entraînement à la vapeur [53].

- à 100 ml de TBP impur, on ajoute 500 ml de soude 0,4 %
- on met à reflux

- on distille sous pression atmosphérique jusqu'à ce qu'on ait recueilli 200 ml de distillat.

Les impuretés volatiles (comme le butanol) sont entraînées à la vapeur, les impuretés acides (HDBP, H₂MBP) forment des sels solubles dans l'eau, et les pyrophosphates sont hydrolysés en acides qui passent en phase aqueuse.

- le TBP restant dans la ballon de distillation est lavé au moins 6 fois avec son volume d'eau.

- le TBP peut être séché sur sulfate de magnésie ou par chauffage sous vide.

5) Passage sur colonne.

On peut employer des corps tels que résines anioniques ou hydroxyde de calcium.

1.2. DILUANTS

Deux propriétés du TBP gênent son emploi comme solvant et ne permettent pas de l'utiliser pur. Ce sont sa densité 0,972, très voisine de celle de l'eau, et sa viscosité 3,3 centipoises. Pour y remédier, on le dilue habituellement dans un carbure paraffinique de faible viscosité et de faible densité, répondant aux mêmes critères que ceux définis pour le solvant en 1.1.1., propriétés extractives en moins. On utilise soit une coupe pétrolière bouillant dans le domaine du kérosène, soit un produit de synthèse comme le "dodécane" en France.

Il y a lieu de remarquer que le tétrachlorure de carbone a aussi été utilisé comme diluant à cause de son ininflammabilité et de sa haute densité (1,58) dans le cas où il est souhaitable d'opérer en phase organique comme phase lourde. Mais la radiolyse produit des ions Cl^- provoquant la corrosion des aciers inoxydables.

1.2.1. Choix d'un diluant.

Suivant Aiken [54]

- 1) Miscibilité avec le TBP
- 2) Stabilité en milieu acide nitrique
- 3) Faible viscosité
- 4) Point d'éclair élevé
- 5) Insolubilité dans l'eau

- 6) Facile à obtenir et peu coûteux
- 7) Séparation aisée par distillation du mélange TBP-diluant
- 8) Non corrosif
- 9) Miscibilité avec le complexe $2 \text{ TBP} \cdot (\text{UO}_2\text{NC}_3)_2$

1.2.2. Principaux diluants.

Le tableau n° 7 groupe certaines propriétés des diluants [7] [19]. Mais il ne faut pas oublier que ce sont des produits commerciaux, dont les propriétés sont sujettes à de légères variations.

A l'exception des composés bien définis (tétrachlorure de carbone et n-dodécane) et des solvesso (hydrocarbures à plus de 90 % d'aromatiques), on remarque que les propriétés sont comprises entre les limites suivantes :

- densités à 25°C 0,74 à 0,80
- indices de réfraction à 25°C 1,42 à 1,44, ce qui empêche de les distinguer par ce moyen du TBP (1,422)
- viscosités à 25°C 0,89 à 2,29 centipoises
- intervalles de distillation

point initial	160°C à 214°C
point final	193°C à 269°C
- points d'éclair 39°C à 89°C

Burger [19] conseille de s'en tenir comme limite inférieure à 130°F, soit 54°C, ce qui éliminerait déjà un certain nombre de diluants.

- le pourcentage d'aromatiques est très souvent inférieur à 2 %, le plus haut pourcentage étant 11 %.

Tableau n° 7 - PROPRIETES DES DILUANTS

noms commerciaux	densité à 25°C	indice de ré- fraction 25 n _D	visco- sité à 25°C centi- poises	intervalle de fractionnement et (point 50 %) °C	point d'éclair TCC		% aromati- ques
					°F	°C	
Union Insecticide base	0,8037	1,4444	1,61	175-269 (229)	133	56	0,9
Standard Oil special grade "B"	0,7918	1,4382	1,45	179-263 (217)	145	63	0,2
Standard oil "C"	0,7933	1,4386	1,49	181-263 (220)	143	62	1,4
Déobase	0,7804	1,4344	1,73	189-269 (225)	162	72	<1,0
Shell deodorized spray Base	0,8038	1,4435	1,90	193-260 (232)	150	66	<1,0
Shell E 2342	0,801	-	1,68	-	166	74	0,1
Shell Stoddard Solvent	0,7765	1,4295	0,92	160-193 (168)	102	39	1,8
Amsco 149-92 Br	0,7741	1,4339	1,17	172-242 (200)	119	48	7,0
Amsco 125-90 W	0,7570	1,4226	1,41	186-199 (190)	133	56	<1,0
Amsco 123-15 N	0,7879	-	1,14	187-204 (191)	143	62	11
Super sol	0,7543	1,4217	0,96	162-198 (185)	127	53	1,9
Soltrol 170 { a	0,7728	1,4315	-	208-239 (225)	192	89	0
	0,7764	1,4289	2,29	214-235 (225)	183	84	-
Gulf BT "Varsol"	0,7606	1,4271	0,89	165-198 (177)	111	44	9,1
Ultrasène	0,776	-	1,57	200-250	164	73	-
			-		196(c)	91(c)	
			1,52(d)		-	75(d)	

Tableau n° 7 (suite)

noms commerciaux	densité à t°C	indice de réfraction	visco- sité à 25°C centi- poises	intervalle de fractionnement et (point 50%) °C	point d'éclair TCC		% aro- mati- ques	réfé- rences
					°F	°C		
Odourless kerosène	0,784 ?	-		195-262		77°5		<u>55</u>
Shellsol I	0,763 ?	-		185-210		60,5-62		<u>55</u>
Dodécane	0,762 ?	-		160-220		67,5		<u>55</u>
Adakane 12	0,747 ?	-	1,27	-		80		<u>56</u>
Mepasin	0,7457(20°C)	-	-	-		63	0,1	<u>51</u>
Solvesso 100	0,872 (15°C)	1,4980(20°C)	0,81	158-171 (163)	106	41	99	<u>58</u>
Solvesso 150	0,892 (15°C)	1,5100(20°C)	1,17	187-212 (193)	160	71	95	<u>58</u>
n-dodécane	0,746 (25°C)	1,419 (25°C)	1,40	216	165	74	0	<u>77/197</u>
	0,766 ?	-	-	214		73		<u>55</u>
	0,744	-	1,18	-		78		<u>56</u>
	0,7487(20°C)	1,4216(20°C)		216,3				<u>4</u>
tétrachlorure de carbone	1,5844	1,4603(20°C)	0,914					<u>19/</u>
	1,5942(20°C)	1,4664(20°C)		76,75				<u>4</u>

- a) Indications du fournisseur
b) Détermination à Hanford
c) après lavage à l'eau
d) d'après référence 56

1.2.3. Stabilité des diluants [7].

L'inertie chimique est d'un intérêt primordial dans le choix d'un diluant.

Les hydrocarbures paraffiniques utilisés ne réagissent pas avec les réactifs employés dans les procédés de traitement, mais des traces de composés aromatiques, naphthéniques ou cycloparaffiniques et des oléfines peuvent réagir pour donner des produits nitrés.

La nitration du diluant se produit quand on le met en contact avec de l'acide nitrique à température élevée. La présence d'acide nitreux est nécessaire [59] [60] [61]. La couleur ambrée des solvants est partiellement due à la nitration du diluant [62]. En général, les diluants naphthéniques sont plus sensibles à la nitration que les diluants paraffiniques [63]. La nitration des diluants produit des nitrites et des nitrates d'alcoyls, des composés aliphatiques nitrés et nitrosés et des acides carboxyliques [62]. La présence de ces produits de dégradation dans le solvant augmente l'extraction des produits de fission et affecte donc le facteur de décontamination [64].

L'iode réagit avec les impuretés non saturées du diluant en présence d'acide nitrique, pour donner un composé chimique qui ne peut être enlevé par un lavage alcalin [65]. Si le combustible est peu refroidi, l'iode peut s'accumuler et compter pour une part importante dans l'activité du solvant.

L'irradiation produit une décomposition ou une polymérisation du diluant. Une exposition à une dose élevée de 30 à 40 wh/l produit de l'hydrogène et du méthane [66].

Field et Jenkins [55] ont étudié plus spécialement la dégradation des diluants suivants : Odourless kérosène, n-dodécane, Shellsol T, dodécane (hydrogenated propylene tetramer) et mepasin (fraction hydrogénée à haut point d'ébullition de la synthèse Fischer-Tropsch).

Dennis et autres [67] passent en revue une quarantaine de diluants.

1.2.4. Lavera et dodécane.

On a utilisé en France trois diluants. Tout d'abord le "lavéra" [68] à l'usine-pilote de Fontenay-aux-Roses, puis le dodécane normal et enfin le "dodécane" commercial [69] à cette même usine pilote et à Marcoule.

Le "lavéra" [35] [70] est un produit obtenu par cristallisation extractive à l'urée d'une coupe pétrolière. Il est donc essentiellement constitué d'hydrocarbures paraffiniques normaux. Ses caractéristiques classiques sont :

intervalle de distillation	170°C - 240°C
densité	$d_{40}^{20} = 0,7470$
indice de réfraction	$n_D^{20} = 1,4210$
viscosité absolue	1,3-1,4 centipoise à 20°C
tension superficielle	31,5 dynes/cm
point d'éclair	compris entre 56°C et 72°C

En fait une courbe de distillation montre qu'il s'agit d'une coupe plus large 115°C-250°C contenant principalement et en proportions égales (25 % en vol. environ) du undécane normal et du dodécane normal. La présence d'éléments légers,

Deuxième partie

SYSTEMES TBP - DILUANTS NON CHARGES

2-1 - Dilutions utilisées.

On utilise très souvent le TBP dilué à 40 % en volume ou même mieux à 30 %. Dans le traitement des combustibles enrichis, on descend jusqu'à 3,25 % pour la criticité.

L'intérêt de ramener le pourcentage de 40 à 30 réside dans une meilleure séparation des phases par suite de la variation de la densité et de la viscosité de la phase solvant. Cette solution préconisée dès 1958 [69] a effectivement été réalisée à Marcoule en 1961 [75]. Une étude expérimentale [70] a d'ailleurs montré que cette concentration est très voisine de celle donnant le maximum de capacité en colonne pulsée (20 à 30 %).

2-2 - Densité à 20°C des mélanges anhydres.

La connaissance de la densité des mélanges anhydres TBP-dodécane, à la température ambiante, permettant de déterminer rapidement l'ordre de grandeur de la teneur en TBP, nous avons tracé la courbe n° 6 donnant la densité en fonction de la fraction volumique Φ en TBP [18]/[72]/[73]/[74]. Le tableau n° 9 groupe les résultats. Nous avons choisi la température de 20°C parce que c'est la plus courante dans les laboratoires et les ateliers (alors que la plupart des résultats actuels de la littérature sont donnés à 25°C).

D'après Burger 1950 [19], la densité, à la température ambiante d'un mélange quelconque anhydre TBP-diluant peut être calculée à partir des densités des constituants par l'équation suivante:

Tableau n° 9 - DENSITE A 20°C DES MELANGES ANHYDRES TBP-DODECANE

- fraction volumique du TBP dans le mélange	Réf $\overline{72}$	1 ^o série		Réf. $\overline{73}$ 2 ^o série		Réf $\overline{74}$		Réf $\overline{78}$
	d_4^{20} expéri-mental	d_4^{20} expéri-mental	Δ	d_4^{20} expéri-mental	Δ	teneur vraie (dila-tation)	d_4^{20} expéri-mental	d_4^{20} expéri-mental
0	0,7616	0,7618		0,7605		0	0,7622	0,7619
5	0,7833	0,7826	0,10	0,7810	0,16	9,96	0,7812	0,7724
10								0,7840
15	0,8054	0,8038	0,14	0,8022	0,22	19,93	0,8017	0,8030
20							0,8114	0,8137
25	0,8314	0,8247	0,22	0,8239	0,21	29,90	0,8223	0,8260
30							0,8288	0,8260
33								
35	0,8484	0,8460	0,25	0,8449	0,29	39,84	0,8442	0,8353
40		0,8673	0,27	0,8673	0,21	49,86	0,8654	0,8469
50	0,8919	0,8895	0,19	0,8895	0,15	59,94	0,8878	0,8686
60		0,9110	0,20	0,9109	0,18	69,88	0,9103	
70		0,9333	0,11	0,9331	0,12	79,92	0,9328	
80		0,9554	0,06	0,9553	0,07	89,93	0,9553	
90						100	0,9780	
100	0,9760	0,9775		0,9777				0,9765

$$\Delta = \frac{d \text{ calculée} - d \text{ expérimental}}{d \text{ calculée}}$$

d calculée = densité calculée à partir de l'équation (5)

$$\text{à } t^{\circ}\text{C} \quad d_{\text{mélange}} = \Phi_{\text{TBP}} \cdot d_{\text{TBP}} + \Phi_{\text{diluant}} \cdot d_{\text{diluant}} \quad (4)$$

où d représente les densités et Φ les fractions volumiques.
En transformant l'équation précédente, puisque

$$\Phi_{\text{TBP}} + \Phi_{\text{diluant}} = 100 \%$$

$$d = d_{\text{dil}} + \Phi_{\text{TBP}} (d_{\text{TBP}} - d_{\text{dil}}) \quad (5)$$

La densité du mélange est une fonction linéaire de la frac-tion volumique du TBP. En appliquant l'équation (5) aux mé-langes TBP dodécane à 20°C, on trouve :

$$\begin{aligned} \text{Réf } \overline{72} \quad d &= 0,7616 + 0,2144 \Phi \\ \text{réf } \overline{73} \quad \left\{ \begin{array}{l} d = 0,7618 + 0,2157 \Phi \quad 1^{\circ} \text{ série} \\ d = 0,7605 + 0,2172 \Phi \quad 2^{\circ} \text{ série} \end{array} \right. \\ \text{réf } \overline{74} \quad d &= 0,7622 + 0,2158 \Phi \\ \text{réf } \overline{78} \quad d &= 0,7619 + 0,2148 \Phi \end{aligned}$$

Sauf pour la série réf $\overline{72}$, les chiffres expérimentaux dif-fèrent toujours par défaut des chiffres calculés. Ceci est général. Le mélange se fait avec variation de volume. Il y a dilatation. Nous avons calculé le % de différence

$$\Delta = \frac{d_{\text{calculée}} - d_{\text{expérimentale}}}{d_{\text{calculée}}}$$

et l'avons reporté dans le tableau n° 9.

Burger 1950 $\overline{19}$ considère que l'équation (5) est vraie à moins de 0,2 %. Coddington et autres 1951 $\overline{15}$ considèrent qu'en-tre 15 % et 45 % l'équation correcte est

$$d = (d_{\text{dil}} - 0,002) + \Phi_{\text{TBP}} [d_{\text{TBP}} - (d_{\text{dil}} - 0,002)]$$

Ces chiffres recoupent bien les nôtres.

En conclusion, les solutions de TBP et de diluants sont pratiquement idéales par rapport à l'additivité des densités. Une variation de 1 % de la quantité d'un des constituants entraîne une variation moyenne de la densité du mélange de 0,002.

2-3 - Solubilité des mélanges TBP-diluants dans l'eau.

Comme la solubilité du TBP lui-même dans l'eau, la solubilité des mélanges TBP-diluants est très faible. Cette solubilité est étudiée en utilisant du TBP marqué au ³²P émetteur. Les différences de chiffres entre les auteurs proviennent, entre autres choses, des différentes techniques de séparation des phases utilisées.

Burger et Forsmann 1951 [29] étudient le système TBP-Amsco 125-90 w à 25°C. Johnson et Dillon 1953 [43] passent en revue à 25°C les mélanges avec les diluants suivants : mineral-oil, amsco, n-dodécane, hexane, cyclohexane, benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, pentachloroéthane, bromure de n-octyl. Leurs résultats sont reproduits sur la figure n° 7.

Kennedy et Grimley 1953 [44] considèrent à température ambiante les diluants suivants : kérosène, toluène, heptane, cyclohexane, benzène. Leurs chiffres sont repris par Alcock, Kennedy et autres 1956 [45].

Nous nous limiterons aux diluants bouillants dans le domaine du kérosène ou du dodécane. Le tableau n° 10 et la figure n° 8 regroupent les résultats des auteurs précédents. On voit que pour un TBP 30 %, la solubilité est environ 0,3 g/l.

Tableau n° 10 - SOLUBILITE DES MELANGES TBP-DILUANTS DANS L'EAU

fraction volumique du TBP dans le mélange	[29]/[49] Amsco 125-90 w 25°C	[43] Amsco 25°C	[43] n-dodé- cane 25°C	[44]/[45] kéroxène (a) 16°C	
0,0215				0,000 84	
0,042				0,001 68	
0,084				0,003 37	
0,168				0,006 74	
0,337				0,013 5	
0,672				0,026 9	
1,344				0,047 1	
2,69				0,083 2	
5		0,10			
5,37				0,147	
6			0,111	0,130	
8,3	0,17				
10		0,17			
10,75				0,220	
12			0,179	0,197	
16,1				0,265	
16,6	0,24				
20		0,23			
21,5				0,283	
25		0,25	0,242	0,244	
30	0,28				
32,3				0,324	
33,3	0,29	0,29			
43				0,353	
50			0,285	0,277	
53,8				0,378	
59,1				0,384	
71			0,328	0,341	
71,9				0,388	
75	0,33				
78,3				0,388	
100	0,39		0,44	0,44	0,420

(a) kérosène bouillant dans l'intervalle 197°C-265°C

La solubilité dans l'eau augmenterait avec le poids moléculaire des hydrocarbures paraffiniques [43]. D'autre part, la très faible solubilité du TBP dans l'eau dans les mélanges avec chloroforme et pentachloroéthane confirmerait la formation d'une liaison hydrogène entre le TBP et ces diluants.

2-4 - Point d'éclair.

D'après Burger [19], le point d'éclair croît linéairement avec la concentration en TBP. En partant de l'équation de Clapeyron et en supposant les solutions idéales, on peut estimer le point d'éclair par l'équation suivante :

$$\Delta T = T_{\text{mél}} - T_0 = - \frac{T_0^2}{2300} \log_{10} N \quad (6)$$

T_0 point d'éclair du diluant en degrés absolus K
 $T_{\text{mél}}$ " " mélange " " "
 N fraction molaire du diluant dans le mélange.

Application au mélange TBP 30 % - dodécane

Point d'éclair du dodécane [70] 64°C vase ouvert
 [55] 67°5 vase fermé

Fraction molaire du dodécane dans le mélange (voir 2.11.3) 0,74

$T = + 6,5^\circ\text{C}$. Le point d'éclair du TBP 30 % - dodécane serait supérieur de 6,5°C à celui du dodécane pur.

2-5 - Viscosité [19] [42]

La viscosité η d'une solution idéale peut être calculée à partir des viscosités des constituants par l'équation suivante :

$$\log \eta_{\text{mélange}} = N_{\text{TBP}} \cdot \log \eta_{\text{TBP}} + N_{\text{dil}} \cdot \log \eta_{\text{dil}} \quad (7)$$

N représentant les fractions molaires du TBP et du diluant dans le mélange.

Le poids moléculaire du diluant n'étant pas en général connu exactement, on peut utiliser la fraction volumique Φ à la place de la fraction molaire N

$$\log \eta_{\text{mélange}} = \Phi_{\text{TBP}} \cdot \log \eta_{\text{TBP}} + \Phi_{\text{dil}} \cdot \log \eta_{\text{dil}} \quad (8)$$

Les viscosités expérimentales sont inférieures de plusieurs % à celles calculées à partir de l'une ou l'autre équation. L'erreur peut atteindre 20 % [43]. Ceci tient à deux raisons principales : la non idéalité des solutions (du moins quant à l'additivité des viscosités) et la non proportionnalité de Φ et de N . On utilisera donc des formules empiriques.

Johnson et Dillon [43] ont étudié la viscosité à 25°C des mélanges anhydres et saturés d'eau avec les diluants suivants : n-hexane, n-dodécane, cyclohexane et pentachloroéthane. Voir le tableau n° 22 donnant la viscosité des mélanges anhydres TBP-n-dodécane.

2-6 - Définition du volume molaire partiel (VMP) et du volume apparent (VMA) [76]

2.6.1. Volume molaire à l'état pur V^0

C'est le volume occupé par une mole d'un seul constituant à l'état pur.

Lorsqu'on mélange 2 constituants, s'il n'y avait pas de

variation de volume (cas des solutions idéales) on pourrait appliquer la règle d'additivité

$$V_{\text{idéal}} = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0 \quad (9)$$

n_1 n_2 nombre de moles des constituants 1 et 2 dans le mélange
 V_1^0 V_2^0 volumes molaires des corps 1 et 2 à l'état pur
 $V_{\text{idéal}}$ volume total du mélange dans le cas des solutions idéales.

Or en fait il y a variation de volume et on est obligé d'utiliser la notion de volume molaire partiel (VMP) et volume molaire apparent (VMA).

2.6.2. Volume molaire partiel VMP $\bar{V}$

Soit V une propriété extensive dont la valeur est complètement déterminée par les variables T, P , quantités $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_j$ des constituants en solution. Lewis a convenu d'appeler, par définition, grandeur molaire partielle $\bar{V}_i$ chacune des dérivées partielles à température, pression et nombre de moles des autres constituants constants.

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (10)$$

Si V est une propriété extensive, il n'en est pas de même des $\bar{V}_i$, puisqu'elles sont rapportées à 1 molécule

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (11)$$

On remarquera que dans cette définition, les 2 constituants jouent un rôle symétrique.

2.6.3. "Volume de mélange"

On appelle ainsi la différence entre la grandeur et sa valeur si l'additivité de la formule (9) s'appliquait

$$V - V_{\text{idéal}} = n_1 (\bar{V}_1 - V_1^0) + n_2 (\bar{V}_2 - V_2^0) \quad (12)$$

2.6.4. Volume molaire apparent VMA

Cette notion n'a pas grosse importance théorique, mais comme elle est très facile à obtenir expérimentalement, elle se révèle très utile.

Ici les 2 constituants ne jouent plus le même rôle. Un des 2 constituants a un rôle privilégié. On considère le constituant 1 comme solvant, et on utilise son volume molaire à l'état pur V_1^0 , et le solvant 2 comme soluté. Si l'on désire admettre que l'additivité s'applique, on doit écrire

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \Phi_2 \quad (13)$$

Φ_2 étant le VMA du soluté. C'est le volume molaire fictif qu'on doit lui attribuer pour que se vérifie l'additivité avec le solvant pris à l'état pur.

$$\text{d'où} \quad \Phi_2 = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (14)$$

Masson [71] a trouvé que Φ varie linéairement avec $\sqrt{c}$ dans les solutions diluées et que cette relation simple s'étend souvent aux solutions concentrées (c molarité)

$$\Phi = \Phi_0 + a \sqrt{c} \quad (15)$$

Φ_0 VMA à dilution infinie.

2.6.5. Relation entre VMP et VMA

En dérivant (13) par rapport à n_2 et en raisonnant sur 1000 g de solvant (m molalité)

$$\bar{V}_2 = \Phi_2 + m_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial m_2} = \Phi_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial \log m_2} \quad (16)$$

2.6.6. Calcul du VMA en utilisant les densités

Soit une solution non chargée de densité δ à la température t et de volume v . On y dissout un corps de poids moléculaire M à la concentration c . La densité de la solution chargée devient d .

Un bilan sur 1 litre de solution chargée s'exprime ainsi :

$$\text{bilan en poids} \quad 1000 d = 1000 v \delta + c M$$

$$\text{bilan en volume} \quad 1 = v + c \Phi$$

les poids étant exprimés en grammes, les volumes en litres et les concentrations en moles/litre, Φ étant le VMA du corps dissous.

En éliminant v entre les 2 équations, on obtient 2 formules donnant la densité et le VMA

$$d = \delta + \left(\frac{M}{1000} - \delta \Phi \right) c \quad (17)$$

$$\Phi = \frac{c \frac{M}{1000} - (d - \delta)}{c \delta} \quad (18)$$

2-7 - VMP du TBP dans les mélanges.

Nous avons vu (1.1.3.1.2) que le volume molaire du TBP à l'état pur, calculé d'après sa masse moléculaire et sa densité était compris entre 273,7 et 273,9 ml.

Johnson et Dillon 1953 [43] ont étudié le VMP du TBP dans les mélanges avec différents diluants, la fraction volumique du TBP dans le mélange variant de 0 à 75 %. Ils ont calculé le VMP dans les solutions anhydres à partir des densités. Leurs résultats figurent dans le tableau n° 11.

Tableau n° 11

VMP du TBP dans DIFFERENTS DILUANTS à 25°C

diluants	VMP du TBP
n-dodécane	275,2
hexane	272,6
cyclohexane	274,5
benzène	273,3
bromure de n-octyl	275,3
tétrachlorure de carbone	273,6
chloroforme	275,3
pentachloroéthane	273,0
moyenne	274,1

Le VMP du TBP dans différents mélanges est pratiquement constant et diffère de moins de 0,15 % du volume molaire du TBP

$$\bar{V}_{TBP} = 0,274 \text{ litre/mole}$$

Les travaux de Davis 1962 [17] confirment bien ces données. Le système étudié est le TBP-Amsco 125-82, la fraction volumique du TBP variant de 0 à 100 %. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 12.

Tableau n° 12

VMP du TBP et de l'AMSCO 125-82 à 25°C

fraction volumique du TBP	VMP du TBP	VMP du diluant (a)
0	-	246,4
5	275,5	245,6
10	274,9	246,0
15	275,9	246,4
30	274,8	246,6
45	274,5	247,0
65	274,5	248,1
85	273,8	247,3
100	273,6	

(a) basé sur un poids moléculaire de l'amsco 125-82 de 185,0

Les volumes molaires à l'état pur du TBP et de l'amsco anhydres calculés à partir des densités sont respectivement 273,6 et 246,4 ml. Les moyennes sur sept dilutions différentes donnent pour les VMP

$$\bar{V}_{\text{TBP}} = 0,274 \text{ l/mole}$$

$$V_{\text{amsco}} = 0,246 \text{ l/mole}$$

Les VMP diffèrent des volumes molaires à l'état pur respectivement de moins de 0,45 % pour le TBP et 0,25 % pour l'amsco.

La figure n° 9 montre, d'après Davis, la variation du VMA du TBP, calculé à partir du VMP par l'équation (16), en fonction de sa concentration molaire dans le diluant.

La figure n° 10 montre le "volume de mélange", défini en 2.6.3, rapporté au VMA (et non au VMP).

$$\begin{aligned} V_{\text{idéal}} &= 273,6 Y_{\text{TBP}} + 246,4 Y_{\text{dil}} \\ V_{\text{observé}} &= Y_{\text{TBP}} \cdot \bar{\Phi}_{\text{TBP}} + Y_{\text{dil}} \cdot \bar{\Phi}_{\text{dil}} \\ V_{\text{obs}} - V_{\text{idéal}} &= Y_{\text{TBP}} (\bar{\Phi}_{\text{TBP}} - 273,6) + Y_{\text{dil}} (\bar{\Phi}_{\text{dil}} - 246,4) \quad (19) \end{aligned}$$

V , Y et $\bar{\Phi}$ étant respectivement les volumes, les fractions molaires dans le mélange et les VMA. La figure montre un maximum d'environ 1 ml pour 250 ml, soit 0,4 % par rapport à l'idéalité.

Fomin et Rudenko en 1965 [121] étudient les chaleurs de mélange et les variations de volume dans le mélange du TBP anhydre avec le benzène, le tétrachlorure de carbone et le n-décane, choisi comme représentant des coupes pétrolières.

En mélangeant le TBP anhydre avec le benzène et le tétrachlorure de carbone, il se produit un dégagement de chaleur et une faible contraction particulièrement petite dans le cas du benzène. Avec le n-décane, on observe une absorption de chaleur et une augmentation de volume, le maximum étant de 1,2 ml par mole de mélange, ce qui correspond à une variation de volume de 0,5 %.

Les résultats sont groupés dans le tableau n° 13 et sur la figure n° 11.

Tableau n° 13

VARIATION du VOLUME dans le MELANGE du TBP ANHYDRE
avec le n-DECANE à 25°C

fraction molaire TBP	fraction volumique TBP %	volume de 1 mole du mélange ml	somme des volumes TBP+décane ml	dilatation par 1 mole de mélange ml	variation de volume %
0,9031	92,86	258,6	258,1	0,5	0,193
0,6831	75,06	244,7	244,0	0,7	0,286
0,4901	57,30	235,1	233,9	1,2	0,510
0,1496	19,72	208,1	207,5	0,6	0,288
0,1423	17,44	207,5	207,0	0,5	0,241
0,0563	7,69	200,6	200,4	0,2	0,099 7

Pour le mélange TBP 30 %, valeur extrapolée environ 0,4 % de variation de volume.

Les solutions de TBP et de diluants sont pratiquement idéales par rapport à l'additivité des volumes molaires.

2-9 - Coefficients de diffusion du TBP dans divers diluants à 25°C.

Johnson et Dillon [43] ont déterminé les coefficients de diffusion par la méthode d'Anderson et Saddington [78]. Les résultats sont groupés dans le tableau n° 14.

Tableau n° 14

COEFFICIENT de DIFFUSION du TBP à 25°C

Diluants	fraction volumique du TBP dans le mélange	$D \times 10^6$ cm ² /sec	$D\eta \times 10^6$ dyne
cyclohexane	10,3	$5,56 \pm 0,17$	51,7
n-dodécane	10,0	$4,88 \pm 0,05$	69,5
	32,5	$4,25 \pm 0,11$	71,7
	58,0	$3,24 \pm 0,05$	68,2
pentachloroéthane	10,4	$2,73 \pm 0,05$	66,8
	29,7	$2,08 \pm 0,03$	67,4
aucun	100	$2,29 \pm 0,01$	76,0

L'examen du tableau montre que pour un solvant donné, le produit $D\eta$ est pratiquement constant, ce qui est assez surprenant, car la viscosité s'éloigne de l'idéalité.

Le coefficient d'autodiffusion du TBP est $2,29 \times 10^{-6}$

Le coefficient de diffusion du TBP dans le dodécane est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion du nitrate d'uranyle 5×10^{-6} cm²/sec. [79]

2-9 - Comportement du TBP vis-à-vis de l'idéalité.

Suivant les propriétés envisagées, le TBP a un comportement très différent vis à vis de l'idéalité.

Le comportement est pratiquement idéal vis-à-vis de l'additivité des volumes molaires, des densités et de la constance du produit $D\eta$.

Le comportement s'éloigne fortement de l'idéalité par rapport aux solubilité, viscosité et abaissement du point de congélation [43].

2-10 - Dosage du TBP dans un mélange TBP-diluant.

Allen et de Sesa [80] passent en revue en 1957 les différentes méthodes de dosage du TBP dans un mélange. Leur article très complet comprend 27 références.

Méthodes physiques (directes)

- absorption infra rouge
- mesure de la constance diélectrique
- turbidimétrie
- photométrie de flamme
- densité

Méthodes chimiques (indirectes)

- conversion du TBP en acide phosphorique et dosage du phosphore
- mise en équilibre du solvant avec une solution aqueuse de titre donné d'uranium (fluorimétrie - colorimétrie directe dans le visible et l'UV) ou d'acide nitrique [81] [82] [83] [84]

C'est cette dernière méthode qui est généralement employée. Comme nous le verrons ultérieurement (4-5), l'acide nitrique forme avec le TBP les complexes $TBP.H_2O.HNO_3$ et $TBP.HNO_3$.

Puis l'acidité augmentant, il se forme $TBP.H_2O.2 HNO_3$ ou $TBP.2 HNO_3$, puis d'autres complexes sur lesquels tous les auteurs ne sont d'ailleurs pas d'accord. La quantité d'acide nitrique extraite par un mélange TBP-diluant en équilibre avec une phase aqueuse de composition donnée est donc fonction de la concentration du TBP dans le mélange. On trace au préalable une courbe d'étalonnage. On opère soit à l'acidité 8 N, soit à l'acidité 14 N.

C'est cette dernière méthode qui est préconisée dans le "CACTUS" [85]. Pour se recouper, on peut doser le dodécane en séparant le TBP par action de l'acide sulfurique concentré et en mesurant le volume du dodécane surnageant [85].

Pour vérifier la validité de la première méthode, nous avons mesuré [18] [73] la densité et l'acidité à 20°C dans un mélange TBP-dodécane ayant subi plusieurs contacts avec une phase aqueuse nitrique 8 N. Les chiffres correspondants sont groupés dans le tableau n° 15.

Tableau n° 15

DENSITE et ACIDITE à 20°C du MELANGE TBP-DODECANE
EQUILIBRE avec de l'ACIDE NITRIQUE 8 N

fraction volumique du TBP	ref $\overline{73}$ 2ème série			ref $\overline{18}$		
	d_4^{20} anhydre	d_4^{20} saturé 8N	H ⁺ N	d_4^{20} anhydre	d_4^{20} saturé 8N	H ⁺ N
5	-	-	-	0,7724	0,7792	0,186
10	0,7810	0,7919	0,356	0,7840	0,7950	0,372
20	0,8022	0,8235	0,723	0,8030	0,8260	0,731
25	-	-	-	0,8137	0,8408	0,924
30	0,8239	0,8544	1,079	0,8260	0,8570	1,092
35	-	-	-	0,8353	0,8715	1,276
40	0,8449	0,8834	1,426	0,8469	0,8862	1,462
50	0,8673	0,9130	1,762	0,8686	0,9162	1,830
60	0,8895	0,9424	2,079	-	-	-
70	0,9109	0,9700	2,396	-	-	-
80	0,9331	0,9970	2,722	-	-	-
90	0,9553	1,0229	3,029	-	-	-

Nous avons tracé les courbes correspondantes fig. n° 12.

2-11 - Cas du mélange TBP 30 % - dodécane 70 % à 20°C.

C'est le solvant qui est actuellement utilisé dans les usines françaises.

2.11.0. Densité d_4^{20} du TBP anhydre à 20°C d'après la littérature

0,9774 Evans et autres 1930 $\overline{13}$ valeur extrapolée
0,9766 Vogel et Cowan 1943 $\overline{21}$
0,9772 Lane 1957 $\overline{25}$ ($d_{20}^{20} = 0,9790$)

2.11.1. Densité à 20°C du mélange anhydre TBP 30 % - dodécane

Tableau n° 16

Densité à 20°C du mélange anhydre TBP 30 %-dodécane

Références	$\overline{72}$ 1959	$\overline{73}$ 1959				
		1 ^{re} série		2 ^{de} série		
dodécane	0,7616	0,7613	0,7643	0,7613	0,7618	0,7605
TBP	0,9760	0,9772	0,9772	0,9768	0,9775	0,9777
mélange 30 %	0,8314	0,8265	0,8268	0,8265	0,8247	0,8239

Références	$\overline{86}$ 1960	$\overline{87}$ 1961	$\overline{74}$ 1963	$\overline{18}$ 1965	
dodécane	-	0,761	0,7622	0,7619	0,7622
TBP	-	0,975	0,9780	0,9765	0,9762
mélange 30 %	0,8259	0,8265	0,8223	0,8260	0,8265

Nous pouvons adopter comme valeurs les plus probables

dodécane $d_4^{20} = 0,7620$
TBP $d_4^{20} = 0,9770$
mélange 30 % $d_4^{20} = 0,8265$

2.11.2. Variation de la densité en fonction de la température
[18]

Tableau n° 17

Variation de la densité du mélange anhydre TBP 30 % - dodécane
en fonction de la température

t°C	20	25	30	35	40	45	50	60
d ₄ ^t	0,8260	0,8232	0,8193	0,8156	0,8120	0,8080	0,8044	0,7965

Ces chiffres permettent de tracer la courbe n° 13 et de calculer le coefficient de dilatation, en utilisant la formule (1)

$$\alpha = 93,15 \times 10^{-5} \text{ pour } 1^\circ\text{C entre } 20 \text{ et } 60^\circ\text{C}$$

On retrouve la valeur exacte du TBP.

2.11.3. Fractions molaires d'après [32]

Tableau n° 18

Fractions molaires du mélange anhydre TBP 30%-dodécane à 20°C

	frac- tion volu- mique	densi- té à 20°C	poids en gram- mes	masse molé- culai- re	mola- rité moles /l	frac- tions molai- res	mola- rité moles/ kg	poids dodéc. poids TBP	moles dodéc. moles TBP
dodécane	0,70	0,7620	533,4	170(a)	3,138	0,740	3,797	1,820	2,850
TBP	0,30	0,9770	293,1	266,32	1,101	0,260	1,332		
mélange 30%	1	0,8265	826,5	195(b)	4,239	1,000	5,129		

(a) basé sur le poids moléculaire du n-dodécane

(b) poids fictif, calculé simplement par la formule
$$\frac{\text{poids}}{\text{nombre de moles}}$$

2.11.4. Tension superficielle

mélange anhydre 27,3 dynes/cm [73]

mélange saturé d'eau 27,2 dynes/cm [86]

2.11.5. Tension interfaciale avec l'eau

10,5 dynes/cm [73]

11,5 dynes/cm [86]

2.11.6. Solubilité du mélange dans l'eau

environ 0,3 g TBP/litre d'après la figure n° 8.

2.11.7. Solubilité de l'eau dans le mélange

environ 8 g/l d'après Burger et Forsmann [29] et la figure n° 15.

2.11.8. Saturation théorique en uranium VI

calculée d'après la formation du complexe $2 \text{ TBP} \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

131 g/l de solvant initial

124,5 g/l de solvant saturé (basé sur le VMA de l'U
en phase organique de 0,398 ml/g d'U)

2.11.9. Saturation théorique en plutonium IV

calculée d'après la formation du complexe $2 \text{ TBP} \cdot \text{Pu}(\text{NO}_3)_4$

131,5 g/l de solvant initial.

On ne peut pas calculer exactement la saturation par rapport au mélange saturé, car d'une part on ne connaît pas le VMA du Pu en phase organique, et d'autre part il faut nécessairement la présence d'au moins 0,2 N d'acide nitrique pour éviter l'hydrolyse et la formation de polymère.

2.11.10. Courbe de pression de vapeur du mélange

Voir figure n° 14 d'après [32].

2.11.11. Définition du solvant TBP 30 % - dodécane

Il y a lieu de bien préciser cette notion. Les pourcentages se rapportent aux volumes. Nous supposons la température égale à 20°C.

A - Définition théorique par complément.-

On prend 30 volumes de TBP anhydre et on complète à 100 volumes avec du dodécane anhydre. Si l'on admet 0,9770 comme densité du TBP à 20°C, molarité 1,101 M.

B - Définition pratique par mélange.

On prend 30 volumes de TBP anhydre et on leur ajoute 70 volumes de dodécane anhydre. La volume final n'est pas de 100 volumes, il y a dilatation.

Si la teneur finale est 29,90 % [73] molarité 1,097 M
 Si la variation de volume est 0,4 %)
 Davis [17] (molarité 1,097 M
 Fomin et Rudenko [121] (

C - Si l'on sature d'eau le mélange précédent.

La solubilité de l'eau dans le mélange TBP 30 %-dodécane est d'environ 8 g/l, ce qui donne une teneur vraie en TBP de 29,65 M et une molarité de 1,088.

Codding [15] indique que la teneur vraie en TBP tombe de 29,80 à 29,60 % si on sature d'eau le mélange TBP-gulf BT. ce qui donnerait dans notre cas 29,70 M et 1,089 5 M.

Johnson et Dillon [43], pour le mélange TBP-n dodécane saturé d'eau, donnent le chiffre de 0,3 %, ce qui correspondrait à notre cas 29,60 % et 1,086 M.

La valeur calculée d'après la solubilité est la moyenne entre les chiffres de ces auteurs.

Tableau n° 19
Définition du solvant TBP 30 % dodécane

	A	B	C
	Définition par complément	Définition par mélange	Mélange B saturé d'eau
Teneur vraie en TBP en volume %	30	29,90	environ 29,65
Molarité du TBP	1,101	1,097	environ 1,088

Il faut donc bien définir le mélange utilisé et il vaudrait mieux parler en molarité.

Troisième partie

SYSTEMES TBP - DILUANTS - EAU

3 - 1 - Densité à 20°C des mélanges TBP-dodécane saturés d'eau.

Nous avons mesuré [73] la densité des mélanges TBP-dodécane saturés d'eau à 20°C. Les chiffres suivants se rapportent à la fraction volumique sur produits anhydres avant contact avec l'eau.

Tableau n° 20

Densité à 20°C du mélange TBP-dodécane saturé d'eau
2e série

fraction volumique	d ₄ ²⁰ anhydre	d ₄ ²⁰ saturé d'eau
0	0,7605	0,7624
10	0,7810	0,7811
20	0,8022	0,8032
30	0,8239	0,8255
40	0,8449	0,8475
50	0,8673	0,8699
60	0,8895	0,8928
70	0,9109	0,9143
80	0,9331	0,9369
90	0,9553	0,9594
100	0,9777	0,9801

3 - 2 - Solubilité de l'eau dans les mélanges TBP-diluants

La solubilité de l'eau dans les mélanges TBP-diluants est loin d'être négligeable. Les auteurs suivants ont étudié les mélanges avec les diluants considérés.

Codding et autres 1951 [15] à 25°C Gulf BT
 Burger et Forsmann 1951 [29] à 25°C Amsco 125-90 W
 Johnson et Dillon 1953 [43] à 25°C hexane, cyclohexane,
 n-dodécane, benzène, bromure de
 n-octyl, tétrachlorure de carbone,
 chloroforme, pentachloroéthane
 Alcock, Mc Kay et autres 1955 [45] à température ambiante,
 un kérosène bouillant dans l'inter-
 valle 197-265°C
 Wagner et Farrand 1960 [88] à Amsco 125-82
 Olander et autres 1961 [48] à 25°C Hexane
 Davis 1962 [17] à 25°C Amsco 125-82
 Hardy, Mc Kay et autres 1964 [20] à 25°C 20 % Odourless
 kerosène

Le tableau n° 21 et la figure n° 15 regroupent les résultats des auteurs précédents dans les domaines du kérosène et du dodécane. On voit que pour un TBP 30 % la solubilité de l'eau est d'environ 8 g/l. Dans le tableau n° 21, pour chaque auteur, la première colonne indique la fraction volumique du TBP sur produits anhydres, la deuxième la quantité d'eau en g/l et la troisième le rapport $\frac{\text{mole H}_2\text{O}}{\text{mole TBP}}$, rapporté au TBP anhydre, avant contact avec l'eau.

D'après Johnson et Dillon [43], si l'on trace la courbe rapport molaire H₂O/TBP en fonction de la fraction volumique du TBP dans la phase organique avant saturation avec l'eau, les points pour tous les hydrocarbures saturés tombent sur une même droite.

Pour Davis [17] une variable importante dans l'extraction de l'acide nitrique est la somme $Y_{\text{H}_2\text{O}}^0 + Y_{\text{TBP}}^0$, somme des fractions molaires de l'eau et du TBP dans les solutions TBP-diluants.

Tableau n° 21

SOLUBILITE de l'EAU dans les MELANGES TBP-DILUANTS

[15] Gulf BT 25°C			[29] Amsco 125-90 W 25°C			[43] n-dodécane 25°C		
frac- tion volu- mique	eau g/l	mole eau mole TBP	frac- tion volu- mique	eau g/l	mole eau mole TBP	frac- tion volu- mique	eau g/l	mole eau mole TBP
14,90	1,4 cal- culé	0,14	0	0,06	-	2,46	0,24	0,15
29,80	5,8-7,1	0,30-0,39	5	0,54	0,16	5,03	0,62	0,19
44,78	14,4-16,5	0,49-0,56	12	env.2	0,25	7,48	0,99	0,20
100	67,5	1,03	15	2,4	0,24	9,94	1,57	0,24
			25	5,8	0,35	14,90	2,21	0,23
			29,80	env.8	0,41	24,61	5,8	0,36
			50	19,2	0,58	49,13	18,1	0,56
			75	37,1	0,75	73,68	35,5	0,73
			90	51,5	0,87			
			95	58,0	0,93			
			100	63,7	0,97			

[45] kérosène 20-22°C			[88] Amsco 125-82 25°C			[17] Amsco 125-82 25°C		
19	3,024	0,24	5,41	0,396	0,11	5	0,35	0,11
48	16,02	0,51	13,15	1,494	0,17	10	1,10	0,17
100	57,96	0,88	25,45	4,410	0,26	15	1,81	0,18
100	61,74	0,94	36,85	8,496	0,35	30	7,24	0,37
			47,65	13,806	0,44	45	14,91	0,50
			67,20	25,704	0,58	65	24,45	0,57
						80	37,01	0,70
						100	64,372	0,98

La figure n° 16 montre les résultats des auteurs précédents. Dans le domaine 20 à 80 % de TBP dans les diluants Amsco 125-82 ou Odourless kérosène, la solubilité de l'eau $Y^{\circ}H_2O$ est pratiquement linéaire en fonction de la fraction molaire du TBP dans le mélange anhydre TBP-diluant. La même linéarité s'applique à l'hexane dans la région 20 à 70 % de TBP.

L'acide nitrique, le nitrate d'uranyle, etc... réduisent généralement la solubilité mutuelle du TBP et de l'eau d'une façon importante.

3 - 3 - Viscosité.

Burger [19] propose la formule empirique suivante donnant la viscosité η du mélange TBP-diluants saturé d'eau à 25°C

$$\log \eta_{\text{mélange}} = \Phi_{\text{TBP}} (A + B \cdot \Phi_{\text{TBP}}) + \Phi_{\text{dil}} \cdot \log \eta_{\text{dil}} \quad (20)$$

Φ étant les fractions volumiques et A et B des constantes (la constante A incluant la viscosité du TBP).

Dans le domaine étudié (TBP 5 à 46 %) et pour les diluants utilisés : tétrachlorure de carbone, gulf BT, Deo base, Amsco 125-90 W, Shell spray base, Stoddard Solvent, la formule devient, les viscosités étant exprimées en millipoises

$$\log \eta_{\text{mélange}} = \Phi_{\text{TBP}} (1,345 + 0,36 \Phi_{\text{TBP}}) + \Phi_{\text{dil}} \cdot \log \eta_{\text{dil}} \quad (21)$$

Johnson et Dillon [43] étudient la viscosité à 25°C des mélanges saturés d'eau avec les diluants suivants : hexane, n-dodécane, cyclohexane et pentachloroéthane dans le domaine TBP variant de 2,5 à 75 %. Ils ne trouvent pas d'accord satisfaisant

avec les deux formules précédentes, ce qui s'explique puisque les solutions ne sont pas idéales. Ils ne proposent pas d'autres types d'équations.

Le tableau n° 22 donne les résultats concernant le n-dodécane dans les mélanges anhydres et saturés d'eau.

Tableau n° 22

VISCOSITE à 25°C des MELANGES TBP-n DODECANE ANHYDRES et SATURES d'EAU

fraction volumique	viscosité en centipoises	
	mélanges anhydres	mélanges saturés d'eau
2,46	1,362	1,359
5,03	1,388	1,368
7,48	1,403	1,404
9,94	1,421	1,425
14,90	1,474	1,473
24,61	1,577	1,604
49,13	1,936	2,109
73,68	2,458	2,804

Les résultats dans le système TBP-pentachloroéthane (sec ou saturé d'eau) montrent un maximum de viscosité à un rapport molaire pentachloroéthane/TBP de 1, suggérant la formation d'un complexe entre le TBP et le pentachloroéthane à ce rapport molaire considéré.

Krieg [89] indique que la viscosité des mélanges TBP-diluants décroît logarithmiquement quand la température croît. Ainsi

pour un mélange TBP 30 % - Shell Spray Base

3,2	centipoises à 20°C
2,35	" 35°C
1,95	" 50°C
1,8	" 60°C

3 - 4 - Indice de réfraction

Burger et Forsmann [19] donnent la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fraction volumique en TBP dans le mélange TBP-Amsco 125-90 W saturé d'eau à 25°C. L'indice varie de 1,42235 à 1,41727.

Bullock et Tuck [90] étudient aussi la variation de l'indice de réfraction.

3 - 5 - VMP de l'eau

Davis [17] a étudié à 25°C le mélange TBP - Amsco 125-82 saturé d'eau.

Tableau n° 23

VMP de l'EAU dans le MELANGE TBP-AMSCO 125-82

fraction volumique du TBP	eau g/l	VMP de l'eau en ml
5	0,35	23
10	1,10	24
15	1,81	17
30	7,24	18,0
45	14,91	17,1
65	24,75	17,6
80	37,01	18,1
100	64,372	18,0

Si l'on excepte les deux premiers chiffres (correspondant aux plus petites quantités d'eau et donc aux plus faibles variations de densité), le VMP de l'eau est constant et pratiquement égal à 18 ml

$$\bar{V}_{H_2O} = 0,018 \text{ litre/mole}$$

La quantité d'eau dans le TBP saturé d'eau à 25°C correspond à un rapport molaire $1,045 \pm 0,001$.

3 - 6 - Complexe TBP-eau.

En examinant le tableau n° 21, on constate que le rapport molaire eau/TBP croît de 0,1 environ à 1 avec la fraction volumique en TBP. Certains auteurs ont suggéré l'hypothèse de la formation et de l'existence du complexe TBP-H₂O.

Burger et Forsmann 1951 [29] nous semblent être les premiers à avoir émis cette hypothèse.

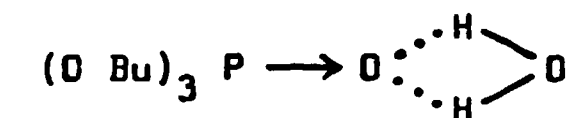
Johnson et Dillon 1953 [43] pensent qu'il n'est pas évident que le complexe existe à toute dilution dans les systèmes TBP-diluants.

Pour Alcock, Healy, Mc Kay et autres 1956 [45] et Healy et Brown 1956 [36] d'après un travail non publié dans l'infra rouge [91], les spectres montrent la formation d'un composé entre le TBP et l'eau. Ils sont très compatibles avec la formule TBP-H₂O, mais ne le prouvent pas formellement. Ils suggèrent une liaison hydrogène faible.

Murray et Axtmann 1959 [92] mesurent le spectre de résonance magnétique nucléaire (spectre n m r) du TBP dans l'eau et

pensent qu'il s'agit d'une liaison hydrogène faible, plus faible que celle qui existe dans l'eau elle-même entre ses molécules.

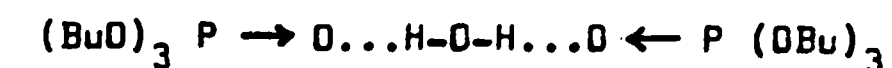
Kertes et Kertes 1960 [93] étudient le système TBP-H₂O-HClO₄. La première réaction qui a lieu quand le TBP est saturé d'eau est la formation d'un monohydrate stable qui retient l'eau même en présence de certains acides forts. Ces auteurs indiquent comme structure



Nukada et autres 1960 [94] reprennent les études de Cobb [92] dans l'infra rouge et pensent aussi à une faible liaison hydrogène.

Davis 1962 [17] trouve pour rapport molaire eau/TBP dans le mélange saturé $1,045 \pm 0,001$. Pour lui, la différence entre le chiffre théorique et le chiffre expérimental très précis 1,045 est significative. La quantité d'eau présente n'est pas due uniquement à la formation d'un simple composé d'addition.

Bullock et Tuck 1963 [90] étudient la variation de l'indice de réfraction, la solubilité de l'eau en fonction de la température et les spectres n m r. Ils postulent l'équilibre entre plusieurs polymères droits et en anneaux. Ils formulent l'hypothèse de l'existence du complexe 2/1



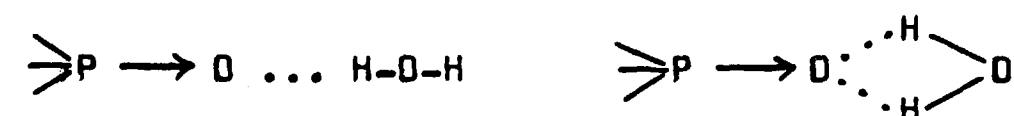
Van Aartsen et Korvezee 1964 [31] étudient le système TBP-eau. Ils construisent les diagrammes a-x (activité a de l'eau en fonction de la fraction molaire x du TBP dans le mélange) et T-x (température T donnant les points de congélation et la

solubilité en fonction de x). Ils concluent formellement que le composé TBP-H₂O n'existe pas à concentration appréciable dans les solutions à température ordinaire.

Guebeily et autres 1964 [95] montrent que l'espèce extraite a la forme TBP(H₂O)_xHNO₃ où x est égal à 1 ou à 4 selon la méthode d'évaluation utilisée; avec plus d'indication en faveur de 4.

Hardy, Mc Kay et autres [20] font le point du problème en 1964. Comme Davis [17] ils trouvent un rapport molaire eau/TBP différent de 1 1,050 ± 0,010.

D'après l'étude des spectres infra rouge et n m r, il est évident qu'il se forme des liaisons hydrogènes entre le groupe PO du TBP et les protons de l'eau. La plus simple possibilité est la formation du complexe 1/1 TBP-H₂O, dans lequel l'eau peut être monocoordonnée [96] ou bicoordonnée [93]

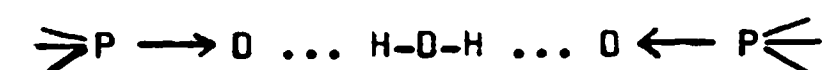


On a suggéré de l'égalité approximative du nombre de moles de TBP et d'eau dans le TBP saturé d'eau que toute l'eau dissoute dans le TBP existe principalement ou exclusivement sous la forme du complexe 1:1 dans toutes les conditions. Les auteurs objectent les deux raisons suivantes :

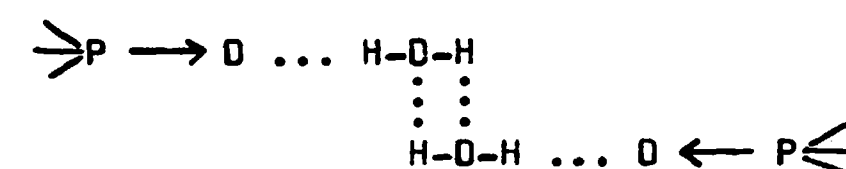
- 1) le rapport molaire eau/TBP dépend de la température et peut dépasser notablement l'unité (cf tableau n° 4)
- 2) la courbe de solubilité de l'eau dans le TBP en fonction de l'activité de l'eau ne montre pas d'effet de saturation au rapport stoechiométrique 1/1, mais suggère plutôt la formation d'une succession d'hydrates.

Quand le TBP est dilué suffisamment avec un solvant inerte (< 0,2 M dans CCl₄ ou 0,5 M dans benzène), la solubilité de l'eau est proportionnelle à la concentration du TBP. Ceci prouve sans ambiguïté que chaque molécule du complexe contient une mole de TBP. Le spectre infra rouge indique que l'eau est monocoordonnée.

A basse concentration d'eau dans le TBP, il se forme le complexe 2 TBP-H₂O, comme l'ont suggéré Bullock et Tuck [96]



Quand la concentration de l'eau augmente, il est possible qu'il existe des complexes supérieurs dont le plus simple serait



Quatrième partie

SYSTEME TBP-DILUANTS-EAU-ACIDE NITRIQUE

4 - 1 - Domaine étudié.

De nombreux auteurs ont étudié le système TBP-diluant-eau- HNO_3 , à température ambiante, la fraction volumique variant de 1 % à 100 %. Nous nous attacherons plus spécialement aux cas du TBP 100 % et 30 %.

4 - 2 - Cas particulier du TBP 100 %.

Les auteurs suivants ont étudié le système $\text{TBP-H}_2\text{O-HNO}_3$, à température ambiante, dans les limites d'acidité données, pour la phase aqueuse à l'équilibre.

Foos et Wilhelm	1954	[97]	0-13 N	
Alcock, Mc Kay et autres	1956	[45]	0-18,3 N	20-22°C
Healy et Brown	1956	[36]	0-15,1 N	25°C
Peppard et autres	1956	[98]	0-16,6 N	22°C
Rozen et Khorkhorina	1957	[99]	0-10 N	
Collopy et autres	1958	[100]	0-12 N	25°C
Tuck	1958	[101]	0-13,7 N	
Damiani et Fattore	1959	[102]	0-11 N	20°C
Shuler	1960	[103]	0-18,2 N	25°C
Olander et autres	1961	[48]	0-13,1 N	25°C
Davis	1962	[104]	0-5,9 N	25°C

Le tableau n° 24 et la figure n° 17 regroupent les résultats. Les chiffres marqués d'un astérisque sont ceux lus sur des courbes, les autres étant fournis par les auteurs dans des tableaux. Nous avons calculé le coefficient de partage D_H de l'acide nitrique. Rappelons que le coefficient de partage d'un corps est le rapport de sa concentration dans la phase

Tableau n° 24 - SYSTEME TBP - EAU - ACIDE NITRIQUE

[97]			[45] [36] 20-22°C			[36] 25°C			visco- sité centi- poises
(H ⁺) _{aq} N	(H ⁺) _{org} N	D _H	(H ⁺) _{aq} N	(H ⁺) _{org} N	D _H	(H ⁺) _{aq} N	(H ⁺) _{org} N	D _H	
0,3 *	0,2 *	0,66	0,379	0,316	0,834	0,01025	0,00091	0,089	3,56
0,6 *	0,5 *	0,83	0,992	0,875	0,882	0,0472	0,0097	0,205	-
1,05 *	0,85 *	0,81	1,89	1,31	0,693	0,0833	0,0267	0,320	3,55
2,0 *	1,50 *	0,75		2,10-2,20		0,130	0,075	0,577	3,42
2,35 *	1,8 *	0,77		2,86		0,170	0,110	0,647	-
3 *	2,15 *	0,72	5,90	3,30	0,485	0,304	0,226	0,743	4,04
4 *	2,40 *	0,60	8,07	4,13	0,409	0,533	0,474	0,889	4,62
5,35 *	2,80 *	0,52	11,45	5,70	0,361	1,095	0,938	0,857	5,20
7,32 *	3,30 *	0,45	13,55	5,86	0,347	3,10	2,01	0,648	5,26
9,5 *	3,75 *	0,39	15,73	6,39	0,373	7,40	3,22	0,435	3,74
11,55 *	4,30 *	0,37	16,51	8,41	0,387	12,05	4,50	0,373	-
13,1 *	5,05 *	0,39	18,29		0,460	12,35	4,45	0,362	3,40
						14,35	5,32	0,371	3,22
						14,90	5,70	0,383	3,17
						15,10	5,66	0,375	3,18

Tableau n° 24 (suite) - Système TBP - eau - acide nitrique

$\frac{T_{98}}{22^{\circ}\text{C}}$			$\frac{T_{101}}{17}$			$\frac{T_{102}}{20^{\circ}\text{C}}$		
$(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ N	$(\text{H}^+)_{\text{org}}$ N	D_{H}	$(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ N	$(\text{H}^+)_{\text{org}}$ N	D_{H}	$(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ N	$(\text{H}^+)_{\text{org}}$ N	D_{H}
0,6	*	0,45	*	0,098	0,031	0,1	0,0175	0,175
1,1	*	0,95	*	0,150	0,069	0,17	0,06	0,353
1,95	*	1,45	*	0,270	0,175	0,278	0,182	0,655
2,50	*	1,65	*	0,41	0,33	0,396	0,298	0,753
3,90	*	2,40	*	0,535	0,46	0,5	0,48	0,960
5,15	*	2,80	*	0,765	0,685	1	0,89	0,890
5,95	*	2,95	*	1,10	0,93	1,5	1,24	0,827
7,4	*	3,35	*	1,70	1,32	2	1,52	0,760
8,85	*	3,55	*	2,41	1,68	2,5	1,79	0,716
10,30	*	3,85	*	3,21	2,00	3	2,04	0,680
11,25	*	4,05	*	4,12	2,31	3,5	2,30	0,657
12,75	*	4,65	*	5,75	2,83	4	2,52	0,630
13,95	*	5,25	*	7,49	3,21	4,5	2,72	0,604
16,6	*	7	*	9,69	3,50	5	2,90	0,580
				11,55	4,06	5,5	3,06	0,556
				13,73	4,84	6,5	3,20	0,533
						7	3,34	0,514
						7,5	3,49	0,499
						8	3,61	0,481
						8,5	3,76	0,470
						9	3,84	0,452
						9,5	3,98	0,442
						10	4,13	0,435
						10,5	4,26	0,426
						11	4,42	0,421
							4,57	0,415

Tableau n° 24 (suite) - Système TBP - eau - acide nitrique

$\frac{T_{103}}{25^{\circ}\text{C}}$					$\frac{T_{104}}{25^{\circ}\text{C}}$				
$(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ N	$(\text{H}^+)_{\text{org}}$ N	D_{H}	H_2O M	den- sité	TBP M	$(\text{H}^+)_{\text{aq}}$ N	$(\text{H}^+)_{\text{org}}$ N	D_{H}	H_2O M
1	0,86	0,86	3,20*			0,079	0,021	0,266	0,9765
2	1,50	0,75	2,94*			0,116	0,042	0,362	0,9772
4	2,36	0,59	2,17*			0,139	0,059	0,424	0,9801
6	2,94	0,49	1,51*			0,194	0,100	0,515	0,9821
8	3,36	0,42	1,23*			0,237	0,143	0,603	0,9850
10	3,85	0,385	1,22*			0,302	0,205	0,679	0,9872
12	4,40	0,367	1,46*			0,335	0,238	0,710	0,9935
14	5,26	0,376	1,68*			0,411	0,316	0,769	0,9977
15	5,85	0,390	1,98*			0,526	0,409	0,778	1,0036
18,23	8,68	0,476	-			0,576	0,478	0,830	1,0063
0,92	0,79	0,859		0,999	3,38	1,02	0,840	0,824	1,0139
1,89	1,41	0,746		1,012	3,27	1,22	1,01	0,828	1,0196
3,88	2,28	0,588		1,028	3,18	2,04	1,46	0,716	1,0272
5,88	2,90	0,493		1,038	3,12	3,22	2,08	0,646	1,0359
7,88	3,29	0,418		1,045	3,06	3,83	2,30	0,601	
9,72	3,75	0,386		1,055	2,98	6,91	3,16	0,457	
11,91	4,37	0,367		1,069	2,89	9,96	3,82	0,384	
13,83	5,20	0,376		1,084	2,74	12,6	4,76	0,378	
14,66	5,72	0,390		1,098	2,64	13,1	4,78	0,365	

solvant à l'équilibre à sa concentration dans la phase aqueuse à l'équilibre, les concentrations étant évidemment exprimées dans les mêmes unités.

Nous y avons joint, lorsqu'ils étaient signalés, la densité, la viscosité et la solubilité de l'eau.

Shuler [103] propose l'équation suivante pour représenter la densité à 25°C du TBP chargé en acide nitrique :

$$d = 0,9830 + 0,0195 (\text{HNO}_3)_{\text{org}} \quad (22)$$

La courbe de répartition de l'acide nitrique, fig. n° 17, montre l'existence de deux points d'inflexion. La figure n° 18 représente la variation du coefficient de partage de l'acide nitrique.

4 - 3 - Cas particulier du TBP 30 %.

Nous insisterons plus particulièrement sur le cas du TBP 30 %, étudié avec les diluants et dans les limites d'acidité en phase aqueuse à l'équilibre suivant

Codding, Haas, Neumann	1951	[15]	gulf BT	0-4 N	25°C
Codding, Haas, Neumann	1958	[105]	kérosène	0,1-5,9 N	25°C
Olander, Donadieu, Benedict	1961	[48]	hexane	0,3-1 N	25°C
Durandet, Talmont et autres	1961	[87]	dodécane	0,6-10,3 N	20°C
Davis	1962	[104]	amsco 125-82	0-4,15 N	23°C
Burns, Hanson	1964	[106]	kérosène	0,3-10,1 N	20 et 25°C
Damien	1965	[107]	dodécane	0,2-9,1 N	24°C

Le tableau n° 25 et les figures 19 et 20 regroupent les résultats correspondants.

Tableau n° 25 - SYSTEME TBP 30 % - DILUANT - EAU - ACIDE NITRIQUE

[105] kérosène 25°C	[48] hexane 25°C			[87] dodécane 20°C		
	(H ⁺) _{aq}	(H ⁺) _{org}	D	(H ⁺) _{aq}	(H ⁺) _{org}	D
	N	N		N	N	
0,10	0,321	0,040	0,125	0,663	0,11	0,166
0,10	0,499	0,083	0,166	0,96	0,18	0,188
0,20	0,625	0,117	0,187	1,58	0,35	0,222
0,51	0,874	0,184	0,211	2,15	0,48	0,225
0,51	0,976	0,217	0,212	2,99	0,65	0,217
1,03				3,90	0,76	0,195
1,03				5,33	0,89	0,167
2,13				7,47	1,05	0,141
3,31				8,11	1,09	0,134
3,31				10,29	1,22	0,119
5,91						

Tableau n° 25 (suite) - Système TBP 30 %-diluant-eau-acide nitrique

$\overline{1047}$ amso 125-82 23°C				$\overline{1067}$ odourless kerosene 20°C				$\overline{1067}$ odourless kerosene 25°C				$\overline{1077}$ dodécane 23°C			
$(H^+)_{aq}$ N	$(H^+)_{org}$ N	den- sité	eau M	$(H^+)_{aq}$ N	$(H^+)_{org}$ N	D		$(H^+)_{aq}$ N	$(H^+)_{org}$ N	D		$(H^+)_{aq}$ N	$(H^+)_{org}$ N	D	
0,359	0,0451	0,8214	0,388	0,27	0,022	0,082		0,29	0,020	0,069		0,20	0,02	0,100	
0,517	0,0872	0,8230	0,402	0,64	0,112	0,175		0,65	0,105	0,161		0,44	0,06	0,136	
0,685	0,126	0,8237	0,369	1,06	0,223	0,210		1,07	0,215	0,200		0,70	0,12	0,171	
0,843	0,171	0,8262	0,443	1,42	0,305	0,215		1,46	0,300	0,205		0,93	0,18	0,194	
1,24	0,279	0,8276	0,398	1,98	0,430	0,217		1,92	0,391	0,205		1,12	0,23	0,205	
1,60	0,367	0,8317	0,390	2,72	0,600	0,223		2,84	0,593	0,209		1,36	0,29	0,213	
2,03	0,465	0,8339	0,372	3,45	0,721	0,209		3,51	0,706	0,210		1,57	0,34	0,217	
2,43	0,548	0,8369	0,337	3,69	0,744	0,207		3,67	0,736	0,200		1,70	0,37	0,218	
3,35	0,707	0,8400	0,322	4,24	0,824	0,195		4,30	0,817	0,190		2,31	0,50	0,216	
4,14	0,835	0,8438	0,221	4,92	0,893	0,181		4,92	0,884	0,180		3,50	0,69	0,197	
				5,68	0,960	0,169		6,02	0,965	0,160		4,47	0,85	0,190	
				7,00	1,03	0,132		7,06	1,02	0,144		5,92	0,96	0,162	
				8,12	1,08	0,132		8,12	1,06	0,130		7,20	1,01	0,140	
				8,93	1,12	0,125		9,21	1,12	0,122		8,40	1,07	0,127	
				10,12	1,18	0,116		10,02	1,17	0,115		9,06	1,11	0,123	

4 - 4 - Solubilité et rôle de l'eau.

Nous avons dit (3-2) que l'acide nitrique réduisait la solubilité mutuelle de l'eau et du TBP. La figure n° 21 montre la variation de la solubilité de l'eau dans le TBP 100 %, en fonction de l'acidité dans la phase organique (contrairement à la plupart des auteurs qui la représentent en fonction de l'acidité en phase aqueuse) $\overline{45}$ $\overline{36}$ $\overline{102}$ $\overline{103}$ $\overline{104}$.

De plus, nous allons voir que l'eau joue un rôle important dans l'extraction de l'acide nitrique.

4 - 5 - Espèces en solution.

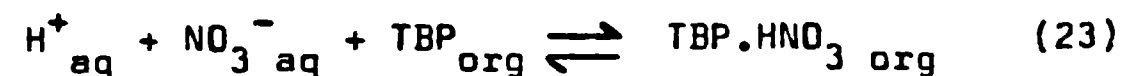
Les données d'équilibre sur l'extraction de l'acide nitrique par le TBP ont été expliquées par la formation en phase organique d'une série de composés d'addition, la proportion de chacun d'eux variant avec la concentration acide en phase aqueuse.

Une remarque préliminaire s'impose. Le rôle de l'eau, vu sa solubilité limitée en présence d'hydrocarbures, est interprété différemment en présence ou en l'absence de diluants.

Il est assez difficile d'établir l'antériorité exacte et la filiation des travaux.

- Il serait fait mention pour la première fois du complexe TBP-HNO₃ dans un rapport de Moore publié en 1949 $\overline{108}$. Savolainen $\overline{82}$ parle d'un rapport de Meyers et Stoughton en 1950 $\overline{109}$. Malheureusement on ne peut se procurer ces deux documents.

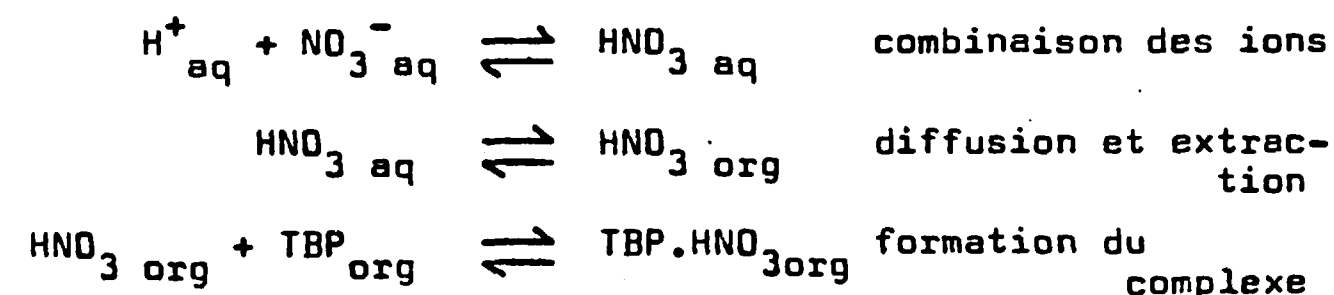
- Pour beaucoup, Moore [47] est considéré comme le premier à avoir formulé en 1951 pour l' HNO_3 et l'U la formation d'un complexe équimoléculaire $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ et $\text{TBP} \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$



obéissant à la loi d'action de masse

$$\frac{[\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3]_{\text{org}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}} [\text{TBP}]_{\text{org}}} = \text{constante} \quad (24)$$

- Gresky, Savolainen et autres 1952 [82], repris par Olander 1961 [48], indiquent la suite de réactions suivantes :



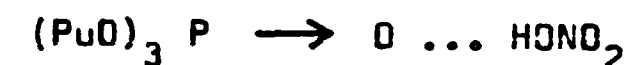
donnant évidemment la réaction globale (23).

- Alcock, Mc Kay et autres 1956 [45] confirment que la principale espèce extraite, aux basses et moyennes acidités, serait le complexe 1/1 non hydraté $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$. Ils s'appuient sur les considérations suivantes :

- 1) proportionnalité approximative, à une acidité aqueuse donnée, entre la concentration de l'acide nitrique et la concentration du TBP dans la phase organique.
- 2) tendance prononcée à la saturation de la phase organique quand la composition 1/1 est atteinte.
- 3) aux faibles concentrations de TBP (1,9 % dans le kérosène) les données expérimentales concordent bien avec la courbe tirée de la loi d'action de masse (24).

4) aux très hautes acidités, dans le système TBP-kérosène- $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ une troisième phase peut être obtenue, de composition approximative $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$.

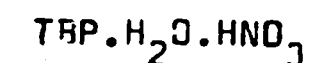
La formule probable du composé serait:



Aux hautes acidités il y aurait possibilité de formation de composés tels que

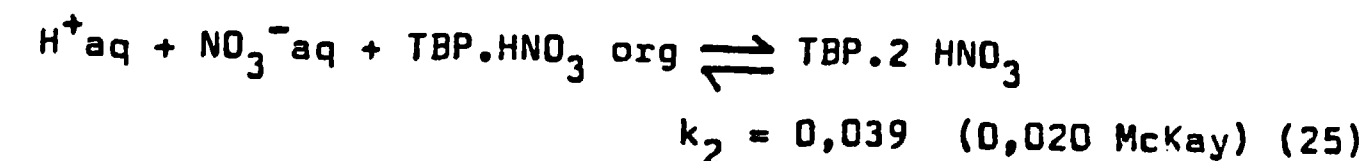
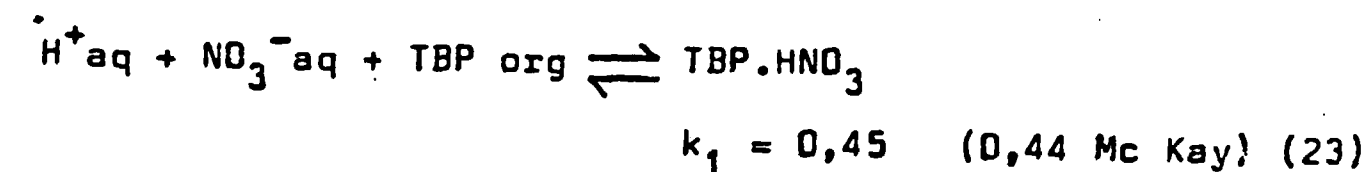


Mais le rapport des concentrations de l'eau et de l'acide nitrique à la concentration du TBP est toujours plus grand que l'unité. L'existence supposée aux basses et moyennes acidités de $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ n'explique pas la solubilité de l'eau, à moins d'admettre l'existence de



et peut-être même d'autres hydrates. A 100 % de TBP, le processus initial serait la transformation de $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ au fur et à mesure que l'acidité augmente.

- Allen et de Sesa 1957 [80] partant des travaux non publiés de Mac Kay [110] calculent les constantes de formation de $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ et $\text{TBP} \cdot 2 \text{HNO}_3$



Dans un solvant équilibré avec une phase aqueuse 8 N, il y aurait environ 50 % de chaque complexe.

- Rozen et Khorkhorina 1957 [99] admettent le complexe $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ jusqu'à 8 N. Le degré de dilution du TBP n'influe pas sur le degré de liaison de HNO_3 .

- Hesford et Mc Kay 1958 [111] montrent que l'hypothèse selon laquelle HNO_3 est complètement dissocié en phase aqueuse conduit à des résultats erronés.

- Tuck 1958 [101] étudie les changements de volume des deux phases. Il montre que, jusqu'à une acidité de 3,6 N en phase organique, il se forme $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$, par addition de HNO_3 à l'oxygène du groupe phosphoryl $\text{P} \rightarrow \text{O}$. Puis lorsque cet oxygène est saturé, une molécule supplémentaire d'acide, sous forme de $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$, se fixe à un oxygène d'un groupement ester $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ pour donner $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HNO}_3$.

- Korpak et Deptuta 1958-1960 [57] étudient la répartition de l'acide nitrique entre une phase aqueuse et le TBP à 5 % dilué dans du mépasin. Ils admettent l'existence des quatre complexes $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$, $\text{TBP} \cdot 2 \text{HNO}_3$, $\text{TBP} \cdot 3 \text{HNO}_3$ et $\text{TBP} \cdot 4 \text{HNO}_3$, et ne tiennent pas compte du rôle de l'eau, vu la grande dilution du TBP. Les 4 molécules de HNO_3 seraient coordonnées aux 4 atomes d'oxygène du TBP. Les auteurs traitent du problème de la 3ème phase.

- Damiani et Fattore 1959 [102] étudient l'existence des espèces dans un domaine d'acidité compris entre 0 et 12 N en phase aqueuse.

La figure n° 22 montre la variation du nombre de moles, d'eau, d'acide nitrique et de la somme des deux, extraites par le TBP 100 % (en fonction de la concentration de l'acide en phase

aqueuse, que nous prendrons comme variable.

1) La quantité d'eau correspond au départ à la formule $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Après un bref palier, elle décroît en passant par un minimum aux environs de 7,8 N, puis croît lentement ensuite.

2) La quantité d'acide nitrique augmente constamment, en atteignant la valeur 1 pour le rapport HNO_3/TBP aux environs de 0,8 N.

3) La somme des molécules d'eau et d'acide nitrique est toujours supérieure au nombre de moles de TBP.

Les auteurs postulent l'existence des espèces suivantes :

$\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HNO}_3$
et construisent a priori la figure n° 23 donnant le pourcentage des différents complexes

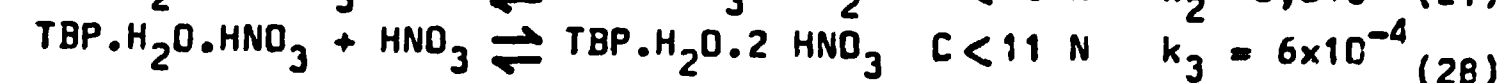
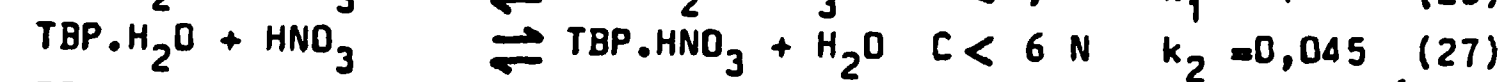
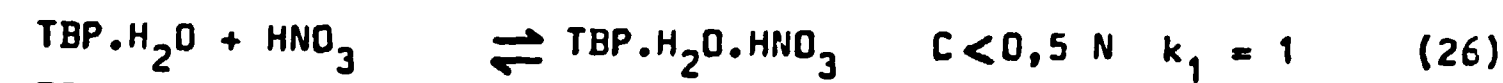
- $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$, présent au début, à sa plus grande concentration, décroît constamment jusqu'à 8 N, où il cesse d'exister

- $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$, présent dès le début, passe par un maximum aux environs de 4,5 N.

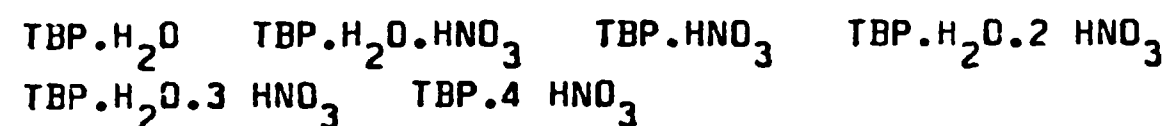
- $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ apparaît aux environs de 0,5 N, croît jusqu'aux environs de 7,8 N, puis décroît.

- $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HNO}_3$ apparaît vers 4,5 N, croît, lentement jusqu'aux environs de 7,8 N, puis rapidement ensuite.

Les auteurs donnent les équations de formation et les constantes correspondantes :



- Shuler 1960 [103] passe en revue les travaux de ses prédécesseurs. Il pousse les investigations jusqu'à une acidité de 24 N en phase aqueuse. Il étudie les mesures physico-chimiques suivantes : spectre de résonance magnétique protonique, spectre infra rouge, spectre proche infra rouge, densité, dilatation, mesure quasi dilatométrique. Il conclut à l'existence des espèces suivantes :

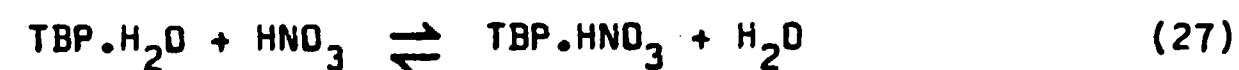
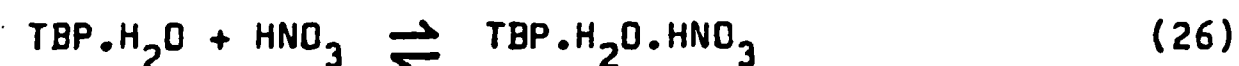


et construit la figure n° 24, donnant les concentrations des différentes espèces. Ses données se recoupent bien avec celles de Damiani et Fattore dans leur partie commune.

Shuler s'appuie sur les considérations suivantes :

- 1) le rôle de l'eau n'est pas toujours pris en considération
- 2) les réactions ne tiennent pas compte des concentrations à l'équilibre observées aux hautes acidités en phase aqueuse (miscibilité complète dans le cas du TBP 100 %)
- 3) la décroissance de la concentration du TBP dans la phase organique, fonction de l'acidité en phase aqueuse, n'est pas reconnue (voir fig. 25)
- 4) la formule moléculaire du TBP implique la possibilité d'un maximum de 4 positions de coordination (1 sur l'oxygène du groupe phosphoryl et 3 sur les oxygènes des groupes esters), alors que 2 seulement sont utilisées.

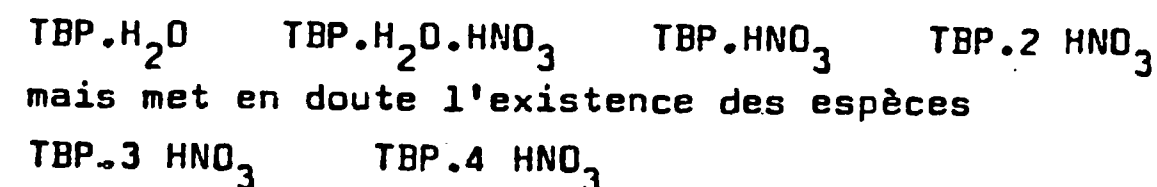
L'auteur donne les équations de formation suivantes :



Il se formerait $\text{TBP.H}_2\text{O.2 HNO}_3$ dans le TBP pur, et TBP.2 HNO_3 en présence de diluant, ce qui expliquerait les divergences de certains auteurs.

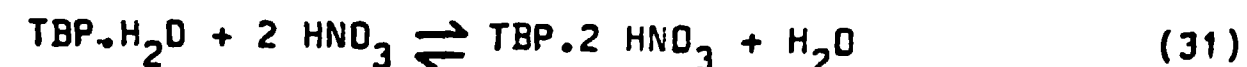
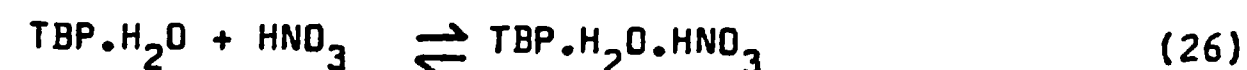
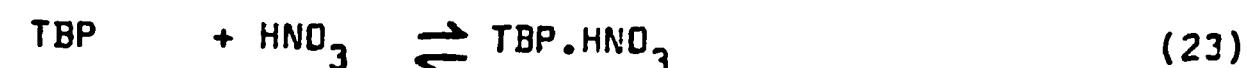
Shuler conclut que le système est d'une complexité bien plus grande qu'on ne pourrait le supposer de prime abord.

- Davis 1962 [104] étudie le système jusqu'à une acidité de 5 N en phase aqueuse, limite arbitraire choisie à cause de l'incertitude sur les coefficients d'activité de HNO_3 . Il reprend entièrement l'étude thermodynamique du problème. Il conclut à l'existence des espèces



Remarquons toutefois que, d'après les auteurs antérieurs, à une acidité de 5 N en phase aqueuse, les espèces TBP.3 HNO_3 et TBP.4 HNO_3 n'existent pas encore. Davis met en évidence, d'autre part, l'influence de la concentration du TBP sur la formation des complexes.

D'après Davis, les équations de formation seraient, suivant le pourcentage de TBP et l'acidité :

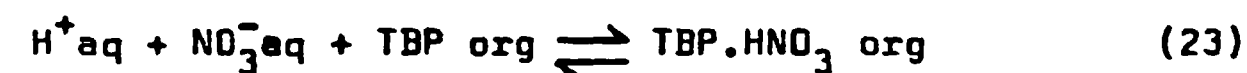


Enfin, il ne serait pas possible de calculer la quantité de chaque espèce formée.

4 - 6 - Etude thermodynamique.

4.6.1. Toutes les études partent des mêmes bases suivantes :

- On admet le plus généralement la réaction suivante :



- On suppose que l'électrolyte est complètement dissocié en phase aqueuse.

- On applique la loi d'action de masse aux activités

$$K_H = \frac{\frac{[TBP.HNO_3]_{org.}}{[H^+]_{aq.}[NO_3^-]_{aq.}[TBP]_{org.}}}{\frac{(TBP.HNO_3)}{(H^+)_{aq.}(NO_3^-)_{aq.}(TBP)_{org.}}} = \frac{\gamma_{TN}}{\gamma_{\pm}^2 \gamma_T} \quad (24)$$

les crochets se rapportent aux activités, les parenthèses aux concentrations

γ_{TN} coefficient d'activité du complexe $TBP.HNO_3$
dans la phase organique

γ_T coefficient d'activité du TBP "libre"
dans la phase organique

$\gamma_{\pm}$ coefficient d'activité des ions H^+ et NO_3^-
dans la phase aqueuse.

- le coefficient de partage D_H de l'acide nitrique est par définition

$$D_H = \frac{(TBP.HNO_3)_{org}}{(H^+)_{aq.}} \quad (32)$$

$$d'o\grave{u} \quad D_H = K_H \cdot (NO_3^-)_{aq.} \cdot (TBP)_{org.} \quad (33)$$

Or seule l'activité de l'acide nitrique est connue d'après d'autres travaux.

Les activités des 2 autres espèces sont inconnues, mais on peut obtenir leurs concentrations.

La concentration du complexe $TBP.HNO_3$ est égale à la totalité de la concentration de l'acide nitrique en phase organique

$$(TBP.HNO_3)_{org} = (HNO_3)_{org}$$

La concentration du TBP "libre" peut être égale à la concentration du TBP non complexé sous forme de $TBP.HNO_3$

$$(TBP)_{org} = (TBP)_{total} - (TBP.HNO_3)_{org} = (TBP)_{total} - (HNO_3)_{org}$$

4.6.2. A partir de là, les calculs divergent suivant les auteurs pour plusieurs raisons :

- Tous ne considèrent pas le même domaine d'acidité.
- Beaucoup simplifient en utilisant, plus ou moins explicitement les concentrations.
- Les concentrations employées ne sont pas les mêmes : bien souvent molarité, plus rarement, mais beaucoup mieux, les molalités.

Tout ceci explique, indépendamment des manipulations évidemment, que les K_H calculés ne s'appliquent pas rigoureusement aux mêmes choses.

Moore	{	1951	$\sqrt[4]{47}$	0,177
Flanary	(	1956	$\sqrt[2]{23}$	
Alcock, Mc Kay et autres		1956	$\sqrt[4]{45}$	0,16
Benedict et Pigford		1957	$\sqrt[4]{112}$	0,145
Rozen et Khorkhorina		1957	$\sqrt[4]{99}$	0,20
Adamskii et autres		1960	$\sqrt[4]{113}$	0,16
Collopy et Cavendish		1960	$\sqrt[4]{114}$	0,19
Davis		1962	$\sqrt[4]{104}$	0,20
Burns et Hanson		1964	$\sqrt[4]{106}$	0,19

4.6.3. Davis en 1962 a entièrement repris l'étude thermodynamique.

Il considère le domaine d'acidité en phase aqueuse 0-5 N et utilise comme concentrations les molalités (les valeurs correspondantes étant repérées par l'exposant m).

Il aboutit à l'équation suivante, basée sur la concentration de l'acidité en phase organique, et non en phase aqueuse comme l'avait fait la plupart des auteurs précédents

$$K_1^m = \frac{(HNO_3)_{org}^m}{\sqrt[4]{HNO_3}_{aq}^m \{3,75493 - (HNO_3)_{org}^m\}} \frac{Y_{TN}}{Y_T} \quad (34)$$

En transformant l'équation précédente et en passant aux logarithmes

$$\log \frac{K_1^m \cdot Y_T}{Y_{TN}} = \log \frac{(HNO_3)_{org}^m}{\sqrt[4]{HNO_3}_{aq}^m \{3,75493 - (HNO_3)_{org}^m\}} \quad (35)$$

Davis trouve que ses 109 résultats expérimentaux sont bien représentés, pour n'importe quelle concentration de TBP dans l'amsco (5 %, 10 %, 15 %, 30 %, 65 %, 100 %) par l'équation suivante fondamentale

$$\log \frac{K_1^m \cdot Y_T}{Y_{TN}} = \log \frac{(HNO_3)_{org}^m}{\sqrt{HNO_3}_{aq}^m \{3,75493 - (HNO_3)_{aq}^m\}} = A + B (HNO_3)_{org}^m \quad (36)$$

$$A = \log (B_1 + B_2 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)) = \log (0,2282 + 1,2397 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)) = \log K_1^m Y_T \quad (37)$$

Les nombres dont le logarithme est la constante A peuvent être décrits comme une fonction linéaire de $(Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)$, somme des fractions molaires du TBP et de l'eau dans la phase organique saturée d'eau et exempte d'acide. Ces nombres peuvent être interprétés comme produit $K_1^m \cdot Y_T$, où K_1^m est la constante d'équilibre thermodynamique et Y_T le coefficient d'activité moyen du TBP et du complexe $TBP \cdot H_2O$, dans la phase organique saturée d'eau et exempte d'acide. Quand la concentration du TBP dans l'amsco croît de 0 à 100 %, $K_1^m \cdot Y_T$ varie de 0,2 à 1,5 en unités de molalité.

$$B \cdot (HNO_3)_{org}^m = B_3 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)^{1/2} (HNO_3)_{org}^m = 0,4393 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)^{1/2} (HNO_3)_{org}^m = - \log Y_{TN} \quad (38)$$

Ces quantités B sont proportionnelles à la racine carrée de $(Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)$ et le produit peut être interprété comme $\log Y_{TN}$, où Y_{TN} est le coefficient d'activité moyen des espèces $TBP \cdot HNO_3$ et $TBP \cdot H_2O \cdot HNO_3$.

En concluant :

$$\log \frac{K_1^m Y_T}{Y_{TN}} = \log (B_1 + B_2 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)) + B_3 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)^{1/2} (HNO_3)_{org}^m \quad (39)$$

$$\log \frac{(HNO_3)_{org}^m}{\sqrt{HNO_3}_{aq}^m \{3,75493 - (HNO_3)_{org}^m\}} = \log (0,2282 + 1,2397 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)) + 0,4393 (Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)^{1/2} (HNO_3)_{org}^m \quad (40)$$

Les équations (39) et (40) contiennent donc 2 variables indépendantes $(HNO_3)_{org}^m$ et $(Y_{TBP}^o + Y_{H_2O}^o)$. Cette dernière peut être remplacée par son équivalent $(1 - 2Y_{dil}^o)$, où Y_{dil}^o est la fraction molaire du diluant dans la phase organique saturée d'eau et exempte d'acide. La signification de cette variable est que, pour une dilution donnée de TBP, c'est une constante.

4 - 7 - Prédiction des équilibres entre 0 et 4 N en phase aqueuse.

Burns et Hanson [106] ont établi une formule simple donnant le coefficient de partage D_H de l'acide nitrique à 20°C entre une phase aqueuse de concentration acide (H^+) comprise entre 0 et 4 N et une phase organique de concentration C en TBP.

Les auteurs partent de la réaction (23), combinent entre elles les équations (24) et (32) et simplifient par $\sqrt{H^+}_{aq} = \sqrt{NO_3^-}_{aq}$

Il vient :

$$D_H = \frac{K_H \cdot C (H^+)_{aq}}{1 + K_H \cdot (H^+)_{aq}^2} \quad (41)$$

D_H coefficient de partage de l'acide nitrique

K_H constante d'équilibre = 0,19

C concentration en TBP $C = \frac{\text{vol\%} \times 0,973 \times 10}{266,3}$ moles/litre

H^+ concentration de l'acide nitrique dans la phase aqueuse.

Dans les limites indiquées, l'accord est assez satisfaisant avec la réalité.

4 - 8 - Variation de volume.

Tuck en 1958 [101] étudie les variations de volume des 2 phases par mélange de 5 ml de TBP 100 % et de 5 ml d'acide nitrique. Les résultats sont montrés sur la figure n° 26. On remarque le changement de pente aux environs de 3,6 N (en phase organique), interprété par Tuck comme le passage du complexe $TBP.HNO_3$ au complexe $TBP.H_2O.2 HNO_3$.

Damien en 1965 [107] étudie la variation du volume spécifique de la phase organique dans le système TBP 30 % - dodécane - eau - acide nitrique en fonction de l'acidité en phase aqueuse et en phase organique. La figure n° 27, donnant la variation de $\frac{\Delta V}{V}$ en fonction de l'acidité en phase aqueuse, montre un changement de pente aux environs de 3,7 N. La figure n° 28, en fonction de l'acidité en phase organique, ne montre pas de cassure. Mais les essais s'arrêtent à une acidité de 9 N en phase aqueuse. Il aurait été intéressant de les poursuivre à plus haute acidité.

4 - 9 - VMP de l'acide nitrique.

Les données de Davis [17] sont rassemblées dans le tableau n° 26. Utilisant la valeur obtenue pour le VMP de l'eau, il calcule le VMP de HNO_3 . Il est compris entre 40,9 et 43,7 ml/mole et dépend du rapport TBP/diluant.

Tableau n° 26

VMP de HNO_3 dans le SYSTEME TBP-AMSCO 125-82- H_2O - HNO_3 à 25°C

fraction volumique du TBP	5	10	15	30	65	100	Moyenne
VMP de HNO_3 en ml	43,75	42,95	42,59	40,93	42,83	42,46	42,58

4 - 10 - VMA de l'acide nitrique.

Nous avons relevé les chiffres suivants, qui d'après la méthode de même de détermination s'appliquent au VMA de l'ensemble (eau + HNO_3)

Codding et autres	1951 [15]	TBP 30 % - gulf BT 25°C	0,046
Tuck	1958 [101]	TBP 100 %	
		(HNO_3) _{org} < 3,6N	0,0415
		(HNO_3) _{org} > 3,6N	0,055
Choffé et autres	1958 [115]	(TBP 40%-dodécane	20°C 0,046
Durand et autres	1958 [116]		
x	1959 [73]	TBP - dodécane 20°C.	voir tableau n° 27
Durand et, Talmont	1960 [71]	TBP 40%-dodécane	20°C 0,039
x	1965 [18]	TBP - dodécane 20°C.	voir tableau n° 27

Mais en réalité le VMA varie avec la concentration [17]. C'est ce que montre Damien [107]. Les résultats sont groupés dans le tableau n° 28. En négligeant les 2 premiers résultats, on constate effectivement qu'il y a croissance du VMA avec l'acidité. Nous avons essayé de relier ces résultats à la relation

Tableau n° 27 - VMA de HNO₃ dans le SYSTEME TBP-DODECANE-EAU-HNO₃ à 20°C

fraction volumique du TBP	[73] 1ère série					[73] 2ème série					[78]					
	d_4^{20} anhy- dre	d_4^{20} saturé 7,70 N	H ⁺ N	VMA ml	d_4^{20} anhy- dre	d_4^{20} saturé 8 N	H ⁺ N	VMA ml	d_4^{20} anhy- dre	d_4^{20} saturé 8 N	H ⁺ N	VMA ml	d_4^{20} anhy- dre	d_4^{20} saturé 8 N	H ⁺ N	VMA ml
5																
10	0,7826	0,7934	0,350	41,1	0,7810	0,7919	0,356	41,5	0,7724	0,7792	0,186	34,2*	0,7840	0,7950	0,372	42,6
20	0,8038	0,8249	0,710	41,4	0,8022	0,8235	0,723	41,8	0,8030	0,8260	0,731	39,3	0,8137	0,8408	0,924	41,4
25									0,8260	0,8570	1,092	41,9	0,8353	0,8715	1,276	41,5
30	0,8247	0,8548	1,045	41,5	0,8449	0,8834	1,426	42,6	0,8469	0,8862	1,462	42,7	0,8686	0,9162	1,830	42,6
35																
40	0,8460	0,8842	1,390	42,0	0,8673	0,9130	1,762	42,7								
50	0,8673	0,9126	1,725	42,4	0,8895	0,9424	2,079	42,2								
60					0,9109	0,9700	2,396	42,1								
70					0,9331	0,9970	2,722	42,4								
80					0,9553	1,0229	3,029	39,8								
90																
moyenne				41,7				41,9				41,7				41,7

* Ce chiffre n'a pas été pris en compte pour établir la moyenne.

de Masson par la formule suivante établie par la méthode des moindres carrés (les volumes étant exprimés en ml)

$$\Phi_{\text{HNO}_3} = 34,9 + 8,31 \sqrt{(\text{HNO}_3)_{\text{org}}} \quad (42)$$

Le tableau n° 28 contient le VMA calculé par cette formule et le % d'erreur Δ obtenu par la formule :

$$\Delta = \frac{\Phi_{\text{calculé}} - \Phi_{\text{expérimental}}}{\Phi_{\text{calculé}}} \quad (43)$$

On constate que l'accord est d'autant meilleur que la concentration en acide en phase organique est plus élevée, ce que montre la figure n° 29.

Nous savons que la densité d'une phase organique nitrique chargée uniquement en acide nitrique est donnée par la formule

$$d = \delta + \left(\frac{M}{1000} - \delta \cdot \Phi \right) c \quad (17)$$

qui, avec le TBP 30 % dodécane à 20°C devient

$$d = 0,8265 + (0,063 - 0,8265 \Phi) H^+ \quad (44)$$

Suivant la valeur adoptée pour le VMA de l'acide nitrique, la formule (44) deviendra

$$\Phi_{\text{HNO}_3} = 0,042 \quad d = 0,8265 + 0,028 H^+_{\text{org}} \quad (45)$$

$$\Phi_{\text{HNO}_3} = 0,035 + 0,0083 \sqrt{H^+_{\text{org}}} \quad d = 0,8265 + 0,034 (H^+)_{\text{org}} - 0,007 (H^+)_{\text{org}}^{3/2} \quad (46)$$

Tableau n° 28

VMA de HNO_3 dans
le SYSTEME TBP 30 % - DODECANE - H_2O - HNO_3 à 24°C

acidité N	VMA de HNO_3 en ml	VMA calculé	erreurs %
0,02	(61)	-	-
0,06	(32)	-	-
0,12	38	37,8	- 0,5
0,18	38	38,4	1,0
0,23	35	38,9	10,0
0,29	41	39,4	- 4,1
0,34	42	39,7	- 5,8
0,37	42	39,95	- 5,2
0,50	41	40,8	- 0,5
0,69	40	41,8	4,3
0,85	42	42,6	1,4
0,96	43	43,0	0
1,01	43	43,25	0,6
1,07	44	43,5	- 1,15
1,11	44	43,65	- 0,8
moyenne*	41,0		

* Nous avons exclu du calcul de la moyenne les 2 premiers résultats.

4 - 11 - Solubilité de l'acide nitrique en présence d'ions étrangers.

De même que la solubilité de l'eau est réduite par la présence de l'acide nitrique, de même la solubilité de l'acide nitrique est réduite par la présence d'ions étrangers, tout spécialement l'uranium et le plutonium. L'acidité "libre" est proportionnelle à la quantité de TBP non complexé. Or l'uranium VI et le plutonium IV forment avec le TBP les complexes $2 \text{TBP} \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et $2 \text{TBP} \cdot \text{Pu}(\text{NO}_3)_4$. L'acidité "libre" d'une phase organique, contenant du nitrate d'uranyle et de plutonium, est donnée par la formule suivante, les concentrations étant exprimées en moles/litre

$$(\text{HNO}_3)_{\text{avec U et Pu}} = (\text{HNO}_3)_{\text{sans U et Pu}} \times \frac{(\text{TBP}) - 2(\text{U}) - 2(\text{Pu})}{(\text{TBP})} \quad (47)$$

Dans le cas du TBP 30 %-dodécane, les concentrations étant exprimées en g/l, la formule (47) devient :

$$(\text{HNO}_3)_{\text{avec U et Pu}} = (\text{HNO}_3)_{\text{sans U et Pu}} \times \frac{1,10 - 2 \frac{\text{U g/l}}{238} - 2 \frac{\text{Pu g/l}}{239}}{1,10} \quad (48)$$

Cette formule permet de construire des courbes donnant directement l'acidité $\overline{[15]}$ $\overline{[87]}$.

4 - 12 - Problème du nombre de phases.

Le système TBP-diluant-eau-acide nitrique comporte habituellement deux phases. Exceptionnellement, il peut en comporter 1 ou 3.

- 1 seule phase. Il y a miscibilité complète du TBP sans diluant et de l'acide nitrique au-dessus de 18,2 N, lorsque la constante dissociation de l'acide est zéro. Schuler [103].

- 3 phases. Alcock, Mc Kay et autres [45] parlent de la possibilité de l'apparition d'une troisième phase (2ème phase organique) aux hautes acidités, dans le système TBP-kérosène-eau- HNO_3 . Korpak et Deptuta (1960) étudient le problème avec du TBP à 5 % dilué dans du mépasin à $18^\circ \pm 2^\circ\text{C}$. Il y a apparition de la 3ème phase entre 17,1 et 19,8 N. [57]

Cinquième partie

SOLVANT INDUSTRIEL

5 - 1 - Qualités d'un solvant.

La qualité d'un solvant industriel est estimée à l'aide des mesures ou tests suivants :

- rapport de désengagement ou temps de décantation de l'émulsion
- tension interfaciale
- indice de permanganate ou pouvoir réducteur
- courant de diffusion polarographique
- test Z de Garret $\overline{117}$. C'est le nombre de moles de ^{95}Zr retenues dans 10^9 litres de solvant ayant subi un traitement particulier
- test H $\overline{54}$ identique au précédent, le Zr étant remplacé par le ^{181}Hf
- calcium test $\overline{118}$ très voisin du test Z. Il diffère de celui-ci par un traitement supplémentaire à $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide.
- facteur de décontamination
- quantité d'uranium restant en phase organique après réextraction.
- quantité de HDBP et H_2MBP formée.

5 - 2 - Purification des solvants récupérés $\overline{28}$ $\overline{118}$ $\overline{119}$

On peut purifier les solvants usés par des traitements chimiques (lavage avec Na_2CO_3 , NaOH , KMnO_4 , MEA, H_2SO_4) ou par des traitements physiques (absorption, distillation, entraînement à la vapeur).

5.2.1. Lavage au carbonate de sodium.

C'est la méthode classique par excellence.

Le premier stade est le lavage du solvant avec une solution diluée de carbonate à 5 % (ou même à saturation). L'uranium est extrait en phase aqueuse sous forme d'uranyl carbonate. Les produits de dégradation HDBP et H_2MBP forment des sels solubles en solution aqueuse avec le sodium.

Le deuxième stade est le lavage à l'eau, afin de casser les émulsions qui se sont formées pendant le lavage au carbonate.

Le troisième stade est le lavage avec une solution très diluée d'acide nitrique pour la même raison que précédemment. Ce lavage acide est même assez souvent supprimé.

Le rapport des débits organique/aqueux a une influence dans la formation des émulsions.

Par cette méthode, il est possible de régénérer un solvant à 60-70 % de sa capacité d'extraction originale. En général, cette méthode est bonne pour un solvant qui a été irradié jusqu'à des doses de 2 à 3 wh/l.

5.2.2. Lavage à la soude.

Cette méthode très voisine de la précédente est plus efficace.

5.2.3. Lavage à la soude et au carbonate.

C'est une combinaison des deux méthodes précédentes. Elle est très efficace. On commence par un lavage à la soude, puis on continue par un lavage au carbonate et on termine par un lavage à l'eau.

5.2.4. Lavage au permanganate de potassium.

Il y a dégagement d'un grande quantité de chaleur et formation d'un précipité noir (MnO_2 probablement) qui fixe l'uranium et les produits de dégradation, mais en même temps le permanganate oxyde le TBP d'une façon non négligeable.

5.2.5. Lavage à la mono éthanol amine MEA.

Cette méthode de régénération serait la meilleure. Les lavages régénèrent le solvant dégradé et lui rendent des propriétés semblables à celles d'un solvant frais. Mais les inconvénients de cette méthode sont le prix relativement élevé de la MEA, le coût de sa régénération et sa forte solubilité dans le solvant.

5.2.6. Lavage à l'acide sulfurique.

Ce procédé permet d'éliminer l'uranium, mais non les produits de dégradation. Dans l'acide sulfurique dilué, le zirconium est précipité mais se redissout quand la concentration en acide augmente. L'acide sulfurique est capable de retirer les nitro-paraffines, mais l'efficacité de cette méthode est réduite par la présence de faibles quantités d'ions NO_3^- , ce qui est presque toujours le cas.

5.2.7. Absorption.

On a essayé l'absorption sur alumine activée, MnO_2 , permanganate et bauxite. La bauxite entre autre est efficace pour réduire le temps de coalescence, diminuer la rétention de l'uranium et la quantité de HDBP. Mais cette méthode est impraticable à cause de la régénération très difficile de la bauxite nécessaire.

5.2.8. Distillation.

Le TBP, le diluant et les impuretés ont des points d'ébullition très différents entre eux. Mais dès $150^\circ C$, le TBP commence à se décomposer de manière appréciable, ce qui nécessite d'opérer sous vide et augmente la complexité et le prix de revient.

La distillation flash a aussi été proposée. Le solvant est séparé par "flash" sous 0,5 mm de Hg en ses deux composants et chacun d'eux est distillé dans une colonne de fractionnement sous 20 ou 50 mm de Hg.

5.2.9. Entraînement à la vapeur.

Ce procédé ne serait pas efficace pour récupérer le solvant. Auchapt et autres [32] et Clark [120] ont repris entièrement le problème.

5 - 3 - Données économiques.

En janvier 1966, les prix pratiqués s'établissaient ainsi, toutes taxes comprises :

TBP	7,25 F le kg	(S.P.C.S. Bezons)
, dodécane	2,80 F le kg	(Progil)

ce qui remet le litre de TBP 30 %-dodécane à environ 3,60 F.

BIBLIOGRAPHIE

1ère Partie

- [1] T.H. DURRANS - Solvents (6e edition) page 190 (1950)
Chapman and Hall Ltd
- [2] L. SCHEFLAN and M.B. JACOBS - The handbook of solvents
page 658 (1953) - Van Nostrand Company Inc.
- [3] C. MARSDEN and S. MANN - Solvents guide (2e edition)
1963 - Cleaver-Hume Press Ltd
- [4] Handbook of chemistry and physics (45e edition) -
page C 473, 1964-1965 - The Chemical Rubber
publishing
- [5] N.A. LANGE - Handbook of Chemistry (9e edition) page 702
(1956) - Mc Graw Hill Book Company
(Dernière publication : 10e edition 1961)
- [6] J.C. WARF - Extraction of cerium IV nitrate by butyl
phosphate - Rapport américain AECD 2524 (1947)
Déclassifié le 11 mars 1949 - J. Amer. Chem. Soc.
71, pages 3257-3258 (1949)
- [7] S.M. STOLLER, R.B. RICHARDS editors - Reactor Handbook
(2e edition) Volume II - Fuel Reprocessing -
pages 123-129 (1961) Interscience publishers.
- [8] F.R. BRUCE, J.M. FLETCHER, H.H. HYMAN, editors -
Progress in Nuclear Energy - Série III - Process
Chemistry - Volume 2 pages 557-559 (1958) Pergamon
Press
- [9] L.L. SMITH - Solvent extraction data for plutonium.
A compilation of data in the literature - Rapport
américain DP 700 - pages 260-262 (1962)

- [10] Réf. [8] pages 560-561
- [11] A. BATHELLIER, G. KOEHL, J.J. PEREZ, A. CHESNE - Utilisation de la tri-laurylamine au retraitement des combustibles irradiés - Rapport CEA R 2594, pages 2-3 (1964)
- [12] Réf. [8] pages 546-556
- [13] D.P. EVANS, W.C. DAVIES and W.J. JONES - The lower trialkyl orthophosphates - part I
J. Chem. Soc. (1930) pages 1310-1313
- [14] L.L. BURGER and C.M. SLANSKY - Density and viscosity of solutions in the tributyl phosphate process for uranium recovery - Rapport américain HW 15 233 (1949)
- [15] J.W. CODDING, W.O. HAAS, F.K. HEUMANN - Equilibrium data for purex systems - Rapport américain KAPL 602 (1951)
- [16] G.K. ESTOK and W.W. WENDLANDT - Electric moments of some alkyl phosphates and thiophosphates -
J. Amer. Chem. Soc. 77, page 4768 (1955)
- [17] W. DAVIS - Thermodynamics of extraction of acid nitric by tri-n-butyl phosphate hydrocarbon diluent solutions - II Densities, molar volumes and water solubilities of TBP-Amsco 125-82 - HNO_3 - H_2O solutions - Nucl. Sc. Eng. 14 pages 169-173 (1962) 2
Rapport américain ORNL TM 116
- [18] Travaux personnels - Résultats non publiés (1965)
- [19] L.L. BURGER - Comparison of diluents for tributylphosphate - Rapport américain HW 19 065 (1950)
- [20] C.J. HARDY, D. FAIRBURST, H.A.C. Mc KAY and (miss) A.M. WILSON - Extraction of water by tri-n-butyl phosphate - Trans of the Faraday Soc. n° 501 vol. 60 part. 9 - pages 1626-1636 (1964)
- [21] A.I. VOGEL and D.M. COWAN - Physical properties and chemical constitution - Part VII Alkyl sulphides, disulphides, sulphites, sulphates and orthophosphates.
J. Chem. Soc. (1943) page 24
- [22] Données du fournisseur "Albright and Wilson - organic chemical division - 49 Park Lane - London W.1"

- [23] J.R. FLANARY - Séparation de l'uranium et du plutonium des produits de fission : méthode d'extraction par solvant au moyen du phosphate de tributyle - Actes de la Conférence Internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques - Genève 1955 - P 539 - Vol IX - pages 608 et 610 de l'édition française.
- [24] C.R. NOLLER and G.R. DUTTON - Note on the preparation of trialkyl phosphates and their use as askylating agents - J. Am. Chem. Soc. 55 page 424 (1933)
- [25] E.S. LANE - Tributyl phosphate purification by distillation over alkalies - Rapport anglais AERE C/M 140 (1957)
- [26] Reactor Science and Technology - Vol 3 n° 1 march 1953 - TID 2008 page 122 - Cité dans [49] HW 40 910 ref. 18
- [27] W.H. BALDWIN, C.E. HIGGINS and B.A. SOLDANO - The distribution of monovalent electrolytes between water and tributyl phosphate - J. phys. chem. 63 page 118 (1959)
- [28] Réf. [8] L.L. BURGER - pages 307-319
- [29] L.L. BURGER and R.C. FORSMANN - The solubility of tributylphosphate in aqueous solutions - Rapport américain HW 20 936 (1951)
- [30] A. FAURE and W. DAVIS - Measurement of the vapor pressure of TBP - Rapport américain ORNL 3236 (1961)
- [31] J.J. VAN AARTSEN and A.E. KORVEZEE - The ternary system - carbon tetrachloride - water - tributylphosphate TBP - Recueil des travaux chimiques des Pays Bas 83 (7) pages 752-763 (1964)
- [32] P. AUCHAPT, R. SAUTRAY, B. GIRARD - Purification des solvants par entraînement à la vapeur d'eau - Rapport CEA R 2404 (1964)
- [33] A. DREEBEN - Determination of the specific heats of some purex solvents and diluents - Rapport américain KAPL 834 (1952)
- [34] D.G. TUCK - Solvent extraction studies - part 4 - viscosity measurements on the system nitric acid + tri-n-butyl phosphate - Trans Faraday Soc. 57, p. 1297 (1961)

- [35] Institut français du pétrole - Communication privée.
- [36] T.V. HEALY and B.E. BROWN - Extraction of alkali salts into organic solvents - Rapport anglais C/R 1970 (1956)
Part III. Partition and related data for H, Li, Na, K and Cs nitrates between water and tributyl phosphate.
- [37] J.J. BULMER, H.A. OHLGREN and J.G. LEWIS - Study of the feasibility of aqueous recovery of spent fuels - Part 2. Properties of material undergoing chemical processing - Rapport américain AECU 3161, p. 35 (1954)
- [38] A.H. BUSHEY - Quaterly progress report, chemistry unit, jan-mar 1953 - Rapport américain HW 27 727, page 46 (1953)
Cité dans [49] HW 40 910 ref. 74
- [39] C.J. CUTCLIFFE and A.H.S. MATTERSON - Travail non publié.
Cité dans [45], ref. 5
- [40] G. CHARLOT et E. TREMILLON - Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, page 425 (1963).
Gauthier Villars, Paris.
- [41] B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA and M. CHMIELOWSKA - The behaviour and structure of uranyl nitrate in organic solvents. I The studies of uranyl nitrate hexahydrate organic solutions by conductivity method. J. Inorg. Nucl. Chem. 20, p. 108 (1961)
- [42] A.E. ARBUZOV and P.I. RAKOV - Dipole moments of esters of phosphoric, phosphorous and phosphonic acids - Izvest. Akad. Nauk SSSR - Otdel Khim. Nauk. 1950 p. 237-246. Chem. Abs. 44 8713 g
- [43] W.F. JOHNSON and R.L. DILLON - Physical properties of tributylphosphate diluent solutions - Rapport américain HW 29 086 (1953)
- [44] J. KENNEDY and S.S. GRIMLEY - Radiometric studies with phosphorus-32 labelled tri-n-butyl-phosphate - part 1. Solubility and distribution studies - Rapport anglais AERE CE/R 1283 (1953)

- [45] K. ALCOCK, S.S. GRIMLEY, T.V. HEALY, J. KENNEDY and H.A.C. Mc KAY - The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part. 1. The system TBP + diluent + H₂O + HNO₃ - Trans Faraday Soc. 52, p. 39-47 (1956)
- [46] C.E. HIGGINS, W.H. BALDWIN and B.A. SOLDANO - Effects of electrolytes and temperature on the solubility of tributyl phosphate in water - J. phys. chem. 63, p. 114 (1959)
- [47] R. LEE MOORE - The mechanism of extraction of uranium by tributylphosphate - Rapport américain AECD 3196 (1951)
- [48] D.R. OLANDER, L. DONADIEU and M. BENEDICT - The distribution of nitric acid between water and tributyl phosphate-hexane solvents
AI Ch E Journal 7, p. 156 (1961)
- [49] L.L. BURGER - The chemistry of the tributyl phosphate-nitrates complexes - Rapport américain HW 40 910 (1955)
- [50] T.T. COLVIN, G.M. NICHOLS and T.H. SIDDALL - Interim technical report - TNX evaporator incident
january 13, 1953 - Rapport américain DP 25 (1953)
- [51] G. STARR NICHOLS - Decomposition of the tributyl phosphate-nitrates complexes - Rapport américain DP 526 (1960)
- [52] PLUEDDEMAN E (Food machinery and Chemical corporation)
brevet américain USP 2, 494, 310 10-1-1950
Chem. Abs. 44, 3005 c
- [53] T.L. DAWSON, A.R. LOWE - Tri-n-butyl phosphate as a solvent - Parts 1 to 3 - Rapport anglais RDBW 8046 (1953)
Cité dans [49] HW 40 910 réf. 11
- [54] A.M. AIKEN - TBP process II - Research council atomic energy project - Rapport canadien CEI 20.
- [55] B.O. FIELD and E.N. JENKINS - Degradation of diluents used with TBP in solvent extraction.
Rapport anglais AERE R 3507 (1960)

- [56] P.J.P. CHASTAGNER, B.P. DENNIS, R.S. ONDREJCIN, D.L. WEST and R.N. WILHITE - Evaluation of "Adakane 12" for purex use - Rapport américain DP 601 (1961)
- [57] C. DEPTUTA / W. KORPAK - The tri-N-butyl phosphate (TBP) - diluent - HNO_3 - H_2O system Nuklonika 5 page 53 (1960) - Rapport polonais NP 7237 (1958)
- [58] Données du fournisseur Esso "Solvesso" - Solvants aromatiques pour l'industrie"
- [59] R.M. WAGNER - The hydrolysis products of tributyl phosphate and then effects on the tributyl phosphate process for uranium recovery - Rapport américain HW 19 959 (1951)
- [60] R.M. WAGNER - Nitration reaction of shell spray base under purex waste recovery process conditions - Rapport américain HW 26 517 (1952)
- [61] J.R. FLANARY et al - Purex process laboratory development progress report - may july 1952 - Rapport américain ORNL 1481 (1952) Cité dans [7] réf. 88
- [62] J.R. FLANARY et al. - Progress report on purex process laboratory development - february april 1952 - Rapport américain ORNL 1343 (1952) Cité dans [7] réf. 89
- [63] R.H. MODRE - Chemical stability of purex and uranium recovery process solvent - Rapport américain HW 34 501 (1955)
- [64] W.A. BURNS et al. - Hanford non publié. Cité dans [7] réf. 86
- [65] J.R. FLANARY et al. - Purex process laboratory development progress report - August 1952 - january 1953 - Rapport américain ORNL 1548 (1953)
- [66] Minutes of symposium : nitric acid - organic materials reactions - Rapport américain ANL 5128 (1953) Cité dans [7] réf. 93
- [67] B.P. DENNIS, R.S. ONDREJCIN, J.W. NEHLS and D.L. WEST - Evaluation of hydrocarbon diluents for the purex process - Rapport américain DP 671 (1961)

- [68] B. GOLDSCHMIDT, P. REGNAUT - I. PREVOT - Un procédé par solvant pour l'extraction du plutonium de l'uranium irradié dans les piles - Actes de la Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques - Genève 1955 - P 349 Vol. IX, page 567 de l'édition française.
- [69] P. REGNAUT, P. FAUGERAS, A. BRUT, R. HELOU et A. REDON - Le traitement de l'uranium irradié - Résultats d'exploitation de l'usine pilote de Fontenay-aux-Roses - Actes de la deuxième Conférence internationale des nations unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques - Genève 1958 - P 1172, Vol. 8, page 76 de l'édition française.
- [70] Institut français du pétrole - Communication privée.
- [71] J. DURANDET et X. TALMONT - Extraction liquide-liquide. Influence de la variation des propriétés physiques sur le fonctionnement des colonnes à pulsations. Nuclear Congress Section fuel technology avril 1960. Bulletin d'Inf. Scient. et Techniq. du CEA n° 42 juillet-août 1960.
- [72] Institut français du pétrole - Communication privée.
- [73] Travaux de laboratoire - Résultats non publiés 1959.
- [74] A. JOUAN - Communication privée.

2ème Partie

- [75] C. JOUANNAUD - L'expérience de Marcoule dans le traitement par solvant TBP des combustibles irradiés - Symposium sur la chimie du traitement par voie aqueuse des combustibles irradiés - Bruxelles avril 1963 - page 168
- [76] P. SOUCHAY - Chimie générale - Thermodynamique chimique (2e édition) page 66 - Masson et Cie (1964)
- [77] D.O. MASSON - Phil. mag. [77] 8 218 (1929)
Citée par H.S. HARNED and B.B. OWEN - The physical chemistry of electrolytic solutions. 2e édition Reinhold publishing company (1950) page 250 réf. 62
- [78] J.S. ANDERSON and K. SADDINGTON - The use of radioactive isotopes in the study of the diffusion of ions in solutions - J. Chem. Soc. 1949 suppl. 4.2 pages 381-386
- [79] K. SADDINGTON - The self diffusion of uranium ions in solution - Rapport anglais AERE C/R 626 (1950)
- [80] R.J. ALLEN and M.A. de SESA - New and improved analyses for tri-n-butyl phosphate
Nucleonics - vol. 15 n° 10 pages 88-89 - Oct. 1957
- [81] E.A. BROWN - The determination of tributyl phosphate by an acid saturation method -
Rapport américain FMPC 66 (1952)
- [82] A.T. GRESKY, M.R. BENNET, S.S. BRANDT, W.T. Mc DUFFEE and J.E. SAVOLAINEN - Laboratory development of the thorex process -
Rapport américain ORNL 1367 (rev) (1952)
- [83] D.A. HAMMOND - Technical report on the expanded harshaw TBP extraction process -
Rapport américain NYO 1468 (1954)

- [84] Oak Ridge National Laboratory - Master analytical manual - Method n. 9 012 206 (1953). Tributyl phosphate in organic diluents, acid equilibration method.
- [85] "CACTUS" - Cahier Analyses de Contrôle de Traitement Usines de Séparation de Combustibles irradiés - 1 contrôle du traitement.
norme 35 - Dosage du phosphate de tributyle dans le mélange phosphate de tributyle-dodécane
norme 36 - Dosage du dodécane dans le mélange phosphate de tributyle-dodécane.
CEA
- [86] Institut français du pétrole - Communication privée.
- [87] J. DURANDET, X. TALMONT, Ph. RENAULT, Y.L. GLADEL et P. REGNAUT - Extraction du nitrate d'uranyle par solvant - Détermination de l'efficacité des extracteurs.
32e Congrès international de Chimie Industrielle Barcelone, octobre 1960.
Chimie et Industrie - Génie chimique. Vol. 86, n° 2 pages 29 à 38. août 1961.

3ème Partie

- [88] R.M. WAGNER and R. FARRAND - Radiation stability of organic liquids - Rapport américain TID 5635 (1960)
- [89] J.J. KRIEG - Pilot plant studies of purex clarification by a 40-in bird liquid-liquid-solid centrifuge. Rapport américain HW 31 962 (1954) Cité dans [7] réf. 96
- [90] E. BULLOCK and D.G. TUCK - Interaction of tributyl phosphate with water - Trans. Faraday Soc. 59 p 1293 (1963)
- [91] C.E. COBB - travail non publié Cité dans [36] réf. 7 et dans [45] réf. 6
- [92] B.B. MURRAY and R.C. AXTMANN - Water content of tributyl phosphate by high resolution nuclear magnetic resonance - Anal. Chem. 31 p. 450-451 (1959)
- [93] A.S. KERTES and V. KERTES - Solvent extraction of minerals acid - IV Solute-solvent interaction in the system perchloric acid-water-tri N butyl phosphate - J. appl. Chem. 10 p. 287-292 (1960)
- [94] K. NUKADA, K. NAÏTO, U. MAËDA - On the mechanism of the extraction of uranyl nitrate by tributylphosphate-infrared study - Bull. Chem. Soc. Japan 33 p. 894 (1960)
- [95] M.A. EL GUEBEILY, E. HALLABA and R.A.I. AZZAM - On the behaviour of nitrosylruthenium nitrate complexes in TBP-HNO₃ system - Actes de la troisième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques - Genève 1964 - P 823 Vol. 10 page 452 de l'édition multilingue.
- [96] D.C. WHITNEY and R.M. DIAMOND - The extraction of acids by basic organic solvents. I Tributyl phosphate HClO₄ and tributylphosphate-HReO₄. J. phys. Chem. 67 p. 209-216 (1963) - Rapport américain UCRL 10 063 (1962)

4ème partie

- [97] R.A. FOOS and H.A. WILHELM - Separation of yttrium and some rare earths by liquid liquid extraction - Rapport américain ISC 695 (1954)
- [98] D.F. PEPPARD, G.W. MASON and J.L. MAIER - Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium and zirconium in certain tributyl phosphate mineral acid systems - J. inorg. nucl. chem. 3 p. 226 (1956)
- [99] A.M. RDZEN and L.P. KHORKHORINA - On the thermodynamics of extraction by tributylphosphate - Zhurn. Neorg. Khim. vol 2 n° 8 p. 1956-1969 (1957) - Journal of inorganic chemistry p. 389-410
- [100] COLLOPY T.J. et autres. - Summary technical report for the period january 1, 1958 to march 31, 1958 - 2e partie Bonding in the tri-n-butyl phosphate-H₂O-U-Acid system Rapport américain NLCO 725 (1958)
- [101] D.G. TUCK - Solvent extraction studies - part. II. The system nitric acid-water-tri-n-butyl phosphate. J. chem. Soc. (1958) p. 2783-2789
- [102] L. DAMIANI and V. FATTORE - Nitric acid, water and tributylphosphate equilibrium system. Energia Nucleare 6 p. 793-798 (1959)
- [103] W.E. SHULER - Nitric acid species in tri-n-butylphosphate solutions - Rapport américain DP 513 (1960)
- [104] W. DAVIS - Thermodynamics of extraction of nitric acid by tri-n-butyl phosphate - hydrocarbon diluent solutions. I. Distribution studies with TBP in Amsco 125-82 at intermediate and low acidities - Nucl. sc.eng. 14 p. 159-168 (1962)

- [105] J.W. CODDING, W.O. HAAS and F.K. HEUMANN - Tributyl phosphate - hydrocarbon systems - Organizing data. IEC 50 p. 146 (1958)
- [106] P.E. BURNS and C. HANSON - Distribution of nitric acid between tri-n-butyl phosphate and water - J. appl. Chem. 14 p. 117-121 (1964)
- [107] Mme N. DAMIEN - Communication privée
- [108] R.L. MOORE - The extraction of uranium in tributyl phosphate metal recovery process - HW 15 230 (1949) Cité dans [80] ref. 23, dans [100] ref. 4
- [109] D.E. MEYERS and R.W. STOUGHTON - Chemistry division quarterly progress report for period ending june 30. 1950 - Inorganic species extraction in solvent extraction - Rapport américain ORNL 795 (1950) Cité dans [82] réf. 57
- [110] H.A.C. Mc KAY, W.H. HARDWICK and F.C. BEDFORD - Rapport anglais AERE 923 (1952) (secret)
- [111] E. HESFORD and H.A.C. Mc KAY - The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 3 extractions at trace concentrations - Trans. Faraday Soc. 54 p. 573 (1958)
- [112] M. BENEDICT and T.H. PIGFORD - Nuclear Chemical Engineering pages 215-217 (1957) Mc Graw Hill.
- [113] W.M. ADAMSKII, S.M. KARPACHEVA, I.N. MEL'NIKOV and A.M. ROZEN - The influence of temperature on the extraction of nitric acid by tributyl phosphate - Radiokhimiya. 2 p. 13-19 (1960)
- [114] T.J. COLLOPY and J.H. CAVENDISH - Equilibrium constants for the system tri-n-butyl phosphate-water-nitric acid - J. phys. Chem. 64, p. 1328-1330 (1960)
- [115] Institut français du pétrole - Communication privée.
- [116] J. DURANDET, D. DEFIVES, B. CHOFFE et Y.L. GLADEL - Etude des colonnes à pulsations à l'aide du système nitrate d'uranyle-acide nitrique-eau-tributylphosphate. Deuxième conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Genève 1958. P. 1173. Vol. 8, p. 126 de l'édition française.

5ème partie

- [117] T.B. GARRET - A test for solvent quality Rapport américain DP 237 (1957)
- [118] C.A. BLAKE, W. DAVIS and J.M. SCHMITT - Properties of degraded TBP-amscosolutions and alternative extractant diluent system. Solvent extraction chemistry symposium Gattinburg Oct. 1962 Nuclear Science and Engineering. Vol. 17 n° 4 pages 626 à 637 (1963)
- [119] A. CARMEL - Communication privée.
- [120] H.J. CLARK - Purification of radioactive solvent with a flash vaporizer - Rapport américain DP 849 (1965)
- [121] V.V. FOMIN et T.I. RUDENKO - Etude des propriétés des solutions du tributylphosphate dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le n-décane. I. Chaleurs de mélange et variation des volumes dans le mélange de tributylphosphate anhydre avec le benzène, le tétrachlorure de carbone et le n-décane. Radiochimie, tome VII, vol. 1, pages 33-40 (1965)

Manuscrit reçu le 28 février 1967

LISTE DES TABLEAUX

1ère partie -

- n° 1 Propriétés des solvants
- n° 2 Variation de la densité du TBP en fonction de la température
- n° 3 Solubilité du TBP dans l'eau en fonction de la température
- n° 4 Solubilité de l'eau dans le TBP en fonction de la température
- n° 5 Solubilité du TBP dans l'acide nitrique
- n° 6 Impuretés du TBP
- n° 7 Propriétés des diluants
- n° 8 Caractéristiques du dodécane

2ème partie -

- n° 9 Densité à 20°C des mélanges anhydres TBP-dodécane
- n° 10 Solubilité des mélanges TBP-diluants dans l'eau
- n° 11 VMP du TBP dans différents diluants à 25°C
- n° 12 VMP du TBP dans l'amsco 125-82 à 25°C
- n° 13 Variation du volume dans le mélange du TBP anhydre avec le n-décane à 25°C
- n° 14 Coefficients de diffusion du TBP à 25°C
- n° 15 Densité et acidité à 20°C du mélange TBP-dodécane équilibré avec de l'acide nitrique 8 N
- n° 16 Densité à 20°C du mélange anhydre TBP 30 %-dodécane
- n° 17 Variation de la densité en fonction de la température
- n° 18 Fractions molaires du mélange anhydre TBP 30 % - dodécane à 20°C
- n° 19 Définition du solvant TBP 30 % - dodécane

3ème partie -

- n° 20 Densité à 20°C du mélange TBP - dodécane saturé d'eau
- n° 21 Solubilité de l'eau dans les mélanges TBP - diluants
- n° 22 Viscosité à 25°C des mélanges TBP - n dodécane anhydres et saturés d'eau
- n° 23 VMP de l'eau dans le mélange TBP-amsco 125-82

4ème partie -

- n° 24 Système TBP - eau - acide nitrique
- n° 25 Système TBP - diluants - eau - acide nitrique
- n° 26 VMP de HNO_3 dans le système TBP - amsco 125-82 - H_2O - HNO_3 à 25°C
- n° 27 VMA de HNO_3 dans le système TBP - dodécane - eau - HNO_3 à 20°C
- n° 28 VMA de HNO_3 dans le système TBP 30 % - dodécane - eau - HNO_3 à 24°C.

LISTE DES FIGURES

1ère partie -

- n° 1 Courbe de pression de vapeur du TBP
- n° 2 Solubilité du TBP dans l'acide nitrique à 25°C
- n° 3 Distillation du dodécane
- n° 4 Courbe de distillation AFNOR du dodécane
- n° 5 Courbe de pression de vapeur du dodécane

2ème partie -

- n° 6 Densité à 20°C des mélanges anhydres TBP-dodécane
- n° 7 Solubilité des mélanges TBP-diluants dans l'eau
- n° 8 Solubilité des mélanges TBP-diluants dans l'eau
- n° 9 Variation du VMA du TBP
- n° 10 "Volume de mélange" TBP - AMSCO 125-62 (rapporté au VMA)
- n° 11 Variation du volume par mole de mélange à 25°C
- n° 12 Densité et acidité à 20°C du mélange TBP-dodécane équilibré avec de l'acide nitrique 8 N
- n° 13 Variation de la densité du mélange anhydre TBP-dodécane en fonction de la température
- n° 14 Courbe de pression de vapeur du mélange anhydre TBP 30 %-dodécane

3ème partie -

- n° 15 Solubilité de l'eau dans les mélanges TBP-diluants

n° 16 Solubilité de l'eau en fonction des fractions molaires

4ème partie -

- n° 17 Courbe de répartition de l'acide nitrique dans le système TBP-H₂O-HNO₃
- n° 18 Coefficient de partage de l'acide nitrique dans le système TBP-H₂O-HNO₃
- n° 19 Courbe de répartition de l'acide nitrique dans le système TBP 30%-diluant-H₂O-HNO₃
- n° 20 Coefficient de partage de l'acide nitrique dans le système TBP 30%-diluant-H₂O-HNO₃
- n° 21 Variation de la solubilité de l'eau dans le TBP 100 % en fonction de l'acidité en phase organique
- n° 22 Quantités d'eau et d'acide extraites par le TBP 100 %
- n° 23 Pourcentage des différents complexes dans la phase organique
- n° 24 Concentration des différentes espèces dans la phase organique
- n° 25 Concentration du TBP et de l'acide nitrique dans la phase organique
- n° 26 (A.B) Changement de volume dans l'extraction de l'acide nitrique par le TBP anhydre
- n° 27 Variation de volume d'une solution nitrique de TBP 1,10 M en fonction de l'acidité en phase aqueuse
- n° 28 Variation de volume d'une solution nitrique de TBP 1,10 M en fonction de l'acidité en phase organique
- n° 29 Variation du VMA de HNO₃ dans le système TBP 30%-dodécane-H₂O-HNO₃ en fonction de l'acidité en phase organique

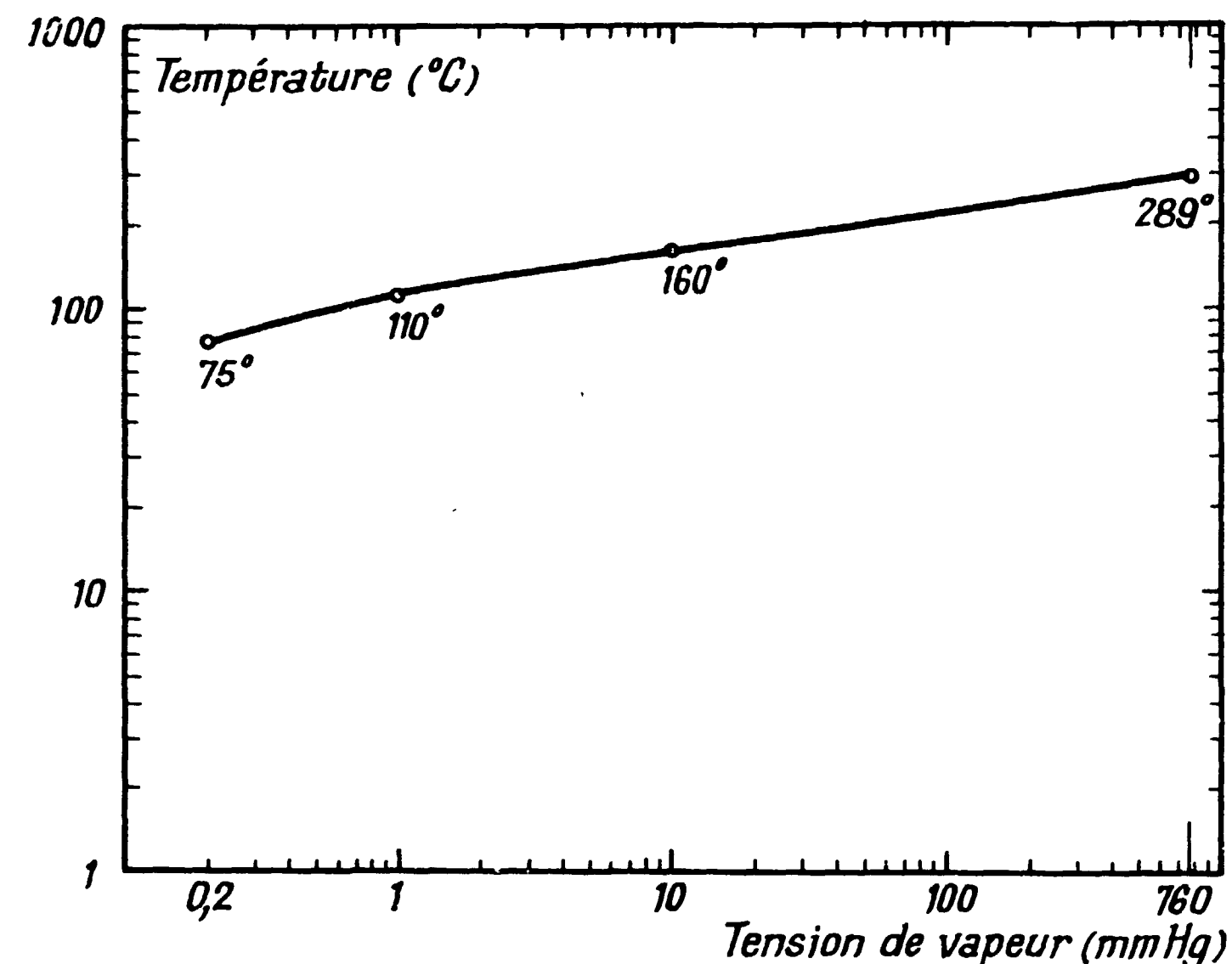


Fig.1- Courbe de pression de vapeur du Tributylphosphate

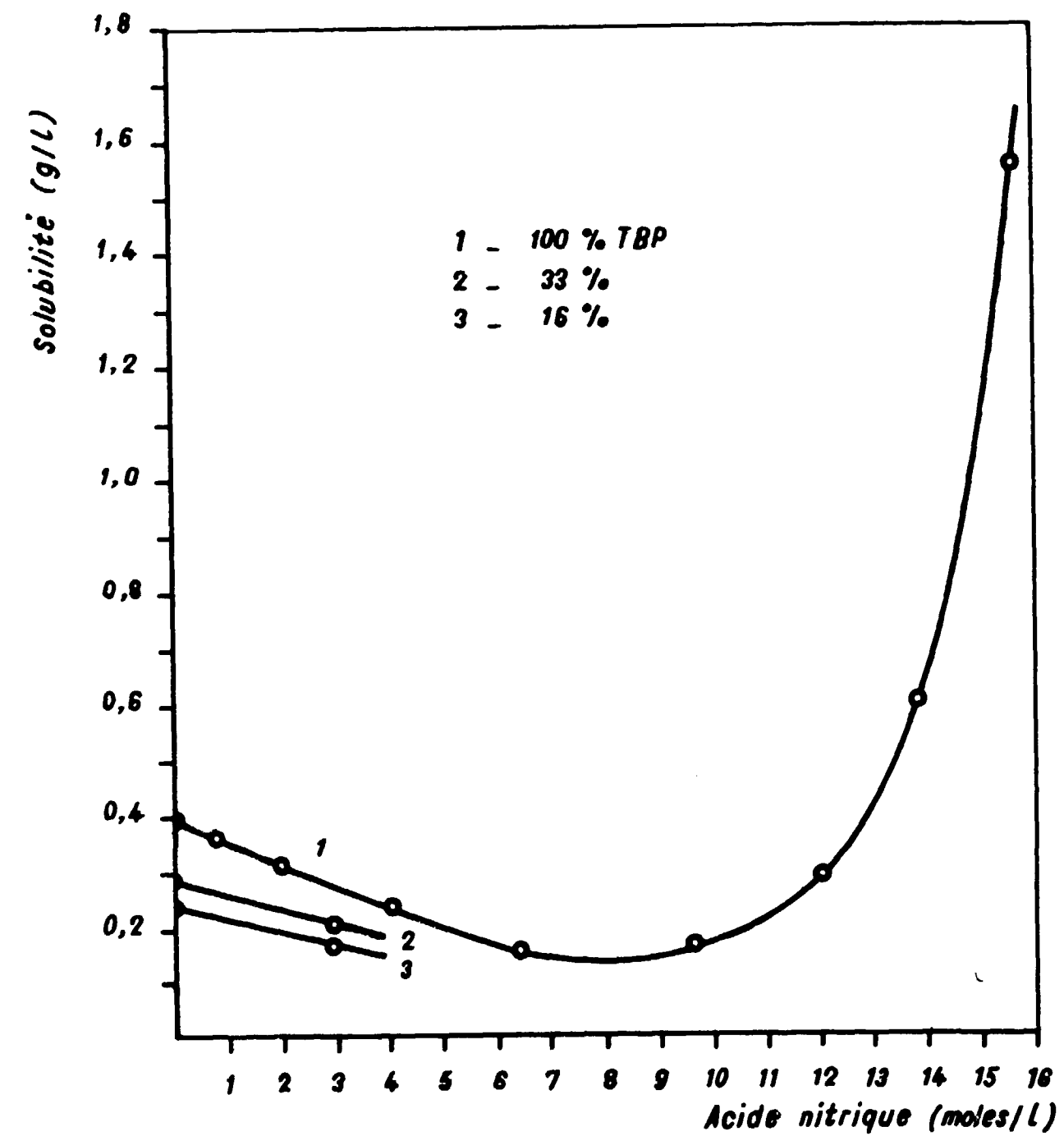
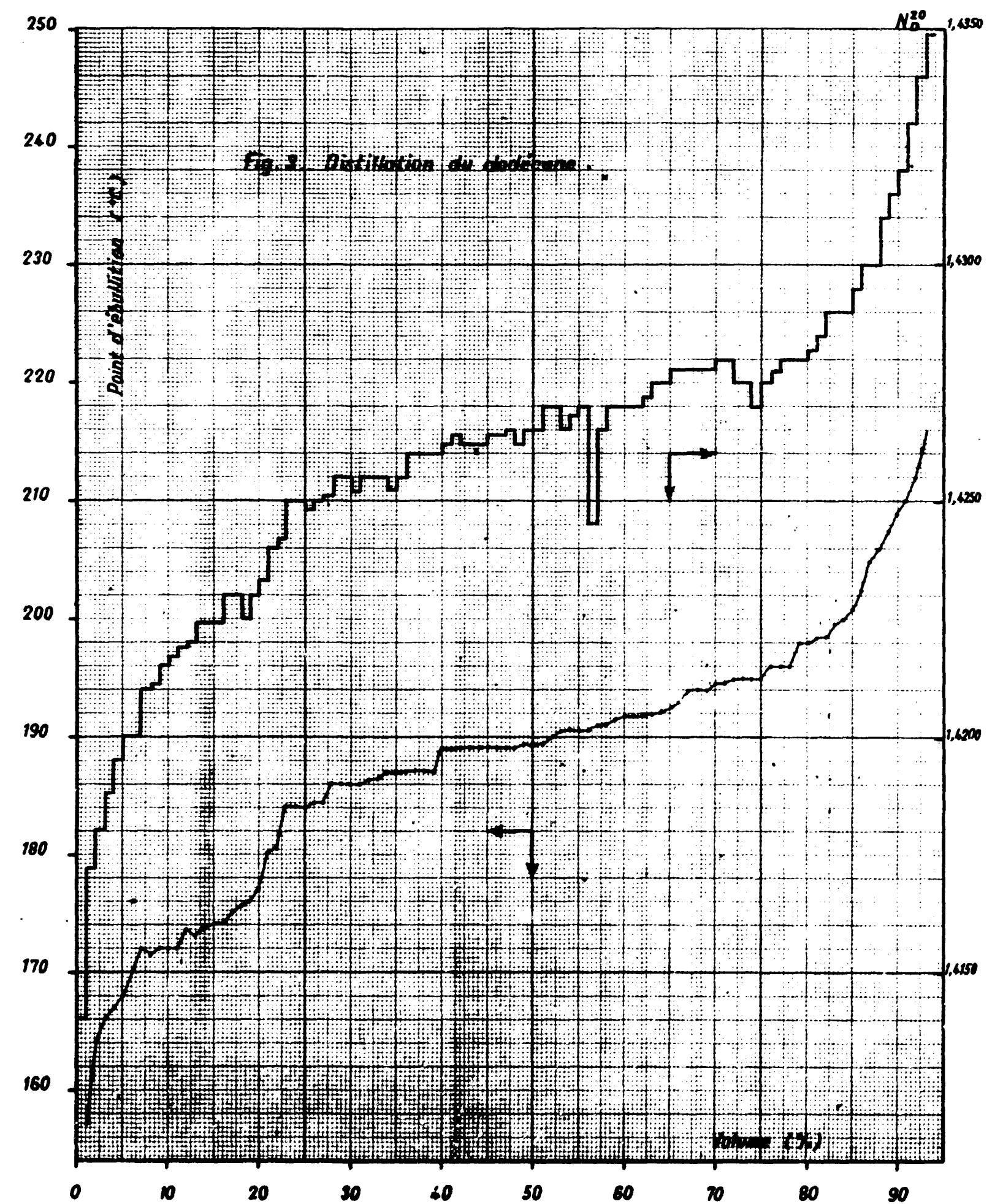


Fig. 2 -- Solubilité du TBP dans l'acide nitrique à 25 °C.



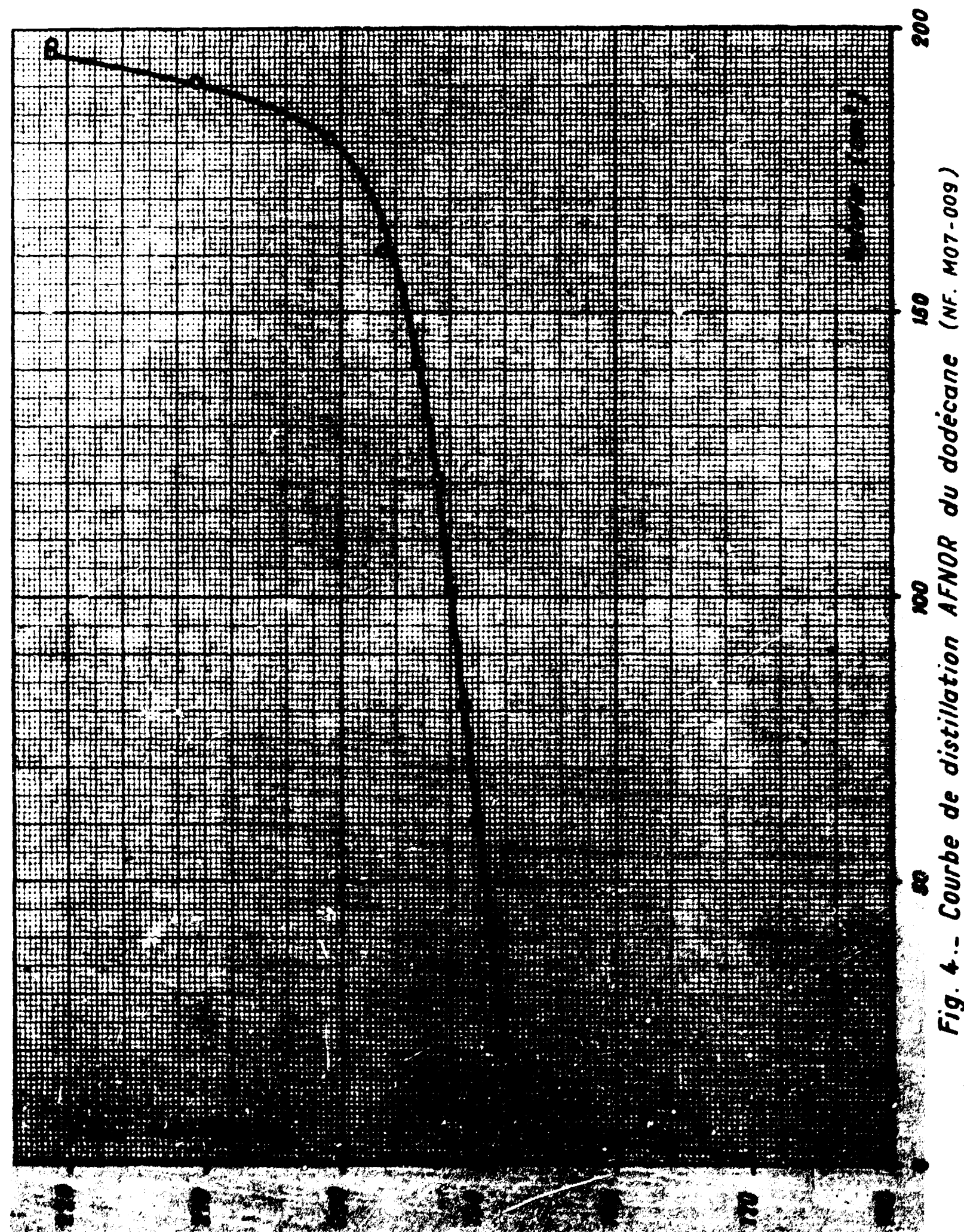


Fig. 4. - Courbe de distillation AFNOR du dodécane (NF. M07-009)

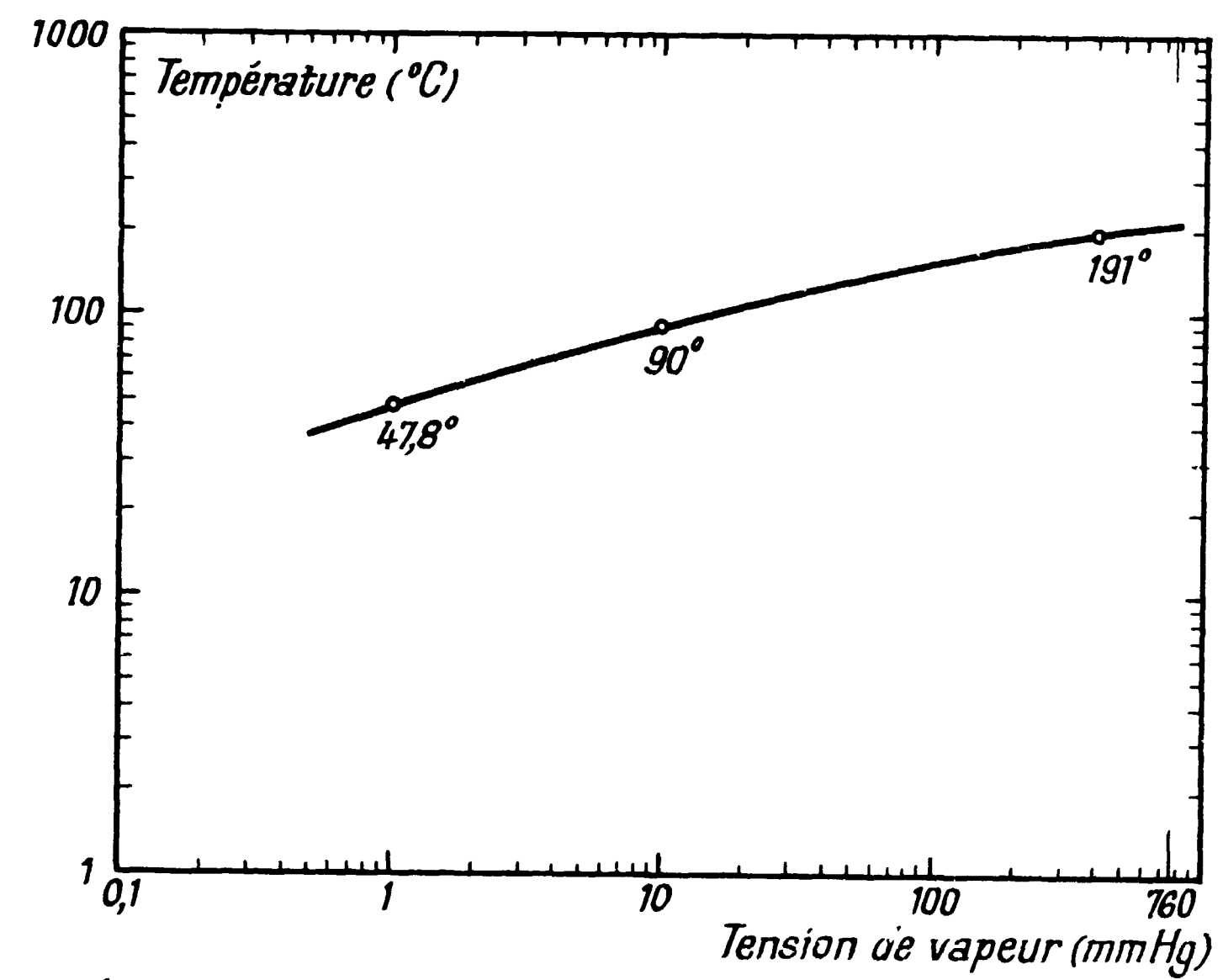


Fig. 5. - Courbe de pression de vapeur du Dodécane

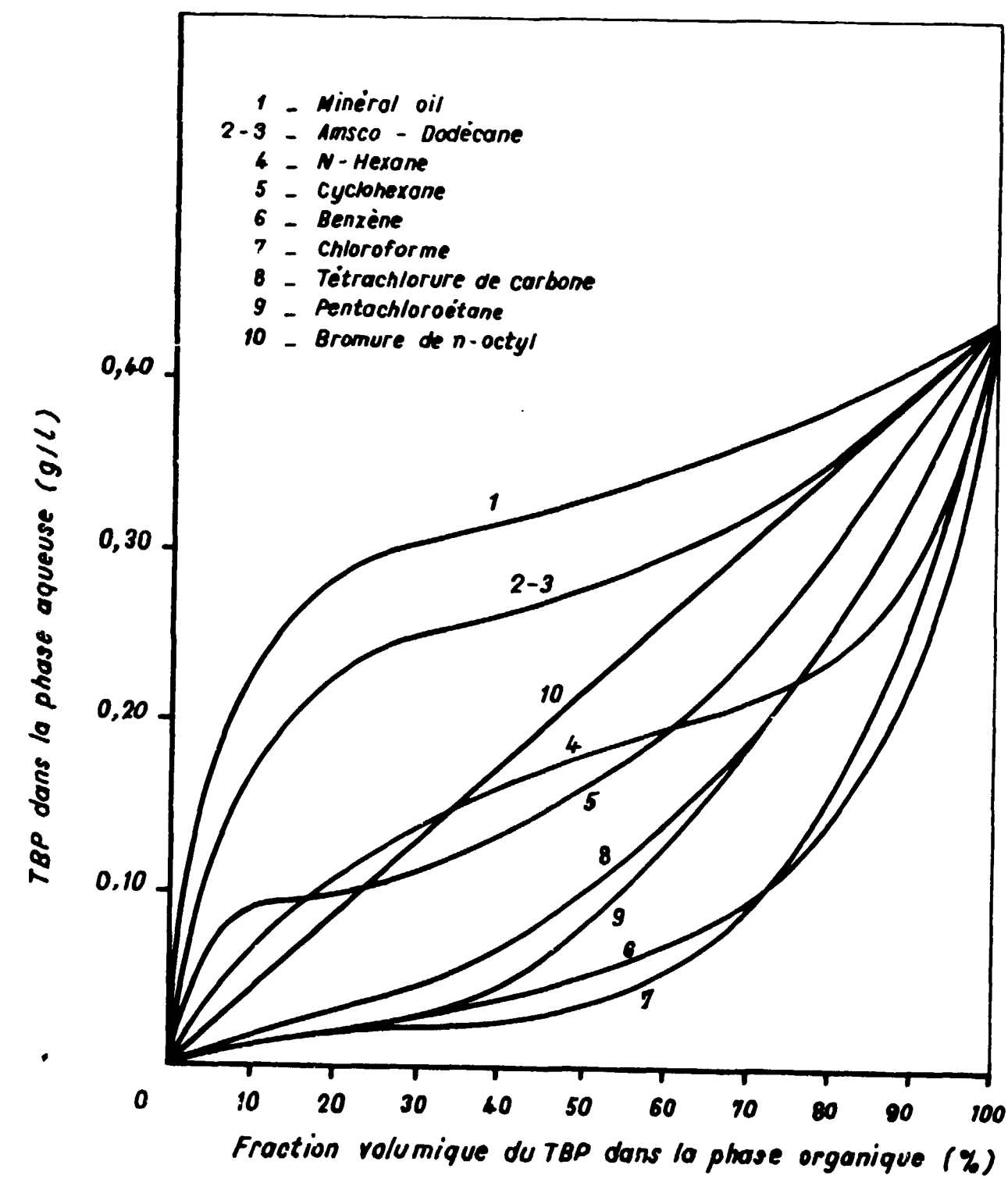
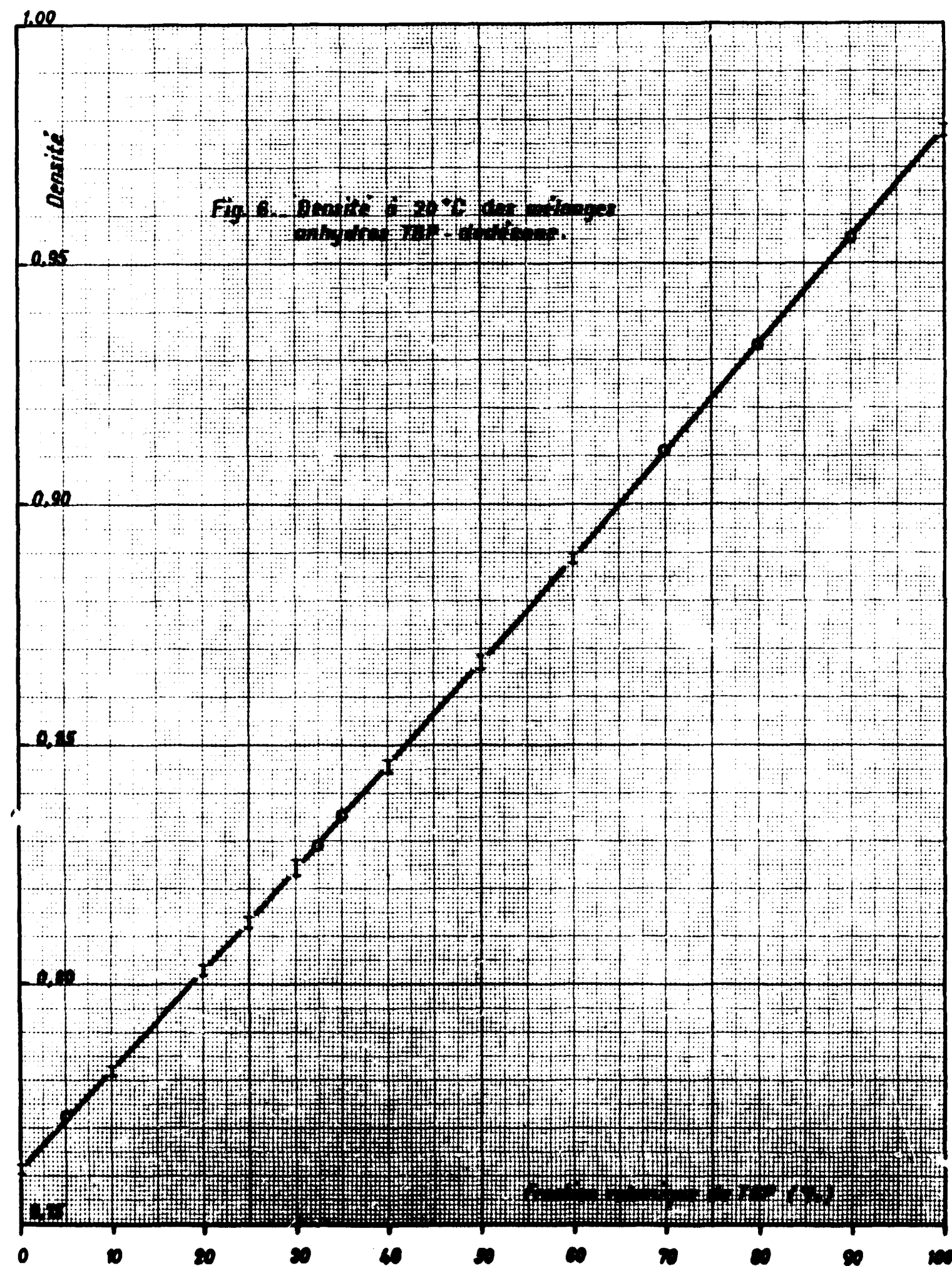


Fig. 7. Solubilité des mélanges TBP - diluants dans l'eau.

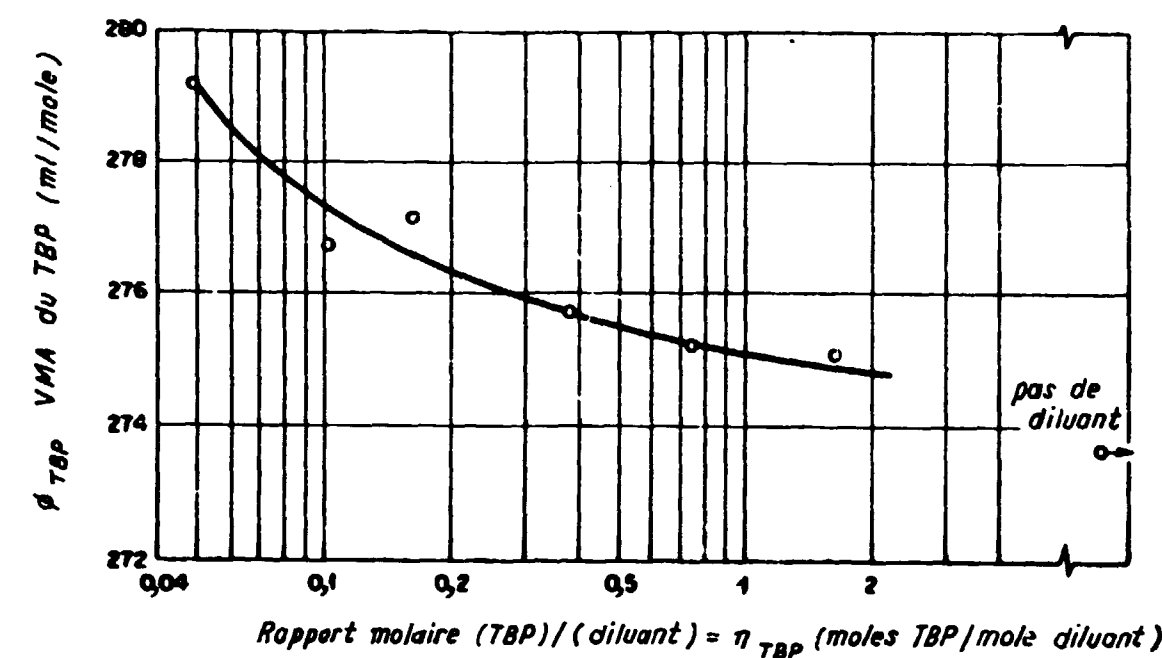
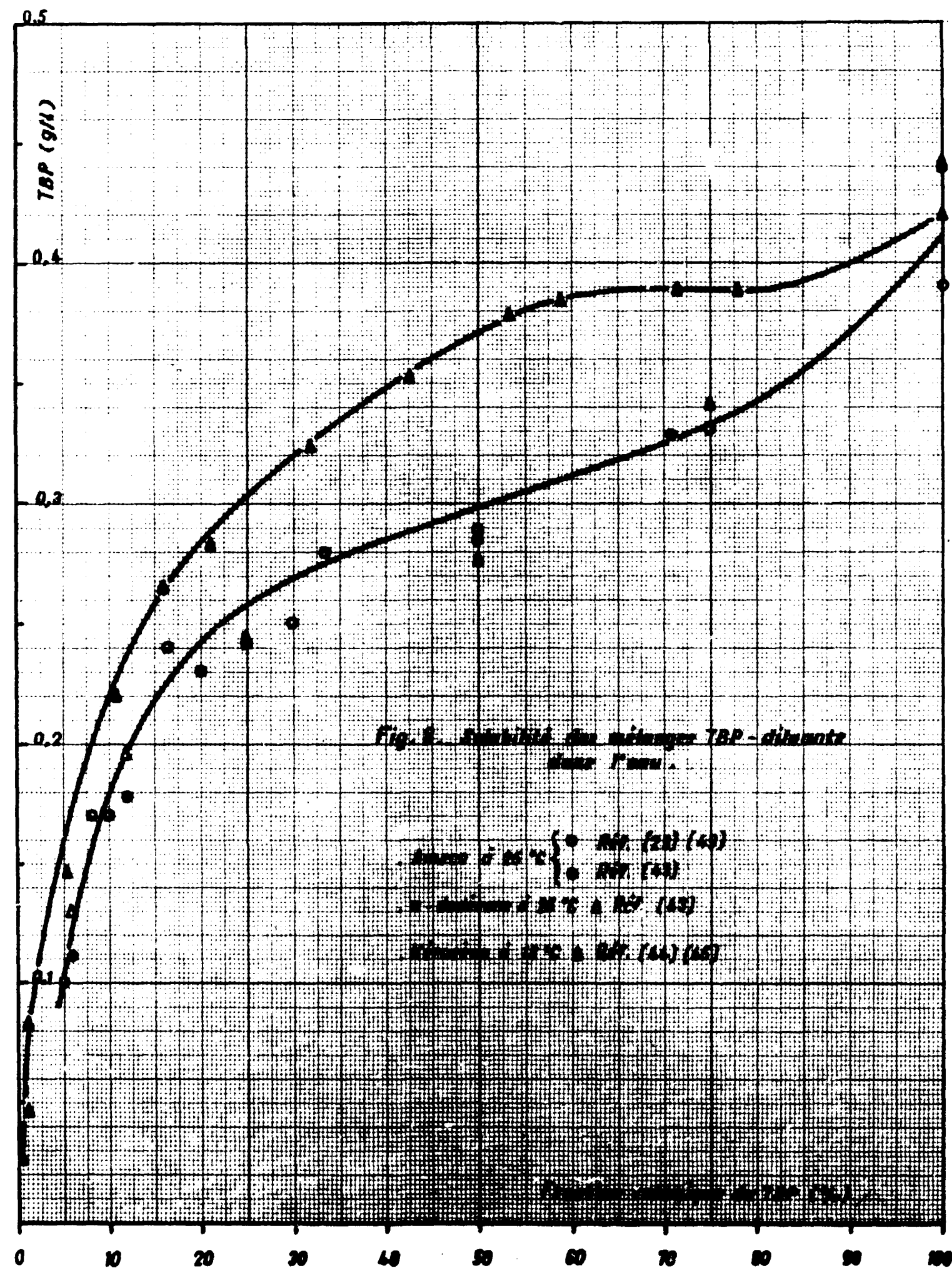


Fig. 9. Variation du VMA du TBP.

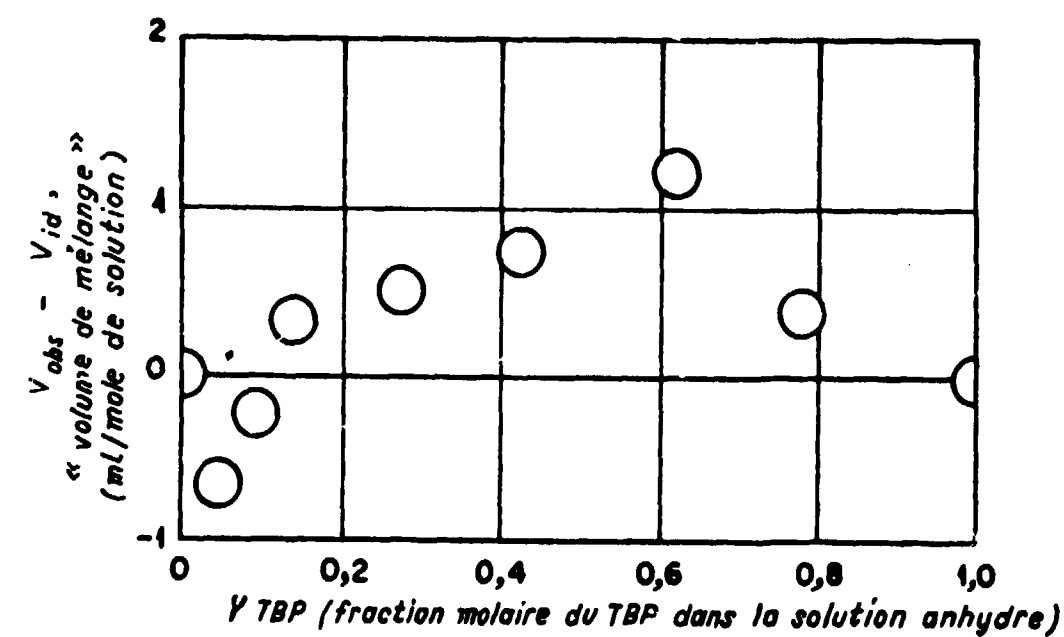


Fig. 10. "Volume de mélange" TBP-Amsco 125-82 (rapporté au VMA).

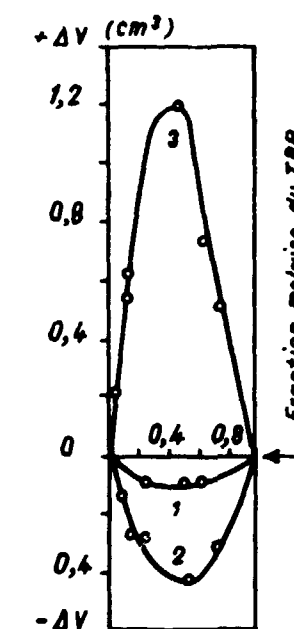


Fig. 11. Variation du volume par mole de mélange à 25 °C.

1. avec le benzène, 2. avec le tétrachlorure de carbone, 3. avec le n-décane.

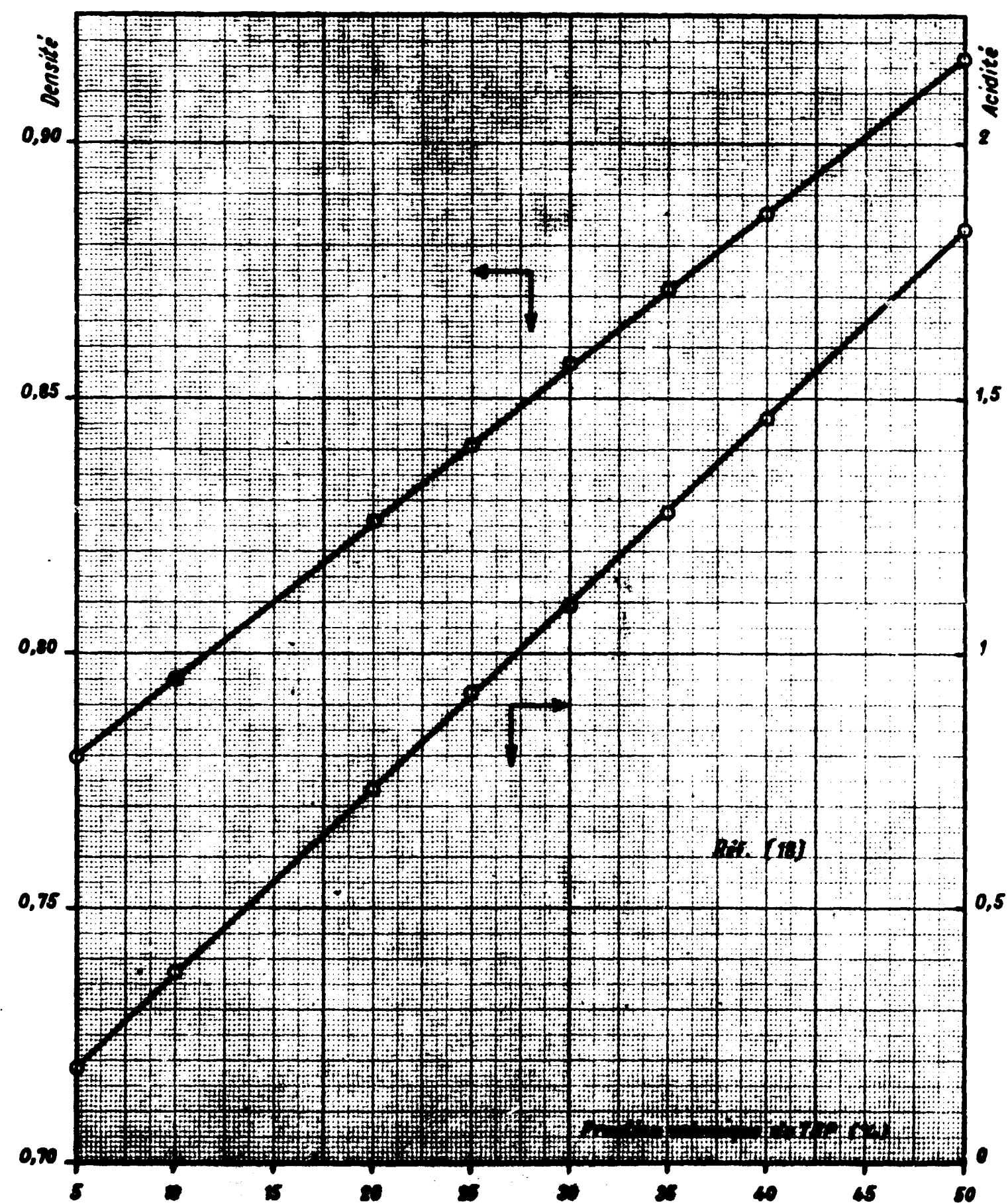
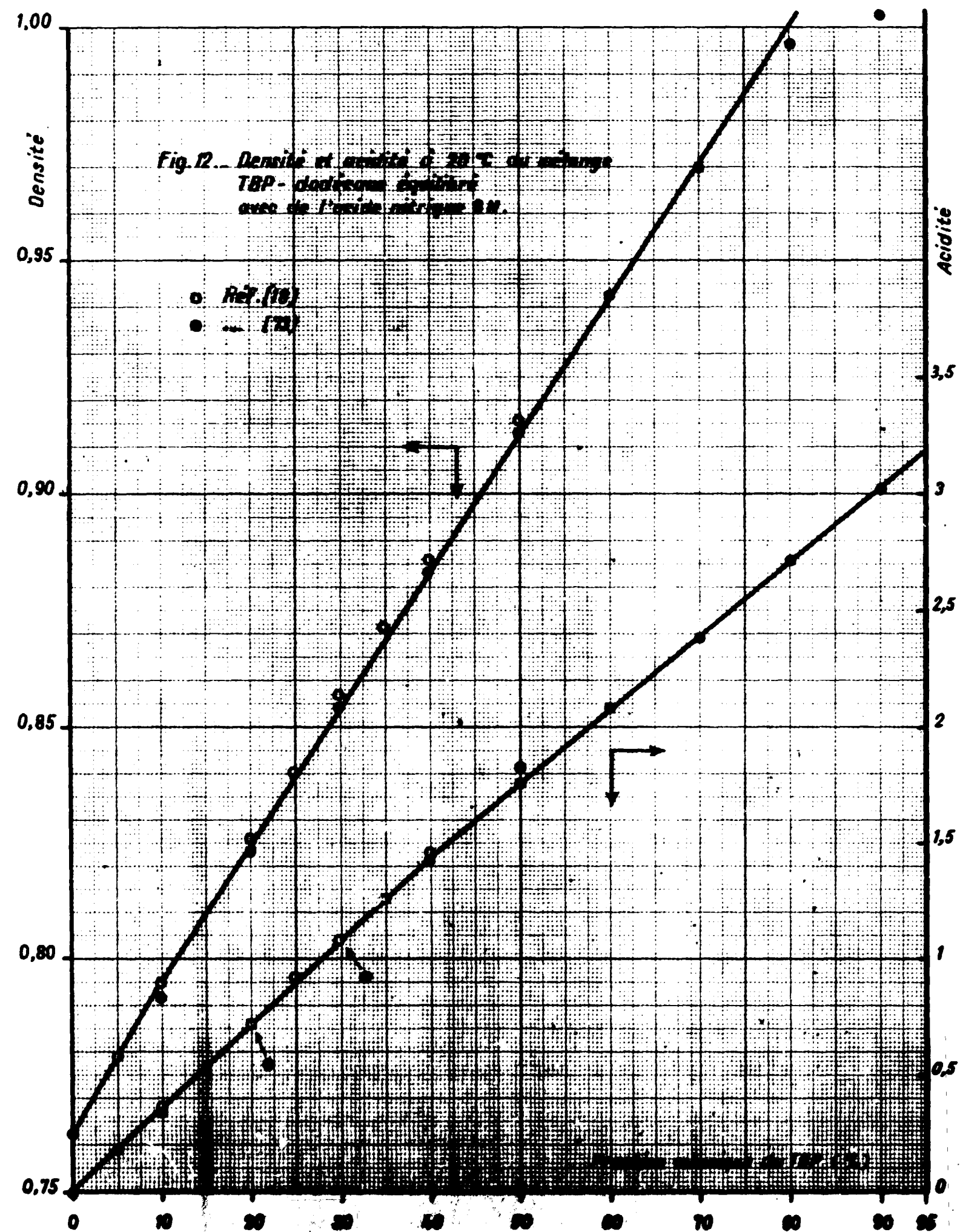


Fig. 12 bis. Densité et acidité à 20 °C du mélange TBP - dodécane équilibré avec de l'acide nitrique 8N.

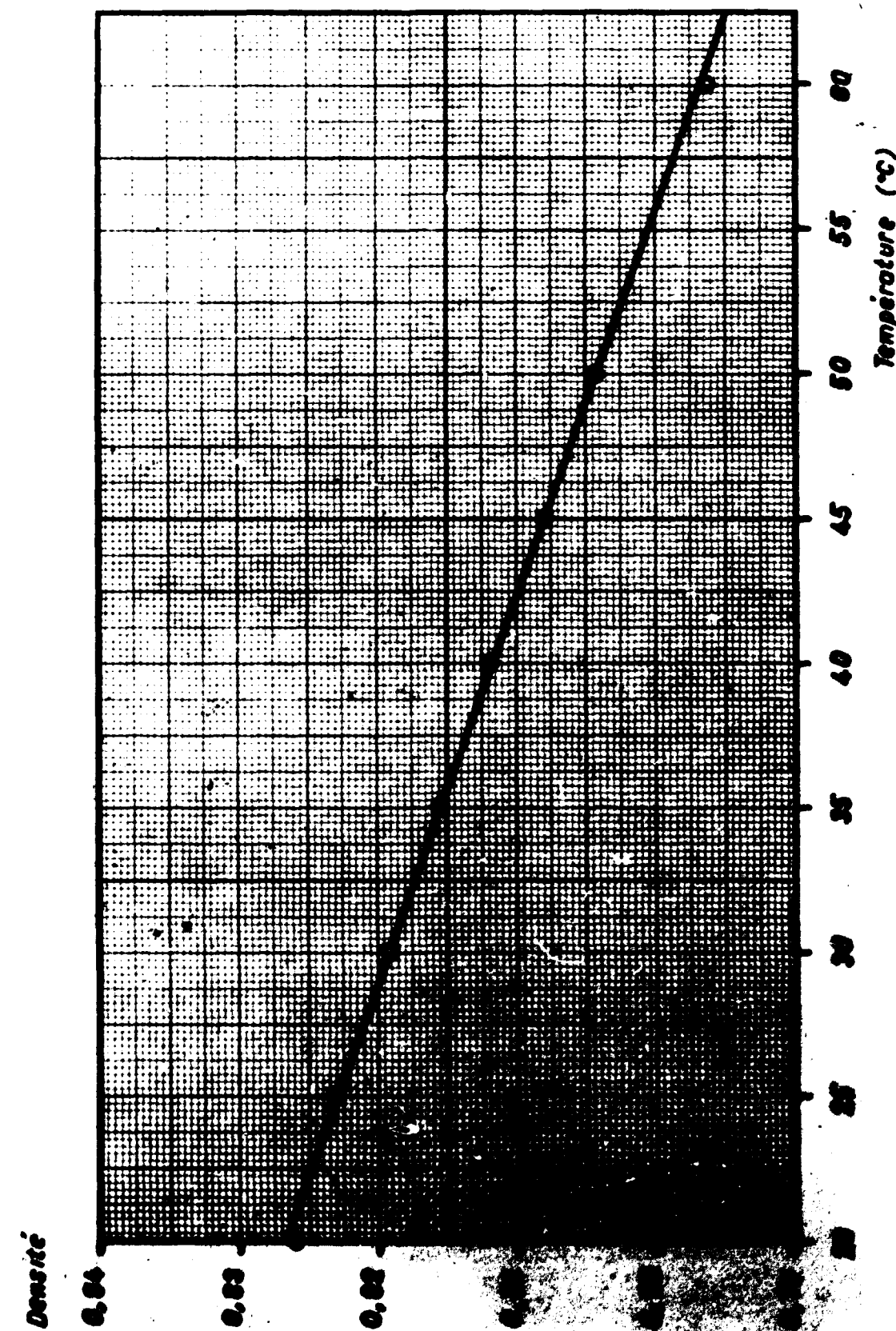


Fig. 13... Variation de la densité du mélange anhydre TBP 30 %-dodécane en fonction de la température.

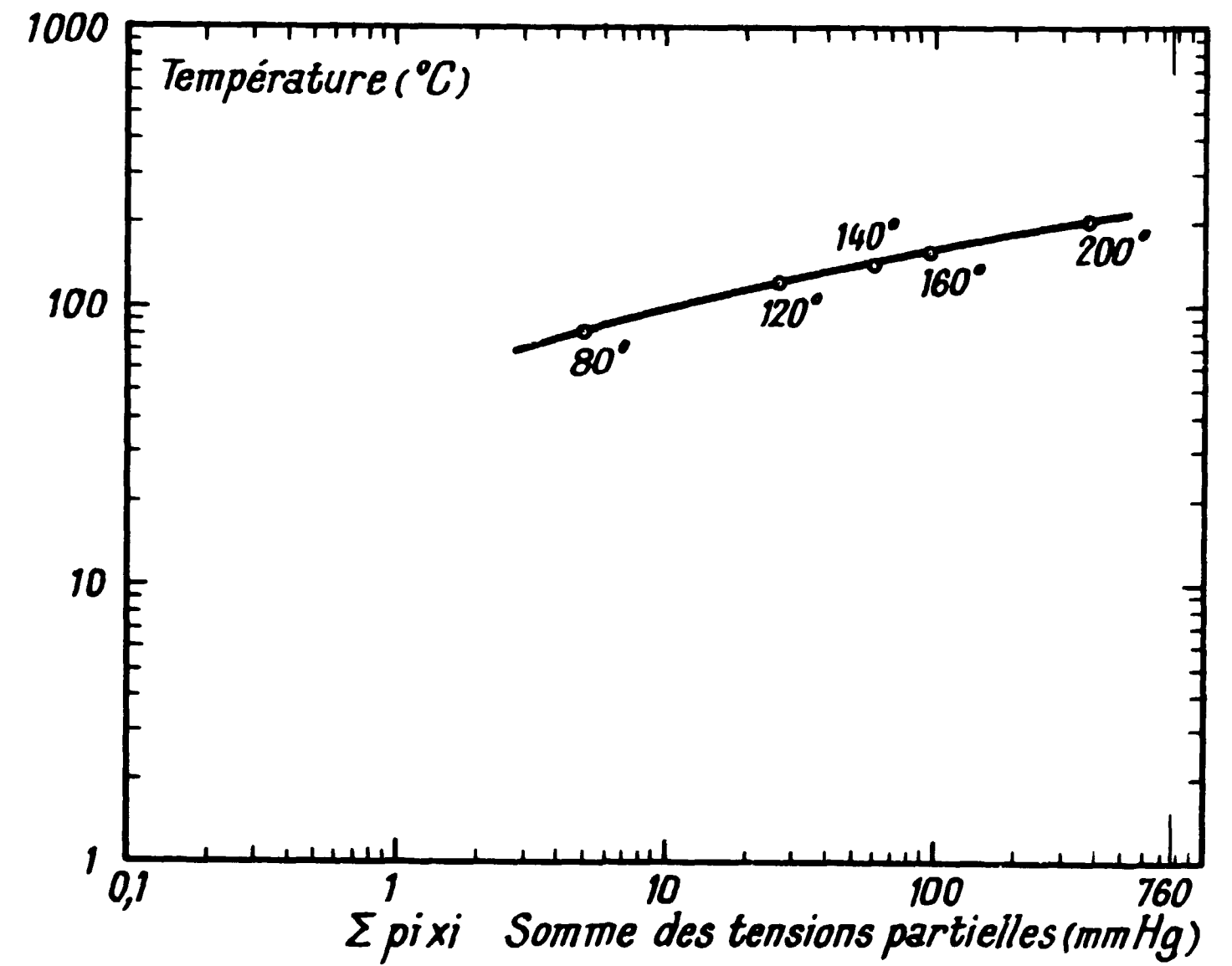


Fig. 14 - Courbe de pression de vapeur du mélange anhydre TBP 30 %-dodécane.

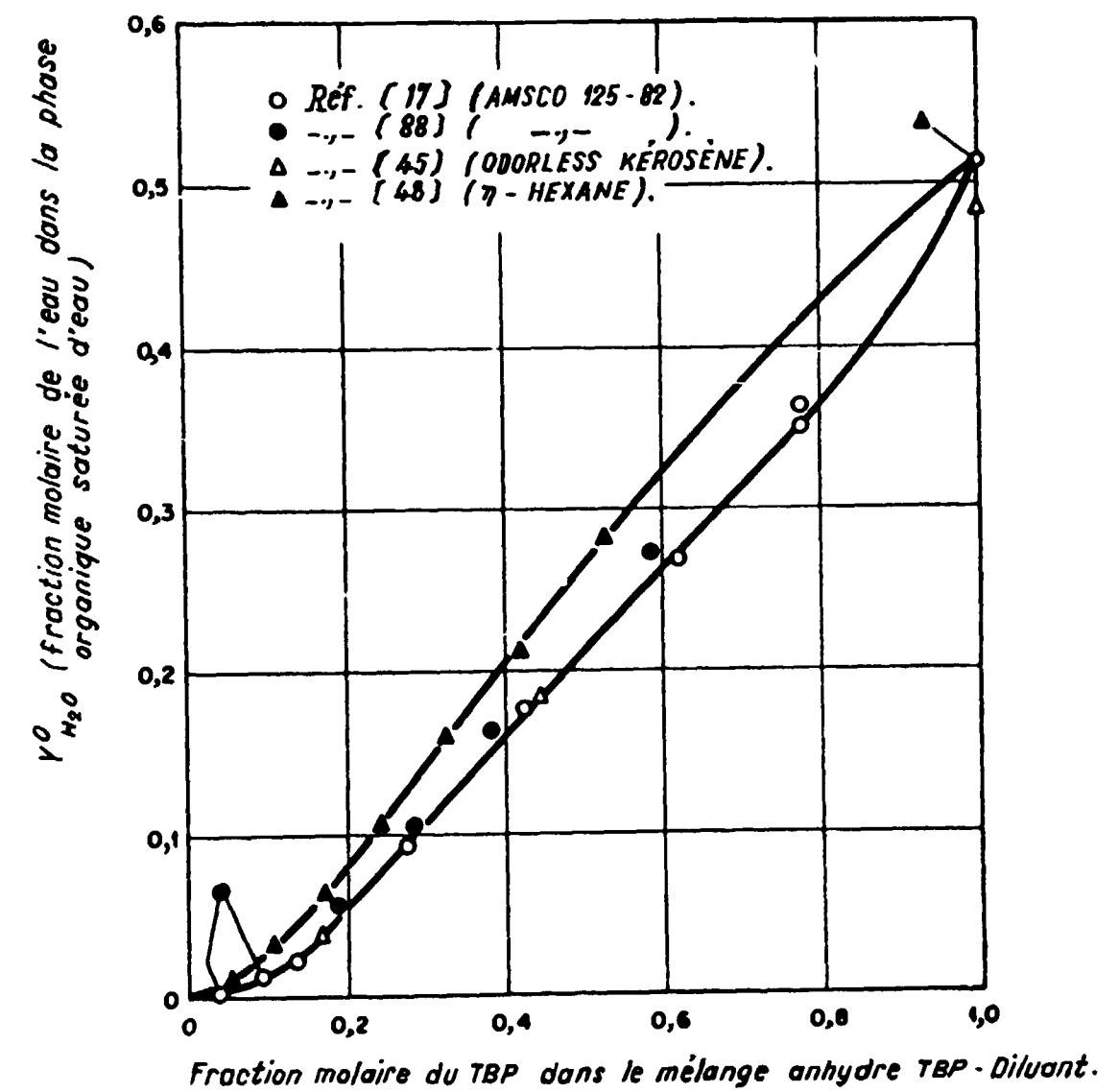
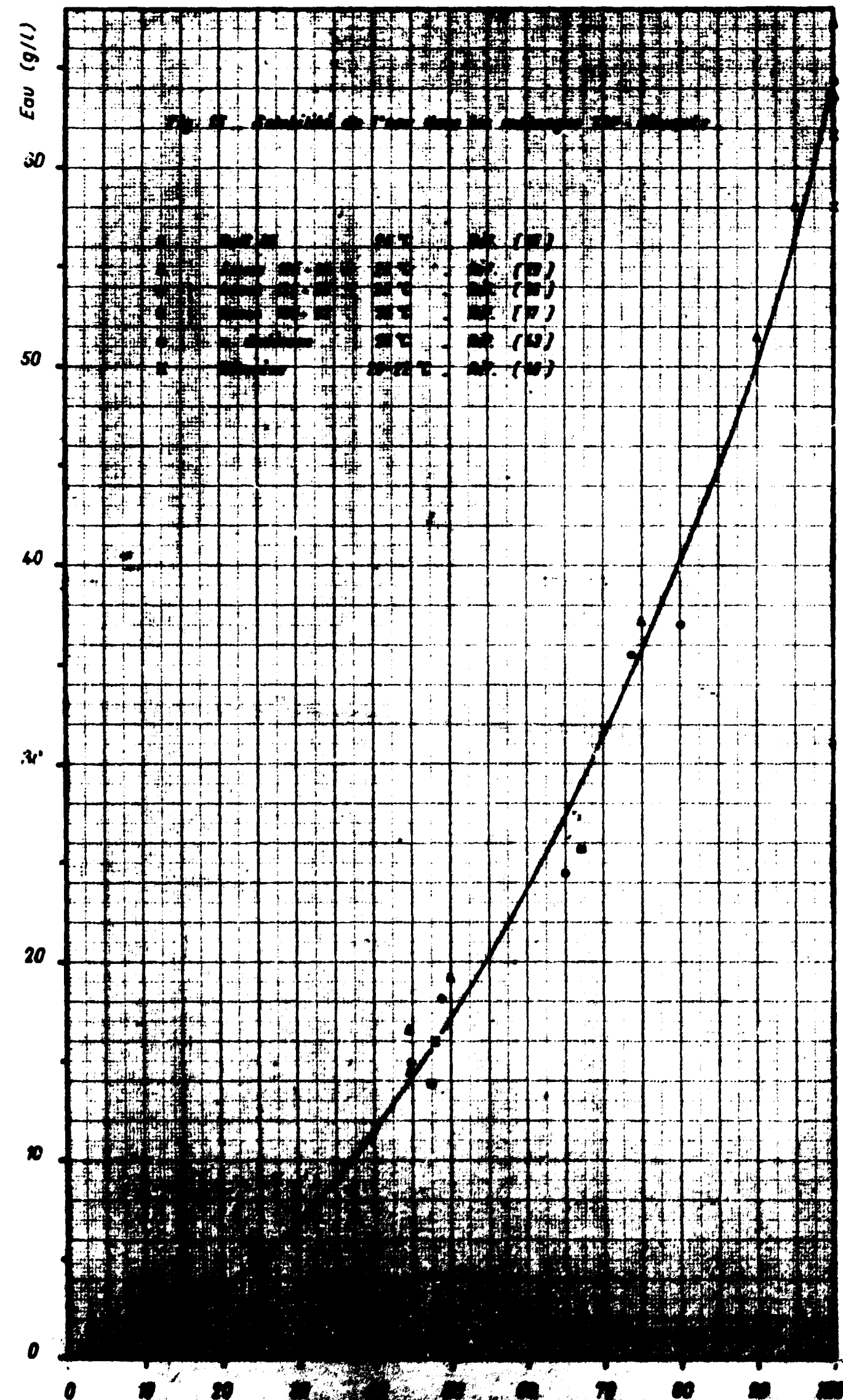


Fig. 16.- Solubilité de l'eau en fonction des fractions molaires.

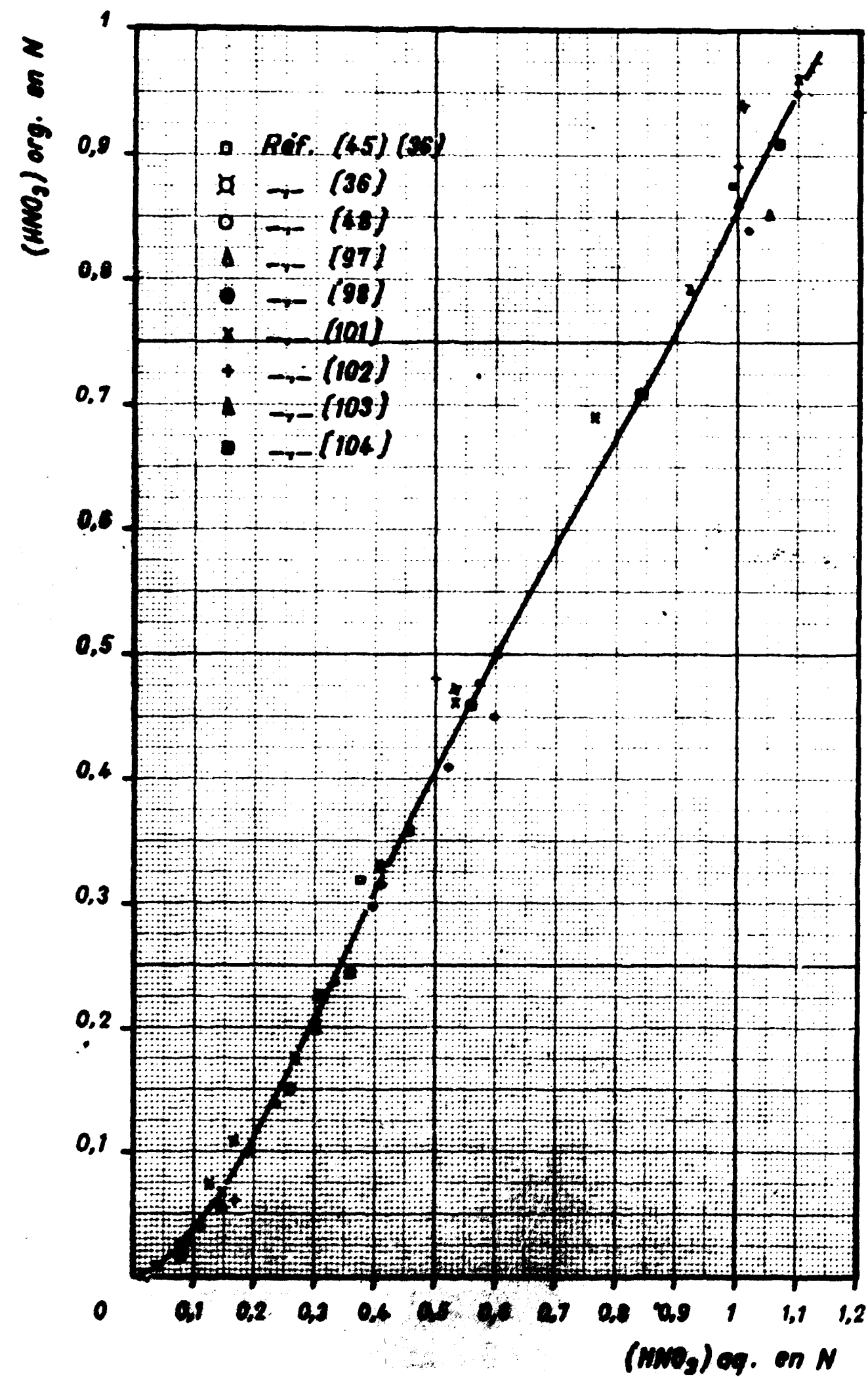
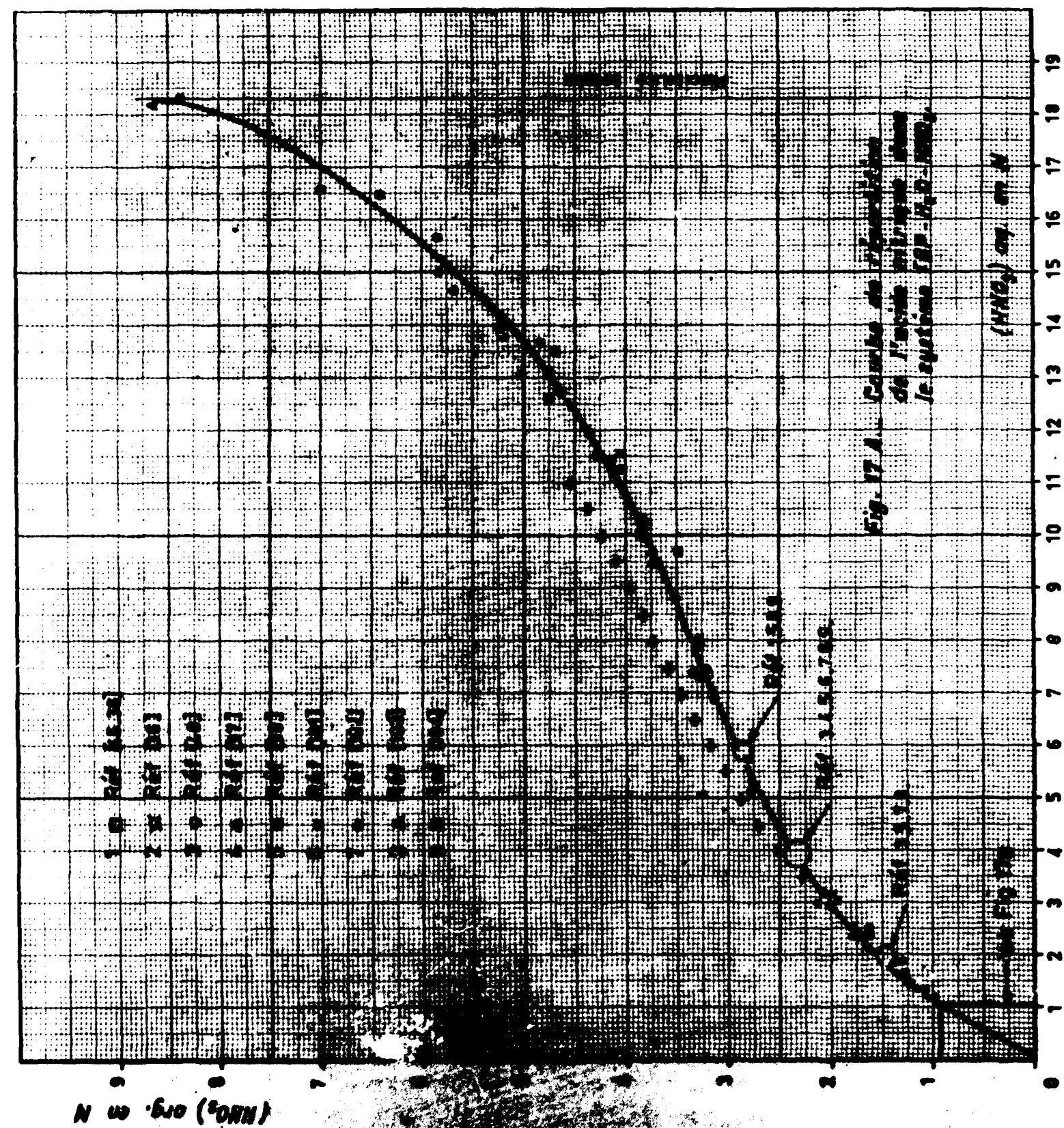


Fig. 17 B.- Courbe de répartition de l'acide nitrique dans le système TBP - H₂O - HNO₃.

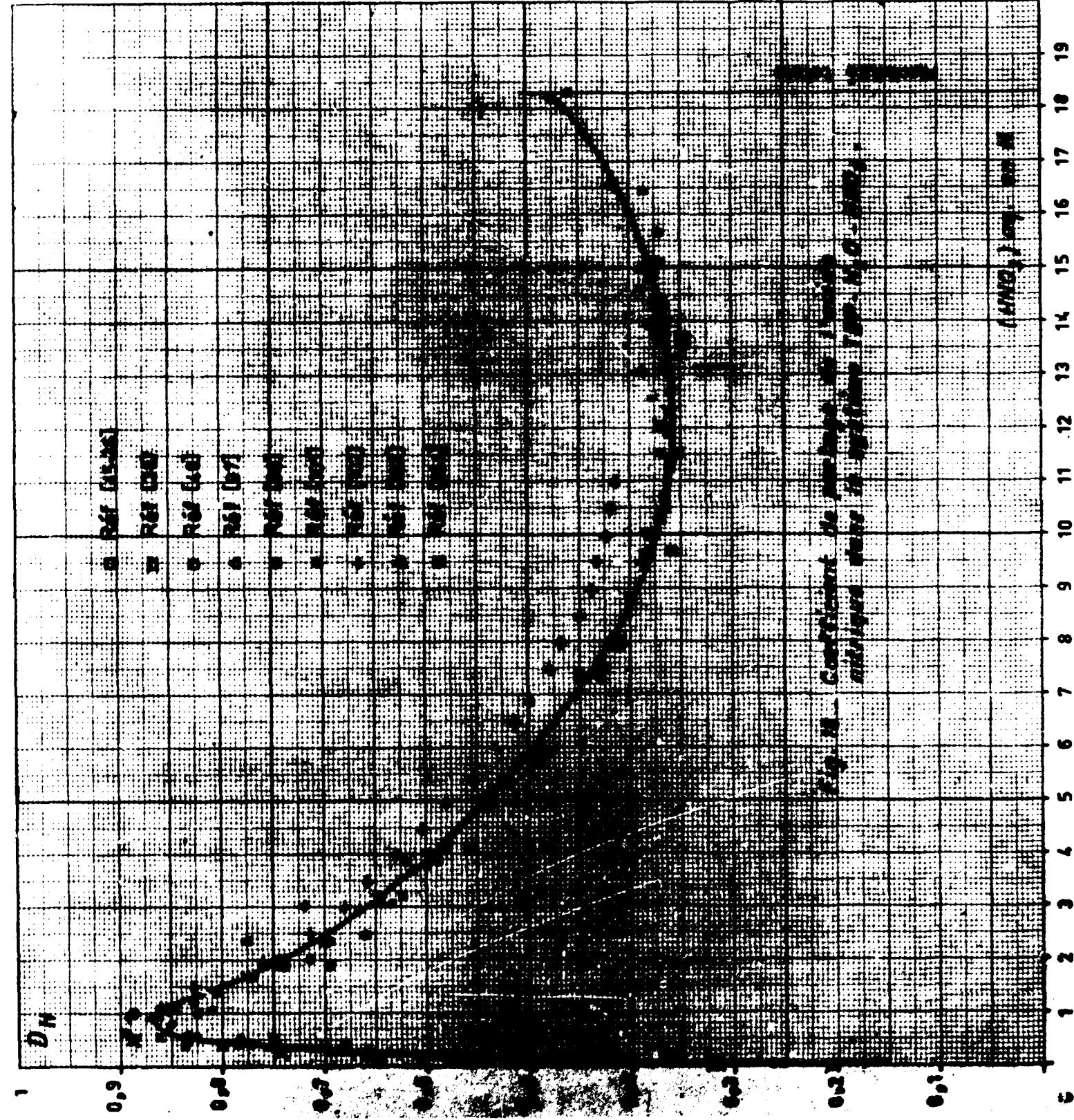


Fig. 18. Coefficient de partage de l'acide nitrique dans le système TBP-H₂O-HNO₃.

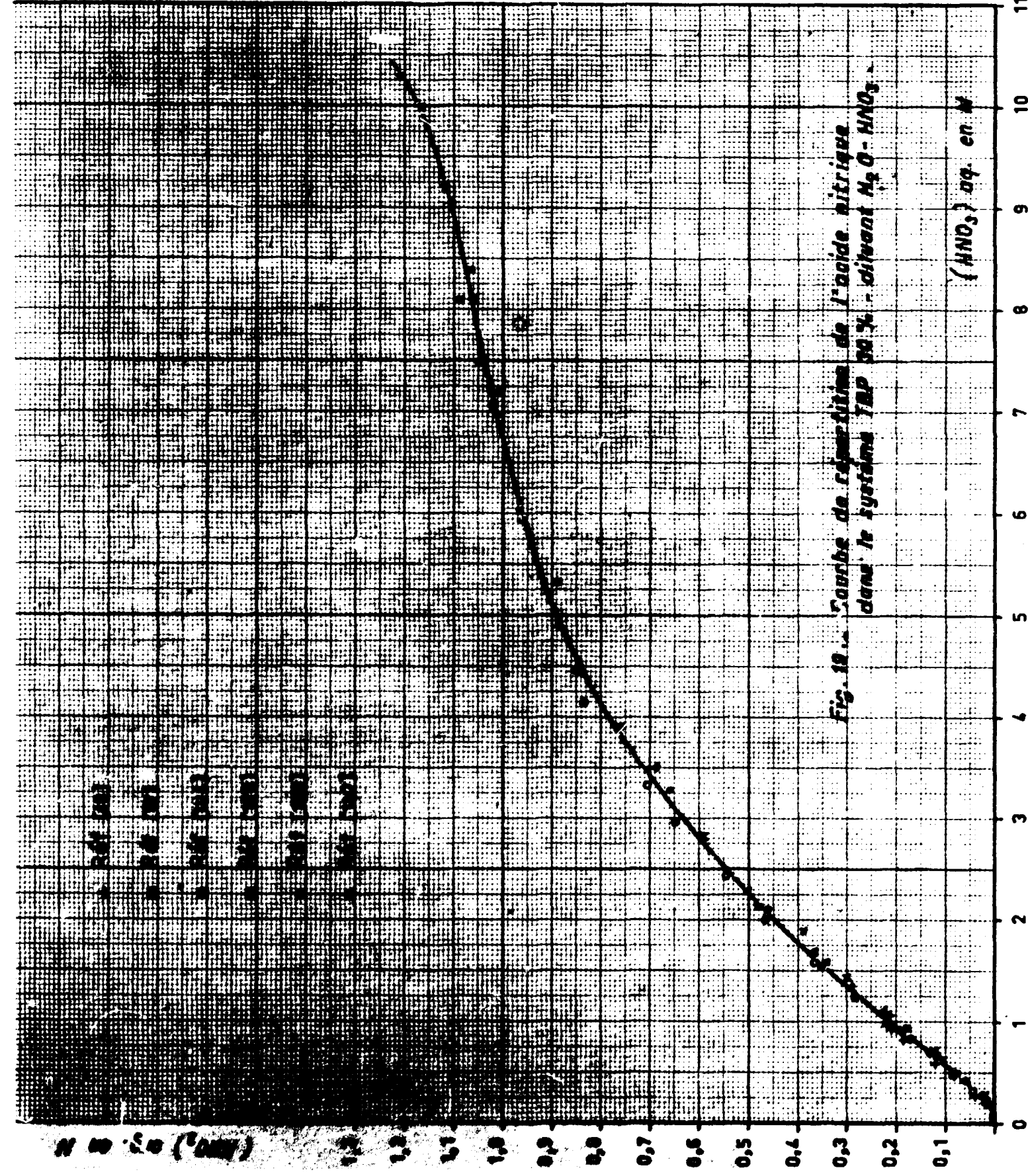
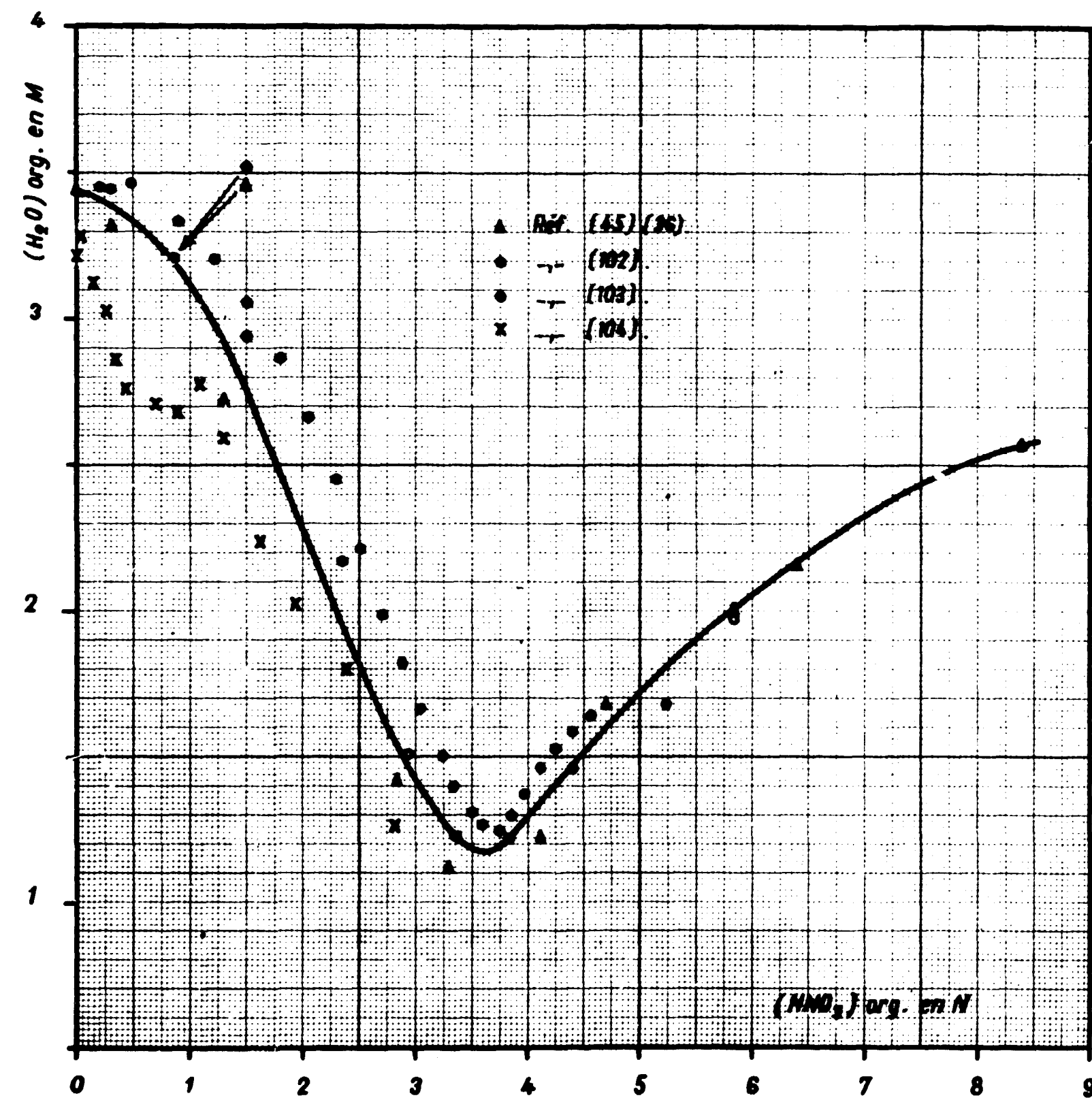
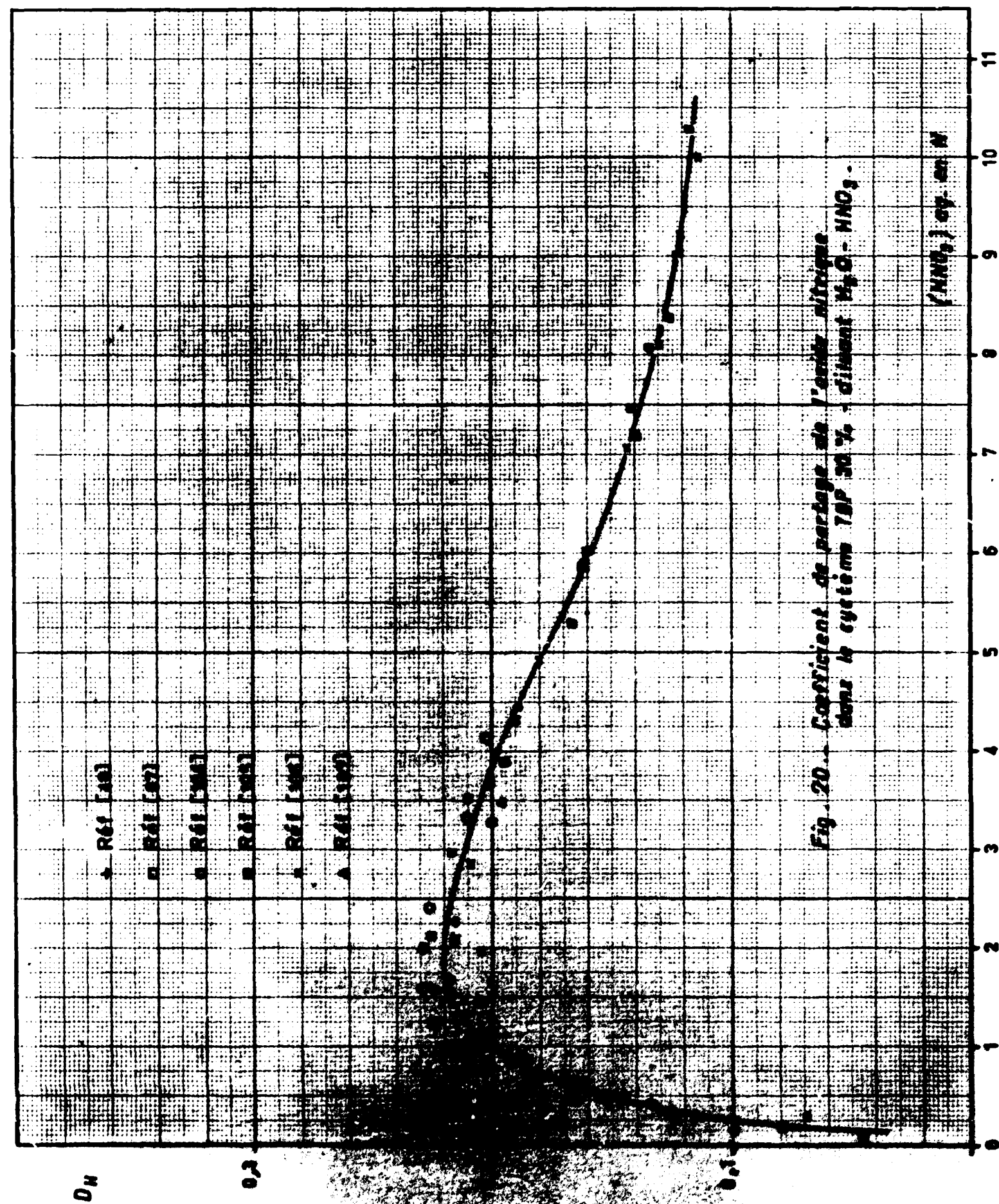


Fig. 19. Courbe de répartition de l'acide nitrique dans le système TBP 50% - diluant H₂O - HNO₃.



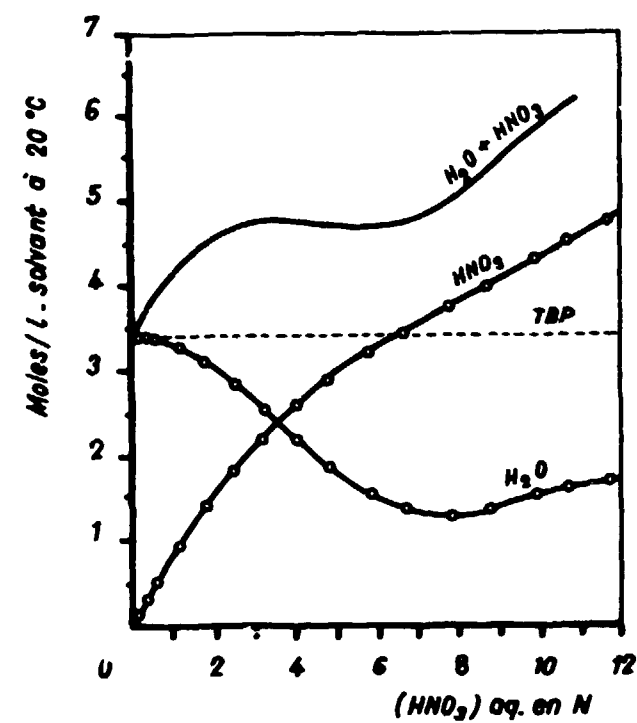


Fig. 22.. Quantités d'eau et d'acide nitrique extraites par le TBP 100 % .

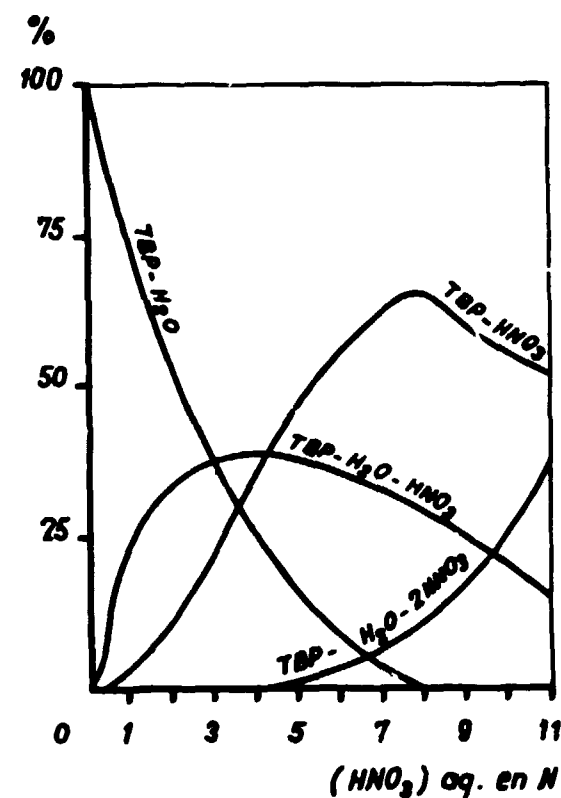


Fig. 23.. Pourcentage des différents complexes dans la phase organique .

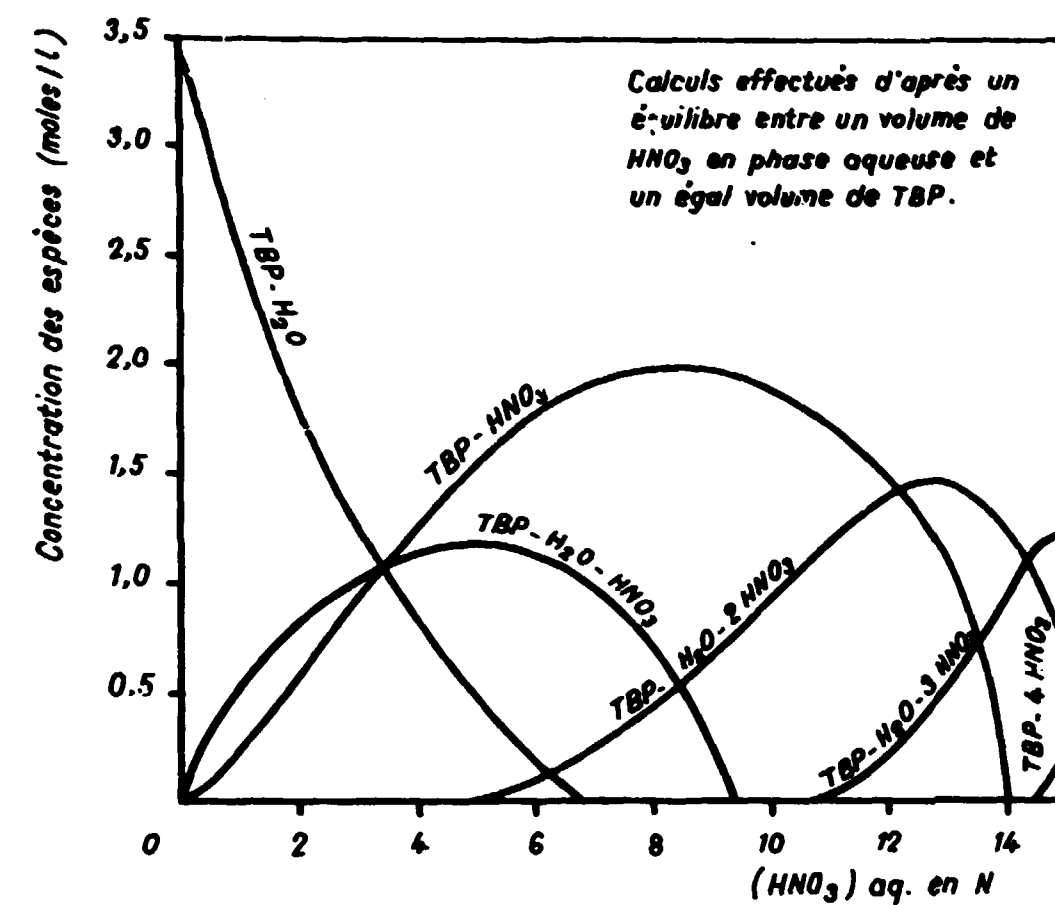


Fig. 24.. Concentration des différentes espèces dans la phase organique .

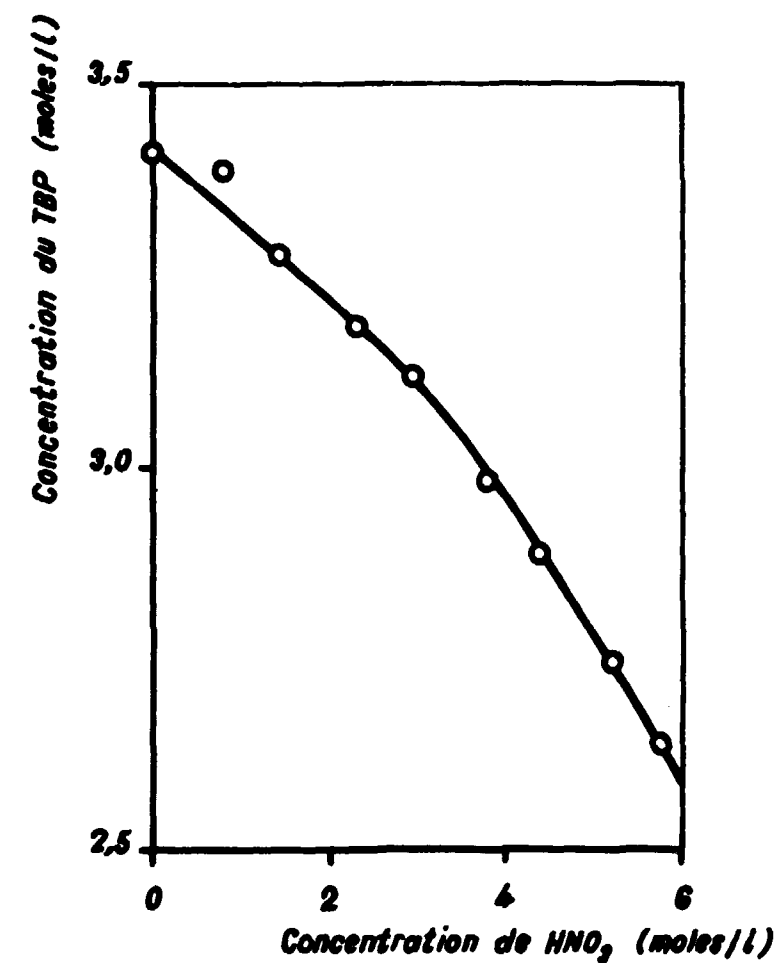


Fig. 25.. Concentration du TBP et de l'acide nitrique dans la phase organique .

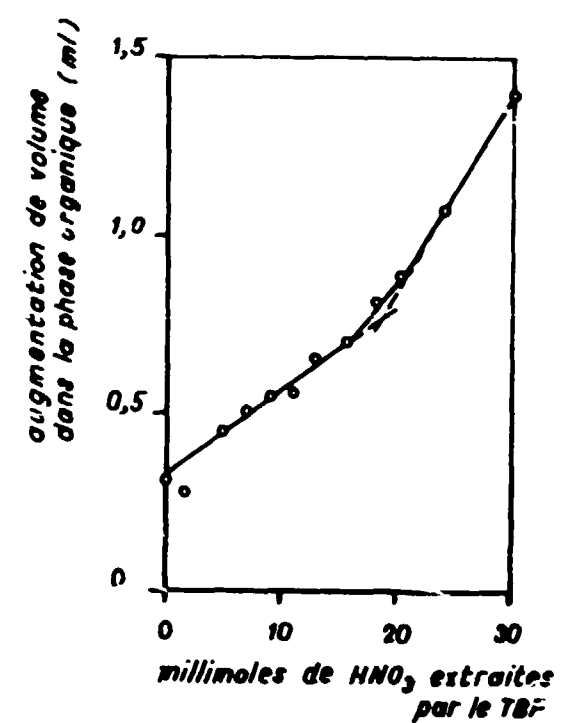


Fig. 26 A.. Changement de volume dans l'extraction de l'acide nitrique par le TBP anhydre. Réf. [101] Tuck.

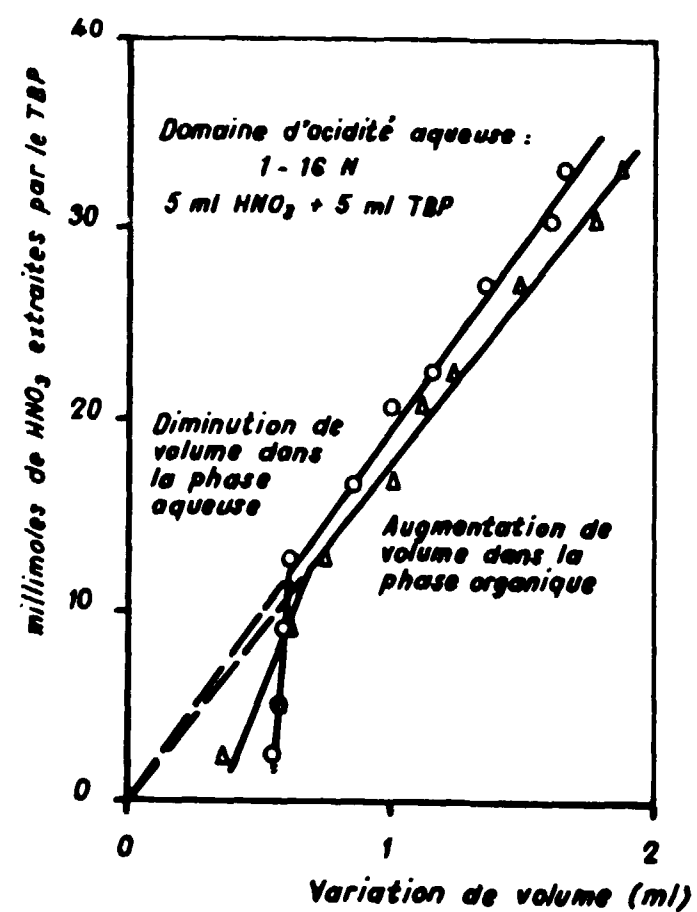


Fig. 26 B.. Changement de volume dans l'extraction de l'acide nitrique par le TBP anhydre. Réf. [103] Shuler d'après les travaux de Tuck.

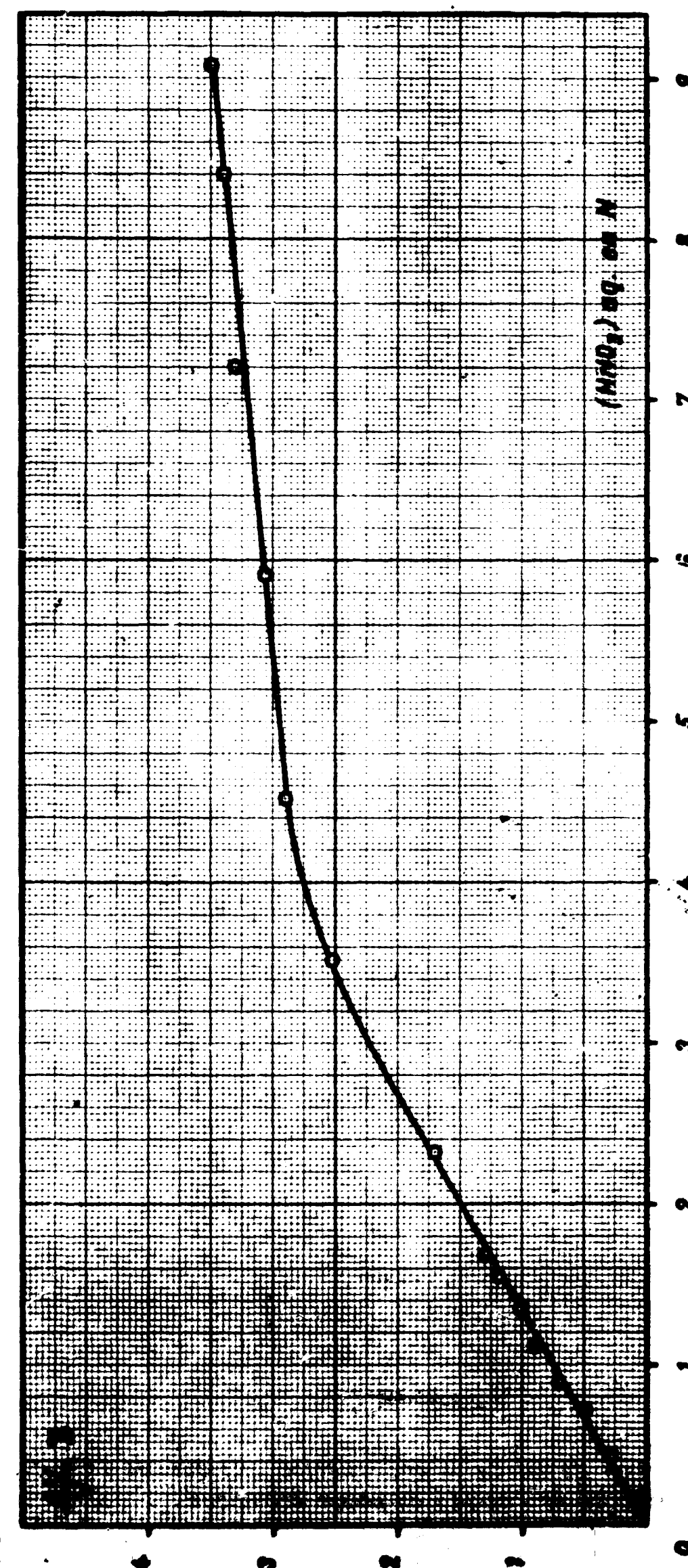


Fig. 27.- Variation de volume d'une solution nitrique de TBP 1.10 M en fonction de l'acidité en phase aqueuse.

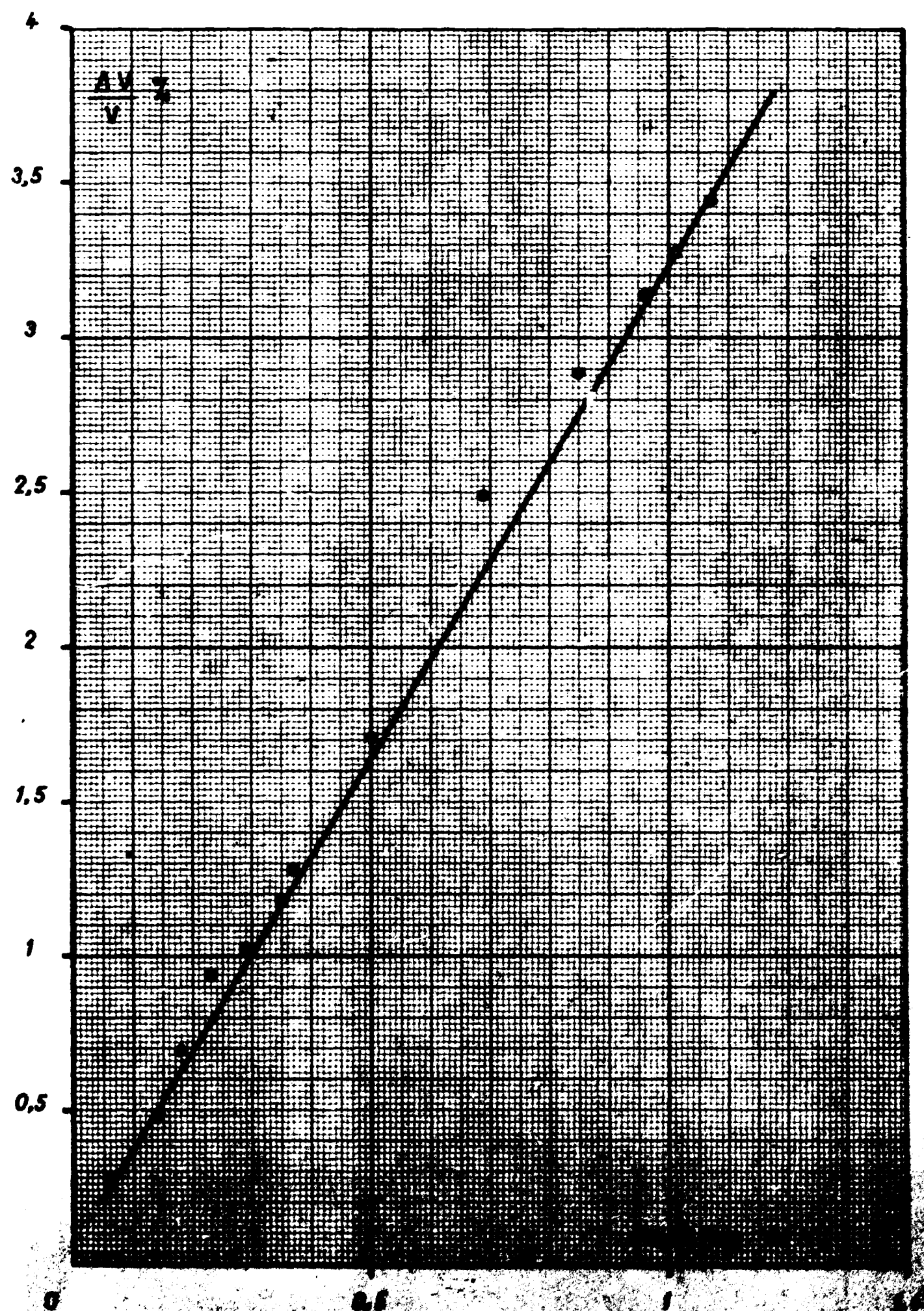


Fig. 28.. Variation de volume d'une solution nitrique de TBP 1,10 M en fonction de l'acidité en phase organique .

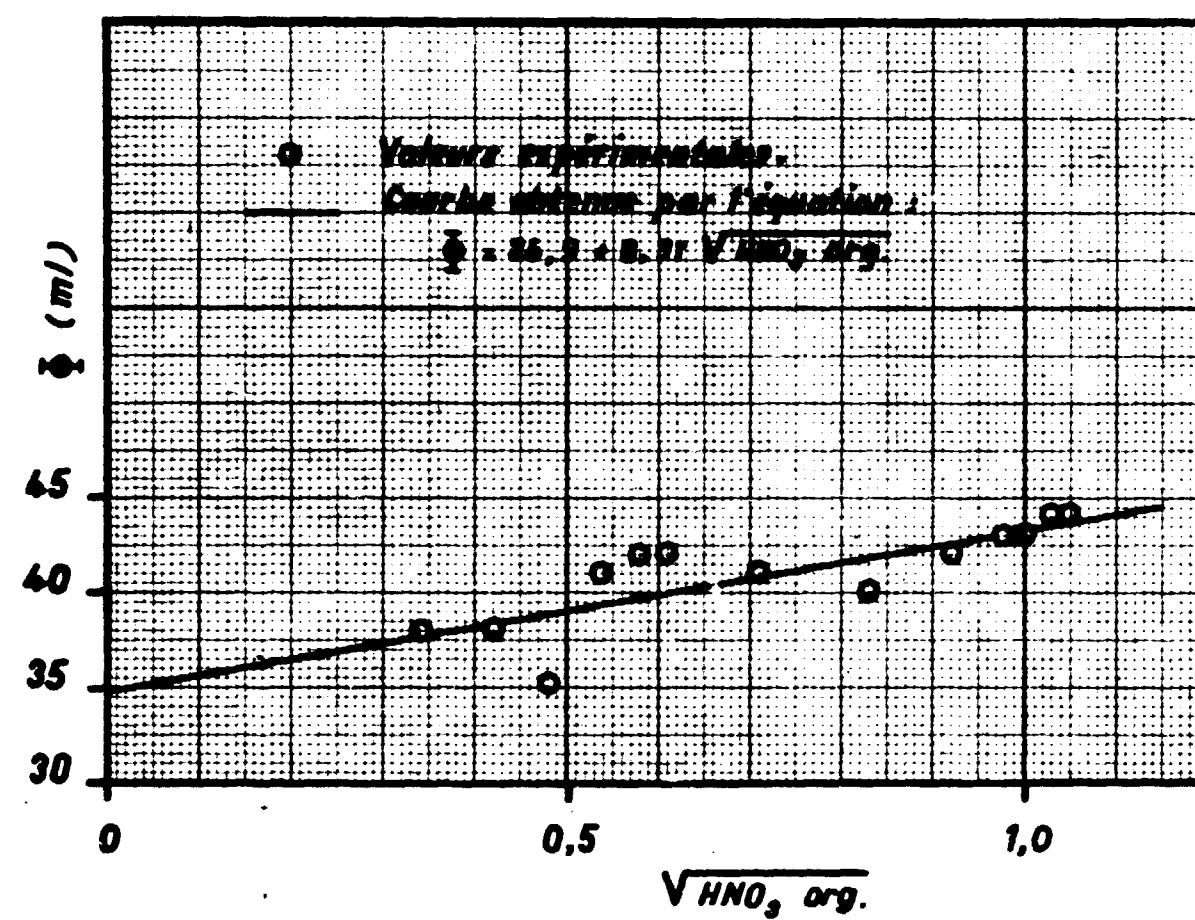


Fig. 29.. Variation du VMA de HNO_3 dans le système TBP 30% - dodécane - eau - acide nitrique en fonction de l'acidité en phase organique .

FIN