

**LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES**  
**AMELIORATION ET EXTENSION DU PROCEDE**  
**UTILISANT LES SOLVANTS**

par

Pierre FAUGERAS, André CHESNE

**Rapport C E A - R 2668**

Genève 1964, A Conf. 28/P/65

CEA-R 2668 - FAUGERAS Pierre, CHESNE André,

LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES AMELIORATION ET EXTENSION  
DU PROCEDE UTILISANT LES SOLVANTS.

Sommaire. -

On décrit les améliorations apportées au procédé classique utilisant le phosphate tributylque, et notamment : la concentration et la purification du plutonium par un cycle d'extraction au tributylphosphate avec reflux, l'utilisation d'un appareillage continu de précipitation d'oxalate de plutonium, de calcination de l'oxalate, et de fluoration de l'oxyde.

On présente les modifications envisagées pour le traitement des alliages uranium-molybdène irradiés, principalement en ce qui concerne la dissolution du combustible et la concentration des solutions de produits de fission.

Le traitement au solvant est également utilisé pour les combustibles de la pile convertisseuse du plutonium (Rapsodie). On expose et commente le schéma du traitement, les premiers résultats expérimentaux et le projet d'une installation pilote de 1 kg/jour. ./.  

---

CEA-R 2668 - FAUGERAS Pierre, CHESNE André,

THE REPROCESSING OF IRRADIATED FUELS IMPROVEMENT AND EXTENSION  
OF THE SOLVENT EXTRACTION PROCESS.

Summary. -

Improvements made in the conventional tri-butylphosphate process are described, in particular the concentration and the purification of plutonium by one extraction cycle using tri-butyl-phosphate with reflux ; and the use of an apparatus working continuously for precipitating plutonium oxalate, for calcining the oxalate, and for fluorinating the oxide.

The modifications proposed for the treatment of irradiated uranium-molybdenum alloys are described, in particular, the dissolution of the fuel, and the concentration of the fission product solutions.

The solvent extraction treatment is used also for the plutonium fuels utilized for the fast breeder reactor (Rapsodie) An outline of the process is presented and discussed, as well as the first experimental results and the plans for a pilot plant having a capacity of 1 kg/day. ./.  

---

L'utilisation de la tri-laurylamine dans le cycle de purification du plutonium est envisagée dans l'usine de traitement de La Hague. On présente le schéma adopté et les performances du procédé.

On envisage la vitrification comme traitement définitif des déchets radioactifs concentrés des Centres de Marcoule (uranium-irradié) et La Hague (uranium-molybdène irradié). Trois procédés possibles sont décrits et commentés, ainsi que les résultats d'exploitation des installations correspondantes sur éléments traceurs.

The possible use of tri-lauryl-amine in the plutonium purification cycle is now under consideration for the processing plant at La Hague. The flowsheet for this process and its performance are presented.

The possibility of vitrification is considered for the final treatment of the concentrated radioactive wastes from the Marcoule (irradiated uranium) and La Hague (irradiated uranium-molybdenum) Centers. Three possible processes are described and discussed, as well as the results obtained from the operation of the corresponding experimental units using tracers.

*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, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES  
AMELIORATION ET EXTENSION DU PROCEDE UTILISANT LES SOLVANTS

par

Pierre FAUGERAS, André CHESNE

Commissariat à l'Energie Atomique

I.- AMELIORATION DU PROCEDE CLASSIQUE

Depuis bientôt 6 ans, le Centre de Production de Plutonium de Marcoule utilise avec succès le procédé de traitement d'uranium naturel irradié mis au point à l'Usine Pilote du Centre de Fontenay-aux-Roses (1953-1957) /1/ /2/ /3/.

Parallèlement, les services de recherche ont amélioré et perfectionné ce procédé, en particulier dans les domaines suivants :  
fonctionnement continu ; conditionnement final des produits de fission en vue d'un stockage à long terme ; télémanipulation appliquée au démontage et à l'entretien.

I.1. Vers le procédé continu intégral

a) Le pelage chimique :

Dans le schéma actuel, son rôle (dégainage nitrique à froid) se limite à la dissolution du magnésium de la gaine qui adhère encore à l'uranium après dégainage mécanique. Ce dernier pourrait être supprimé par un pelage acide continu. Un tel procédé a été mis au point en collaboration avec Saint Gobain Nucléaire. Il utilise l'acide sulfurique dilué ( $\approx 1$  N) et froid ( $< 50^{\circ}\text{C}$ ). La vitesse de dissolution du magnésium est rapide (0,5 mm/h), le temps de passage court (quelques heures selon l'épaisseur de la gaine), la corrosion de l'uranium est faible ( $< 1/10.000$  de l'uranium total dans notre cas). Par contre, l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  complique sérieusement le traitement des effluents.

b) La dissolution :

La dissolution continue a été étudiée et mise au point à la suite d'une collaboration entre les services d'exploitation, de construction et de recherche du Commissariat à l'Energie Atomique et de la Compagnie Saint Gobain Nucléaire. L'usine de Marcoule et celle de La Hague s'équipent actuellement en dissolution continue.

c) La concentration du plutonium :

La concentration du plutonium est effectuée actuellement à Marcoule par précipitation discontinue dans des centrifugeuses pendulaires. Un cycle d'extraction avec reflux permet de cumuler purification et concentration du plutonium.

1° Le premier schéma envisagé est représenté sur la figure 1.

La solution de plutonium diluée en provenance de la réextraction réductrice du premier cycle, contenant du sulfate uraneux et de l'acide sulfamique, est ajustée à 1 M en nitrate d'aluminium et 2 N en acide nitrique. Ces conditions assurent une valeur de coefficient de partage en plutonium tétravalent très élevée, même en présence de  $\text{SO}_4^{--}$ . Le plutonium est préalablement ajusté à la valence 4 par contact avec des vapeurs nitreuses. Un lavage important (1 N acide nitrique) est nécessaire pour l'obtention d'un bon facteur de décontamination, étant donnée la non saturation du solvant. On réextrait par une solution 0,1 N acide nitrique, 0,1 N acide sulfurique, ce dernier permettant une bonne réextraction et évitant l'hydrolyse du plutonium tétravalent. La solution de réextraction est recyclée en grande partie à l'extraction (à l'ajustage des valences) après avoir subi un lavage au phosphate tributylrique frais pour éliminer l'ion  $\text{UO}_2^{++}$ .

Le facteur de concentration peut atteindre 100. On peut sortir à une concentration constante même si la concentration à l'entrée varie, en agissant sur le débit du reflux (possibilité d'asservissement). La séparation de l'uranium est excellente (on arrive facilement à 100 ppm d'uranium dans le plutonium). Le facteur de décontamination dépend de l'activité initiale du plutonium. Dans tous les cas, l'activité résiduelle en zirconium niobium n'est que de quelques  $\mu\text{c/g}$  de plutonium. Le rendement en plutonium est d'environ 99,9 %. La présence du relargant nitrate d'aluminium permet de supporter facilement des variations de concentration de plutonium et l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  mais introduit de grandes quantités d'aluminium dans les effluents.

2° Grâce à l'utilisation du nitrate uraneux et à la réextraction réductrice du plutonium au premier cycle, on peut supprimer le nitrate d'aluminium à condition de monter l'acidité à l'extraction vers 3-4 N en acide nitrique.

On arrive ainsi ainsi au même résultat que précédemment, mais cette méthode ne supprime pas l'inconvénient des ions  $\text{SO}_4^{--}$  dans les pieds de colonne, empêchant le recyclage éventuel au premier cycle d'extraction et le traitement à l'évaporateur des produits de fission (corrosion).

3° On peut éviter l'emploi de l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  si on réextrait le plutonium en le réduisant par le nitrate uraneux (2 fois la quantité stoechiométrique), mais ce procédé est plus délicat à cause de l'instabilité des sels  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{3+}$ . On arrive à stabiliser  $\text{U}^{4+}$  en solution aqueuse en maintenant une concentration d'hydrazine de 0,5 M, mais  $\text{U}^{4+}$

est soluble dans le solvant où il s'oxyde par  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{O}_2$  de l'air. On est donc contraint d'alimenter en nitrate d'uranium tétravalent à peu près au niveau d'arrivée du solvant chargé. Le nitrate uraneux exige un débit de lavage au phosphate tributylrique important si on veut réextraire quantitativement, à cause de son faible coefficient de partage (1/8 de celui de l'ion  $\text{UO}_2^{++}$ ). (figure 2). Ce procédé est en cours d'expérimentation à Fontenay-aux-Roses, et paraît en bonne voie d'aboutir. Son application, qui est envisagée en colonnes pulsées à l'usine de Marcoule, permettrait d'abandonner la précipitation en décanteuses pendulaires.

#### d) Précipitation - calcination - fluoration - élaboration :

Ces études sont également poursuivies par les exploitants de Marcoule en vue de l'amélioration de leur usine. Nous nous sommes plus particulièrement attachés au problème de l'usine de La Hague. La figure 3 rappelle le schéma et le principe de l'appareillage (mis au point en collaboration avec Saint Gobain Nucléaire) de précipitation d'oxalate de plutonium en continu. On a recherché dans ces appareils les vitesses de passage maxima (dimensions maxima possibles compte tenu de la criticité) compatibles avec les pertes dans les eaux-mères qui, bien que récupérées, ne doivent entraîner qu'un pourcentage faible de plutonium. Pour cela, les conditions de précipitation ont été ajustées aux valeurs suivantes :

$T = 50^\circ\text{C}$  - concentration acide nitrique : env. 2,5 N - excès  $\text{C}_2\text{O}_4$  env. 0,1 M  
Temps de contact : 30 min. - Vitesses de passage 2 m/h pour décantation, 3 m/h lavage.

Dans ces conditions, les pertes dans les eaux mères sont  $< 2\%$ . La décontamination en uranium et fer est bonne ; on arrive à avoir 25 ppm fer et l'uranium  $< 100$  ppm dans le plutonium. Par contre, on laisse dans le précipité de grandes quantités d'ions  $\text{SO}_4^{--}$ .

Le plutonium des eaux mères (plutonium hexavalent, plutonium tétravalent, entraînement d'oxalate de plutonium) est récupéré par concentration de la solution d'un facteur 10 ou 100 (ce qui détruit l'acide oxalique par l'acide nitrique concentré), puis dilution, ajustage et recyclage à l'extraction.

L'appareil /B/ est plus condensé que /A/ et permet d'obtenir les grains plus homogènes grâce au reflux de fines au lavage, réglable à volonté.

La calcination de l'oxalate s'effectue dans un four à vis en acier inoxydable chauffé à  $300^\circ\text{C}$ . La boue est épaissie avant l'admission et un gradient de température est maintenu tout au long du four pour éviter le "bourrage" ( $100$  à  $350^\circ\text{C}$ ). Le temps de séjour est d'environ 1 heure.

La fluoration du calcinat s'effectue à 650°C dans une goulotte de section carrée où la poudre progresse grâce à un système vibrant (1/2 coup/sec.) à contre-courant de l'acide fluorhydrique. Le temps de passage est de 1/2 heure environ.

Un ensemble capable de traiter 250 g/h de plutonium et comportant un précipitateur, un épaisseur, un four de calcination et un four de fluoration fonctionne de façon satisfaisante sur du cerium et de l'uranium tétravalent. Il correspond à une chaîne géométriquement sous-critique, à débit maximum (figure 4).

e) Le traitement final de la solution de produits de fission pour un stockage définitif

La solidification des produits de fission par vitrification apporte une solution au problème de stockage à long terme, du fait, non seulement de l'état solide assez bon conducteur de la chaleur, mais aussi de l'insolubilité notoire qu'elle confère aux différents éléments.

Les verres silicatés sont les meilleurs du point de vue facilité de fabrication (corrosion, coulée...) et tenue à l'eau. La composition adoptée résulte d'un compromis entre l'insolubilité et la fusibilité.

Par exemple, le verre suivant :

SiO<sub>2</sub> 63,5 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5 - Na<sub>2</sub>O 15 - K<sub>2</sub>O 0,8 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,7 - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,6 - CaO 0,8 - divers 0,1, a un taux de lixiviation de 1.10<sup>-7</sup> g/verre/cm<sup>2</sup>/jour, il se coule facilement à 1100°C (v = 800 poises).

Le magnésium (env. 15 g/l) provenant de la gaine rend le verre moins fusible. En réajustant les proportions des constituants, on peut confectionner par exemple le verre suivant :

SiO<sub>2</sub> 60,6 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,7 - Na<sub>2</sub>O 15,1 - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8 - K<sub>2</sub>O 0,1 - MgO 5,5 -, qui a le même taux de lixiviation mais qui coule un peu moins bien à 1100°C (v = 1070 poises) mieux à 1200°C (v = 365 poises).

Trois techniques industrielles peuvent être mises en oeuvre : la technique dite "par gélification" - la technique "du pot" - la technique "continue" (voir schéma de principe figure 5).

Dans la technique "gélification", on forme un gel au sein de la solution avec une argile gélifiante et les ingrédients suffisants pour respecter la composition du verre final. On calcine ensuite lentement ce gel en montant la température (100°C/h) jusqu'à la température de fusion (≈ 1100°C). Le creuset pouvant recevoir 10 litres de solution de produits de fission semble être la taille optimale pour ce procédé qui est essentiellement discontinu.

Dans la technique "pot", on calcine en continu la solution des produits de fission avec les ingrédients du verre dans un cylindre en alliage réfractaire à une



température de 300-400°C jusqu'au remplissage. On élève ensuite la température jusqu'à la fusion du verre. On stocke le verre dans le pot lui-même ou on coule ce verre dans un autre récipient moins onéreux /5/.

Dans la technique "continue" on calcine en continu à 300-400°C la solution de produits de fission dans un four tournant. La poudre sèche tombe dans un creuset à débordement où arrivent aussi les ingrédients du verre. Le creuset peut être en silicate de zirconium. Il est chauffé à 1100 - 1200°C. On recueille le verre dans des récipients métalliques /4/ /5/.

Ces trois procédés ont été essayés à Fontenay-aux-Roses. Le procédé par gélification fonctionne sur solutions réelles à l'Atelier Pilote de Marcoule. Les procédés "POT", (pot en inconel  $\varnothing$  175 mm, h : 2 m, chauffage par induction) et continu, ont fonctionné sur traceur à l'échelle semi-industrielle au Centre de Fontenay-aux-Roses (près de 1000 heures de fonctionnement).

- Du point de vue volatilisation de  $\text{RuO}_4$ , la méthode gel est préférable,  $< 15\%$  de  $\text{RuO}_4$  volatilisé contre 80 % dans les deux autres techniques. On peut recueillir le ruthénium sur de l'oxyde de fer déposé sur des granulés de verre ; on arrive à fixer à 400-500°C, 4 à 5 mg ruthénium par gramme de granulés, pour une absorption de 88-90 %. La fusion ultérieure de cette composition ne donne pas lieu à un dégagement de  $\text{RuO}_4$  ( $< 10\%$ ). Dans le cas de forte volatilisation, on peut laver les gaz, concentrer la solution et recycler (si  $< 50\%$ ), ou stocker.
- Du point de vue réduction de volume : avec la méthode du pot et du continu, on atteint des valeurs de 5 à 15 ; avec la méthode gel, on est limité environ à 3.
- Du point de vue cadence de production, le continu semble le plus adapté, viendraient ensuite le pot puis le gel. Pour de gros débits en effet, pot et surtout gel demanderaient la multiplication d'appareils semblables.
- Du point de vue technologique et sûreté de fonctionnement, par contre, l'ordre serait plutôt inversé, c'est pourquoi le procédé continu n'est envisagé que pour des applications plus lointaines.

#### f) Le télé-démontage

A l'opposé des installations de Marcoule et de La Hague à entretien direct, l'Atelier Pilote de Marcoule a été conçu avec des appareils entièrement télé-démontables /6/ /7/ /8/. Cette technique, qui permet une plus grande souplesse et rapidité dans l'intervention et les modifications est pratique pour un ensemble pilote ; elle peut être intéressante pour certaines parties de grandes installations industrielles.

Un des principaux problèmes est le raccordement des tuyauteries : il s'agissait de trouver un raccord facilement télé-démontable, entièrement métallique, parfaitement étanche /9/.

Un premier pas a été franchi avec l'utilisation de "manchettes télomanipulables", munies de raccords avec joint souple (téflon, polythène), serrables avec 1/4 de tour. Grâce à la mise au point d'un joint nécessitant un effort de serrage minimum (joint acier inoxydable bicônique) on a abouti ensuite au raccord dit "cabestan" entièrement métallique (figures 6,7). Ces deux types de raccords sont utilisés à l'Atelier Pilote de Marcoule et donnent entière satisfaction.

Le second pas à franchir est l'étude de l'unité télédémontable où les raccords ne seraient plus individualisés mais rassemblés sur une plaque serrable. Des essais sur plaque multi-joints, comme celle représentée sur la figure 8, usinée avec les normes classiques, ont été couronnés de succès. De multiples démontages n'ont pas altéré l'étanchéité.

## II.- ADAPTATION DU PROCEDE CLASSIQUE AUX NOUVEAUX COMBUSTIBLES

### a) Les alliages uranium-molybdène /10/

Les piles EDF.1., EDF.2, EDF.3 utilisent des alliages uranium naturel-molybdène à 0,5 et 1 % de molybdène, gainés d'un alliage magnésium-zirconium. On prévoit de traiter ces combustibles dans l'installation de l'usine de La Hague.

Les effets dus au molybdène se répercutent sur différentes étapes du procédé classique :

- dégainage chimique : si on n'observe aucune différence appréciable pour le dégainage sulfurique, on note une corrosion de l'uranium de 10 à 100 fois plus forte dans le dégainage par une solution diluée et froide d'acide nitrique.
- dissolution : l'alliage est plus réactif que l'uranium seul, et, si l'on veut éviter tout emballement, il faut opérer à une acidité inférieure à 6 N. La solubilité du molybdène dans la solution d'attaque est faible et dépend de la concentration en nitrate d'uranyle et en acide nitrique. Elle atteint un maximum de 9 g/l (à 1,5 N acide nitrique, 120 g/l U), elle descend au-dessous de 1 g/l dans l'eau et pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 8 N. /11/.

Cette faible solubilité dicte les conditions finales de la solution d'attaque :

250-300 g/l uranium	2,5 - 3,5 N acide nitrique	pour U-Mo	0,5 %
---------------------	----------------------------	-----------	-------

150 g/l uranium	2,1 - 3,5 N acide nitrique	pour U-Mo	1 %
-----------------	----------------------------	-----------	-----

- extraction : le molybdène ne s'extrait pratiquement pas et les concentrations en uranium et acide nitrique qu'il impose n'empêchent pas d'atteindre la saturation du solvant.

- concentration des solutions de produits de fission : elle s'effectue par évaporation, en maintenant la concentration en acide nitrique aux environs de 2 N grâce à l'addition continue de formol. Afin d'éviter la précipitation d'anhydride molybdique on utilise un complexant du molybdène, soit l'ion ferrique, soit l'ion phosphorique.

Avec le nitrate ferrique ajouté en continu au cours de l'évaporation, de manière à sortir 1,5 M fer, on arrive à concentrer jusqu'à 60 g/l de molybdène (170 l/t U-Mo 1 % traités). La viscosité de la solution concentrée est élevée et la présence du fer est cause de corrosion intergranulaire importante (0,5 mm/an sur l'acier uranus 1965).

Avec l'acide phosphorique, on arrive à une concentration de 100 g/l de molybdène (env. 100 l/t U-Mo 1 % traités), si on maintient un rapport molaire  $\text{Mo} / \text{PO}_4^{--} = 4,25$ . Dans ces conditions (par exemple 100 g/l de molybdène et 12,5 g/l  $\text{PO}_4^{--}$ ) on précipite le césium (99,9 %) sous forme de phosphomolybdate et le zirconium (90 %) sous forme de phosphate. Le précipité obtenu, d'environ 10-11 g/l, par litre de solution concentrée, est facilement entraînable par siphonnage. Dans ce milieu, la corrosion n'excède pas  $28.10^{-3}$  mm par an sur l'uranus 1965. C'est ce dernier procédé qui sera utilisé à La Hague.

- vitrification : le verre silicaté ne peut digérer l'anhydride molybdique qui se rassemble dans des cavités. Le verre phosphorique avec l'oxyde de zinc, par contre, digère jusqu'à 40 % en poids d'anhydride molybdique. Son taux de lixiviation est d'environ  $10^{-6}$  mais il corrode fortement tous les matériaux.

Des verres mixtes, silico-phosphatés peuvent digérer l'anhydride molybdique dans les compositions suivantes :

$\text{P}_2\text{O}_5$  2,5 à 16 % - Mo 5 à 18 % -  $\text{SiO}_2$  30 à 50 % -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 à 20 % -

Les fortes teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont nécessaires pour compenser la lixiviation due aux phosphates. Par contre, un ajout de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (jusqu'à 20 %) est nécessaire pour diminuer la viscosité. Diverses compositions ont été testées. Les premiers résultats mettent en évidence une plus forte lixiviation (10 à 100 fois plus) que les verres silicatés.

#### b) Les combustibles au plutonium /12/

La pile surgénératrice à neutrons rapides "RAPSODIE" utilise pour ses premiers chargements un combustible céramique  $\text{UO}_2\text{PuO}_2$  (75 % d'uranium enrichi à 50 - 25 %  $\text{PuO}_2$ ) gainé par de l'acier inoxydable.

Un atelier de traitement de capacité 1 kg/jour est prévu à La Hague pour fonctionner au début de 1968. Le schéma adopté est représenté sur la figure 9

- Dissolution : les aiguilles sont découpées par une cisaille à trépan (figure 10) puis on dissout sélectivement l'oxyde dans une solution d'acide nitrique avec 0,05 M d'acide fluorhydrique comme catalyseur et 0,05 M d'ion  $Al^{+++}$  comme inhibiteur de corrosion.
- Cycles d'extraction : le choix des conditions d'acidité de la solution aqueuse initiale (4N acide nitrique) résulte d'un compromis entre l'obtention d'une bonne décontamination en zirconium (basse acidité) et l'obtention d'un bon facteur d'extraction du plutonium (forte acidité). Le lavage sur 8 étages, par une solution moins acide (2N) est nécessaire pour améliorer la décontamination en zirconium.

A cause du risque d'hydrolyse et de dismutation, on ne concentre pas la solution entre chaque cycle.

- remise en oxyde : on précipite simultanément l'uranate  $NH_4$  et l'hydroxyde de plutonium à pH 9 par  $NH_3$  puis on calcine à  $300^\circ C$ . Avec le schéma décrit précédemment, divers essais en activité spécifique réduite (quelques curies/l) à partir d'échantillons de  $UO_2PuO_2$  irradiés ont été effectués. Les rendements en uranium et plutonium sont supérieurs à 99,9 % et l'activité résiduelle après deux cycles se situait à quelques  $\mu c$  de zirconium niobium par gramme d'élément.

Les essais sur solution à activité spécifique réelle seront conduits dès le début de 1965.

### III.- LES NOUVEAUX SOLVANTS /13/ /14/ /15/ /16/

L'étude des nouveaux solvants a débuté en 1951 en France avec l'utilisation d'ammonium quaternaire tel que le nitrate de didecyl dimethyl ammonium /13/; plus tard, l'étude a été étendue au domaine des amines et, parmi ces dernières, seule la trilaurylamine étudiée déjà par Wilson et d'autres auteurs a fait l'objet d'une étude systématique.

#### a) Propriétés physiques

La trilaurylamine,  $N \left[ (CH_2)_{11} CH_3 \right]_3$  fournie par la Société Rhône Poulenc a les caractéristiques suivantes : trilaurylamine 99,1 % - dilaurylamine 0,5 % - acide laurique 0,2 % . On l'utilise le plus souvent en solution à 20 % en volume dans le dodécane. Mise en contact avec une solution d'acide nitrique, elle extrait ce dernier en quantité supérieure à celle nécessaire à sa neutralisation et le titre en acide nitrique du solvant qui en résulte influence largement la température de cristallisation commençante du nitrate de trilaurylamine figure 11.

#### b) Propriétés extractives

Les essais effectués avec de la trilaurylamine diluée à 20 % dans du dodécane ont permis de tracer les courbes de variation du coefficient de partage en fonction de

l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre pour  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  (fig.12)

Au cours de la charge de la trilaurylamine par des complexes métalliques, il peut se produire des phénomènes de démixion dont le point commençant dépend de l'ion métallique envisagé (fig.13). Cette démixion peut être prévenue ou retardée par addition d'alcool octylique secondaire qui permet de plus un abaissement notable de la température de cristallisation, et un abaissement du coefficient de partage de  $\text{UO}_2^{++}$  plus important que  $\text{Pu}^{4+}$ . On a pu également retarder la démixion par utilisation d'un diluant aromatique tel que le solvesso 150 (96 % d'aromatique) qui est inerte chimiquement vis à vis de l'acide nitrique. L'apparition d'une 3ème phase n'a pas lieu avant la concentration de 14 g/l de plutonium dans un solvant 75% dodécane, 25 % solvesso 150.

Du fait de la valeur élevée des coefficients de partage, la réextraction des actinides peut être difficilement réalisée dans des solutions d'acide nitrique diluées (sauf pour  $\text{UO}_2^{++}$ ) où l'on risque en plus des hydrolyses (surtout pour  $\text{Pu}_4^+$ ). On doit donc, soit changer la valence de l'élément par un réducteur approprié, soit complexer cet élément en phase aqueuse, soit utiliser les deux.

La réextraction réductrice pure et simple du plutonium tétravalent contenu dans le solvant par un réducteur soluble, uniquement dans la phase aqueuse, est d'un très mauvais rendement et a une vitesse de réaction très faible du fait de la présence de petites quantités de plutonium tétravalent dans la solution aqueuse où s'effectue la réduction. Il faut donc diminuer le coefficient de partage du plutonium tétravalent par utilisation de complexants en solution aqueuse tels que l'ion  $\text{SO}_4$ . Ainsi, avec l'acide sulfurique 0,25 M, et  $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)$  0,1 N, on arrive à un coefficient de partage apparent du plutonium plus petit que  $5 \cdot 10^{-4}$  en 5 minutes de contact.

Par l'utilisation de complexants en solution aqueuse tels que l'acide sulfurique, on parvient à réextraire quantitativement le plutonium. Le complexe sulfurique pur a toutefois un coefficient de partage non négligeable et on a avantage à opérer en milieu sulfonitrique où l'on a une valeur minimum du coefficient de partage pour 10%  $\text{H}^+$  d'origine nitrique (voir fig. 14). Ce milieu a également l'avantage de maintenir la trilaurylamine sous forme nitrate et d'éliminer l'extraction du sulfate. Les coefficients de partage du thorium et du neptunium sont influencés de la même manière par les ions  $\text{SO}_4^{--}$ , seul l'ion  $\text{UO}_2^{++}$  se comporte différemment et donne lieu à la formation de complexes sulfuriques très extractibles.

La cinétique d'échange est très lente et tend à condamner, surtout en ce qui concerne la réextraction, l'utilisation de colonnes pulsées : on atteint en effet des hauteurs d'étages de l'ordre de 1 mètre.

### c) Applications de la trilaurylamine

- Purification finale du plutonium : un cycle de purification du plutonium avec la trilaurylamine est prévu après le deuxième cycle d'extraction au phosphate tributyl-ique à l'usine de La Hague. Le schéma adopté est celui de la figure 15.

On effectue une extraction à partir de la solution de plutonium provenant de la réextraction réductrice. L'acidité de cette solution est environ 2,5 N acide nitrique ; elle contient en outre du fer (environ 700 mg/l), l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  (0,25 N) (réducteur sulfamate ferreux), l'ion  $\text{UO}_2^{++}$  (environ 500 mg/l) et une activité  $\gamma$  d'environ 0,5 mc/l. La trilaurylamine diluée à 20 % dans du dodécane est préalablement équilibrée avec une solution d'acide nitrique. On lave le solvant chargé par une solution d'acide nitrique 0,5 N. La réextraction à partir du solvant chargé s'effectue avec une solution d'acide sulfurique 1,5 N, acide nitrique 0,07 N. Le solvant réextrait peut servir un certain nombre de fois sans traitement spécial.

Le plutonium est recueilli à une concentration d'environ 15 g/l avec un rendement d'environ 99,9 %. On arrive à atteindre des teneurs de l'ordre de 1000 ppm en uranium. La décontamination est bonne, surtout pour zirconium niobium (quelques  $\mu\text{c/g}$  de plutonium).

- Récupération du neptunium 237 : Les pieds de colonne du 2<sup>e</sup> cycle de purification du plutonium à l'usine de Marcoule contiennent des quantités non négligeables de neptunium 237 sous forme de  $\text{Np}^{5+}$  et  $\text{Np}^{4+}$ . On réduit  $\text{Np}^{5+}$  en  $\text{Np}^{4+}$  par addition de fer ferreux, le coefficient de partage de  $\text{Np}^{4+}$  étant très élevé. Le schéma adopté et essayé à grande échelle à l'Atelier Pilote de Marcoule est représenté sur la fig. 15. On ajuste la solution à 1,7 N acide nitrique, 0,05 M acide sulfamique, 0,05 M  $\text{Fe}^{2+}$ . Après extraction, le solvant trilaurylamine dilué à 20 % dans le dodécane est lavé par de l'acide nitrique 0,7 N. On réextrait le neptunium par une solution d'acide sulfurique 1,5 N, acide nitrique 0,2 N.

Le facteur de concentration obtenu pour le neptunium est environ 20 ; le rendement supérieur à 99,9 %, le facteur de décontamination  $\gamma > 1.000$ .

- Récupération du plutonium des scories d'élaboration : Les solutions de dissolution des scories dans le nitrate d'aluminium ont la composition moyenne suivante :  $\text{HNO}_3$  4 N -  $\text{Ca}^{++}$  16 g/l -  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,7 M -  $\text{Pu}^{4+}$  env. 100 mg/l -  $\text{F}^-$  14 g/l. L'ion  $\text{F}^-$ , qui en principe gêne l'extraction du plutonium tétravalent dans la trilaurylamine est complexé par  $\text{Al}^{3+}$  sous forme  $\text{AlF}^{++}$ , ainsi, dans ces conditions, on a un coefficient de partage du plutonium tétravalent de l'ordre de 100. On extrait avec la trilaurylamine diluée à 20 % dans le dodécane, on lave le solvant chargé à l'eau, on réextrait le plutonium tétravalent du solvant par une solution sulfurique ou mieux par une solution sulfurique contenant du sulfamate ferreux (voir fig. 15). Le rendement de récupération du plutonium obtenu est supérieur à 99 %.

- Récupération du plutonium et de l'uranium des déchets métalliques provenant de la fabrication d'éléments combustibles au plutonium et à l'uranium : Principalement adapté au cas du combustible de la pile "RAPSODIE", le procédé, dont le schéma est représenté sur la figure 16 consiste successivement :

- 1° à opérer une extraction à la trilaurylamine du plutonium seul,
- 2° à opérer une extraction au phosphate tributylque sur l'uranium resté dans la solution aqueuse.

Au cours de la première extraction (trilaurylamine) un lavage nitrique 1 N permet d'abaisser la teneur en uranium. Au cours de la deuxième extraction (phosphate tributylque) un lavage réducteur permet d'éliminer les traces de plutonium.

Ainsi, avec des rendements supérieurs à 99,9 %, on arrive à un plutonium à moins de 1000 ppm en uranium ; un uranium à moins de 1 ppm en plutonium.

o

o o

Les travaux décrits ci-dessus ont été exécutés par :

M. BATHELLIER (nouveaux solvants)

M. TALMONT - Mme LHEUREUX (chimie et génie chimique du traitement des combustibles irradiés)

M. BONNIAUD (traitement des produits de fission en vue de leur stockage à long terme)

M. STRATAKIS (télémanipulation appliquée au démontage et entretien).

o

o o

## BIBLIOGRAPHIE

- /1/ P. REGNAUT - P. FAUGERAS  
rapport C.E.A. n° 764
- /2/ P. REGNAUT - P. FAUGERAS et collaborateurs  
2ème conf. Genève 1958 15/P/1172
- /3/ C. JOUANNAUD  
Symposium sur la Chimie du Traitement par Voie Aqueuse des Combustibles  
Irradiés (avril 1963) - Bruxelles - session II - exposé n° 7 -
- /4/ R. BONNIAUD - C. COHEN  
Colloque Idaho Falls (1960)
- /5/ R. BONNIAUD - C. SOMBRET  
R. BONNIAUD - D. RANÇON  
Colloque sur le traitement et l'entreposage des déchets fortement radioactifs  
- Vienne - (1962) - SM. 31/25 et SM 31/26.
- /6/ P. FAUGERAS - J. COUTURE - G. LEFORT  
Rapport C.E.A. n° 1980 (présenté à la 8ème Conférence des Laboratoires Chauds  
San Francisco 11-14 décembre 1960)
- /7/ J. STRATAKIS  
B.I.S.T. n° 68 - janvier 1963 - p. 37
- /8/ A. CALAME-LONGJEAN  
B.I.S.T. n° 68 - janvier 1963 - p. 65
- /9/ M. LE CHATON  
Brevet n° PV 822.866 du 30 mars 1960
- /10/ P. FAUGERAS  
B.I.S.T. n° 66 - novembre 1962 - p. 36
- /11/ P. FAUGERAS - C. LHEUREUX - P. LEROY  
Rapport C.E.A. n° 1823 (1961)
- /12/ X. TALMONT  
Etude d'un schéma d'extraction par le T.B.P. pour le traitement des  
combustibles au plutonium.
- /13/ B. GOLDSCHMIDT - P. REGNAUT - I. PREVOT  
Conf. Genève 1955 - p. 492-497
- /14/ A. CHESNE  
B.I.S.T. n° 66 - novembre 1962 - p. 68
- /15/ M. DE TRENTINIAN - A. CHESNE  
Madrid 29 oct. 1959 p. 319 - J.E.N. Madrid 1960
- /16/ A. CHESNE - A. BATHELLIER - G. KOEHLI  
Nuclear Science and Engineering 17.557.565 (1963)



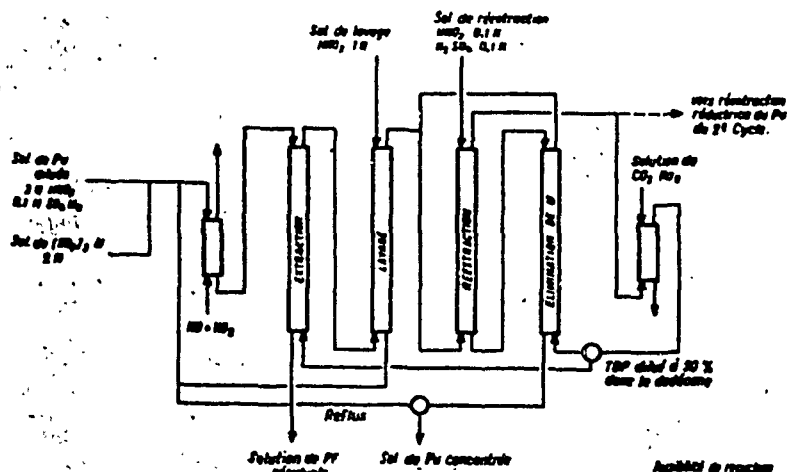


Fig. 1... Concentration - purification du Pu par extraction au TBP avec reflux. - RÉEXTRACTION SULFURIQUE -

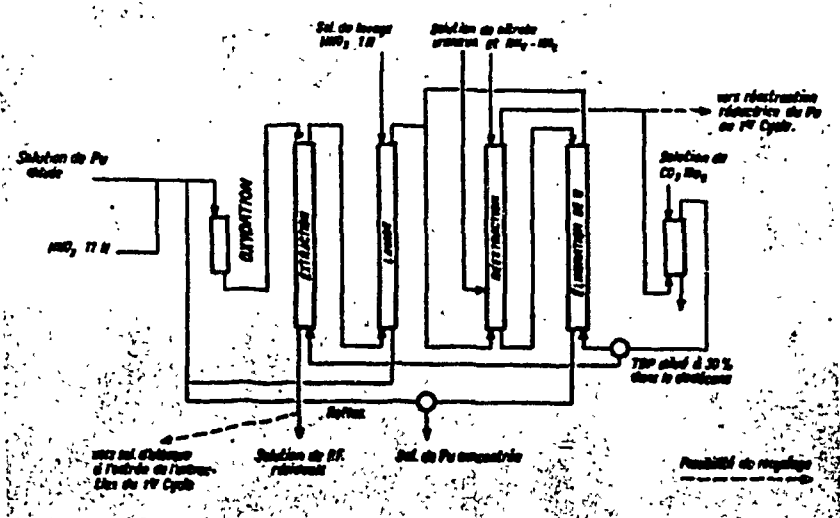


Fig. 2... Concentration - purification du Pu par extraction au TBP avec reflux. - RÉEXTRACTION RÉDUCTRICE -

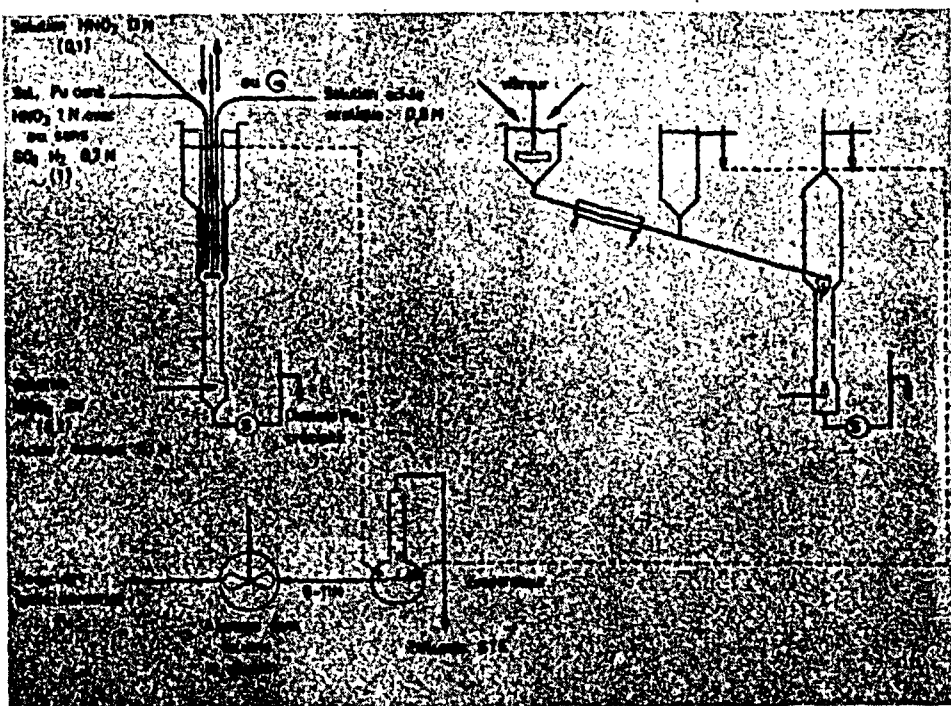
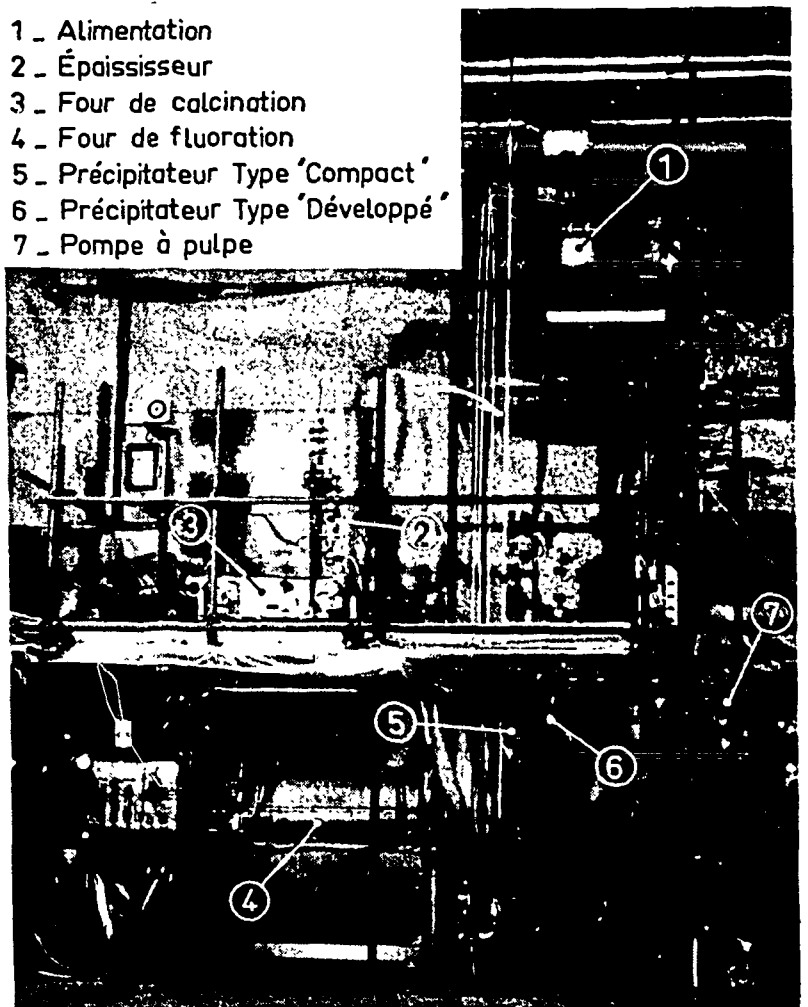


Fig. 3... Précipitation de l'oxalate de Pu en continue et récupération du Pu des eaux-mères.

- 1 - Alimentation
- 2 - Épaisseur
- 3 - Four de calcination
- 4 - Four de fluoration
- 5 - Précipitateur Type 'Compact'
- 6 - Précipitateur Type 'Développé'
- 7 - Pompe à pulpe



Ensemble semi-industriel de précipitation calcination et fluoration continues.

- Fig. 4 -

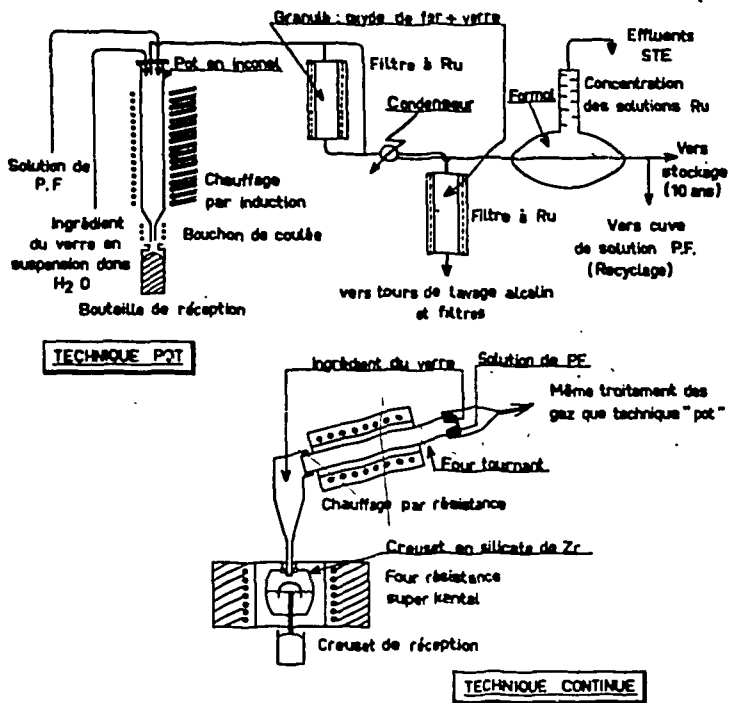
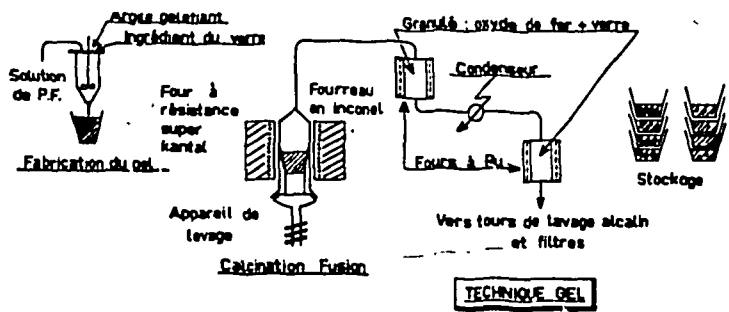


Schéma de principe de procédés de vitrification.

Fig. 5

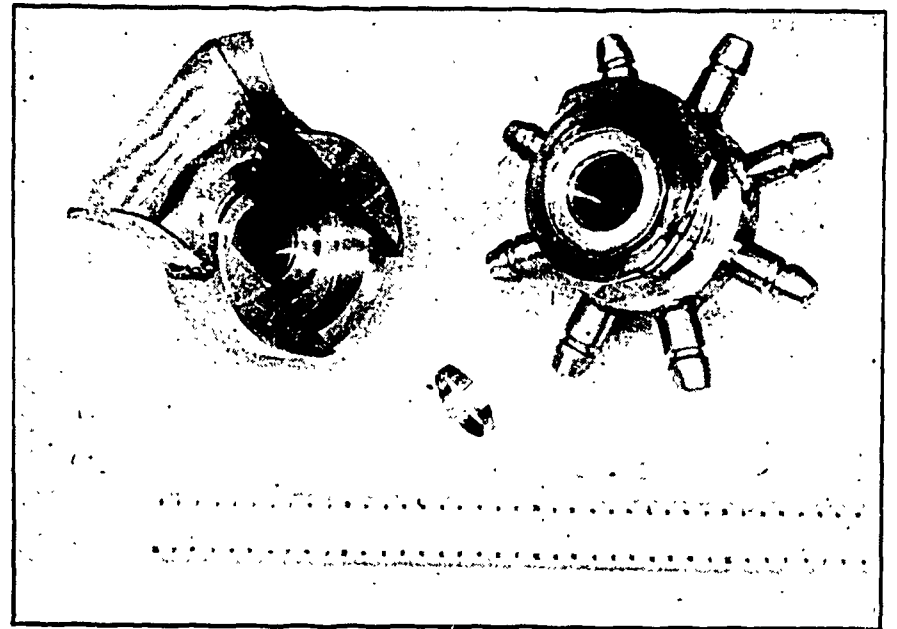


Fig. 6 ... Raccord télédémontable à joint métallique.

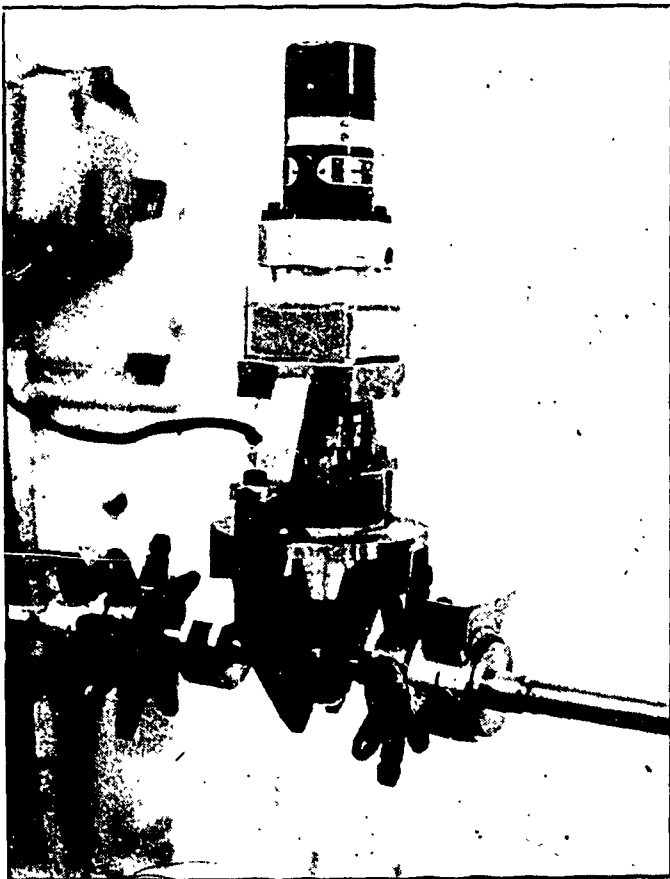


Fig. 7  
... Manchette télédémontable avec l'appareil de serrage mis en position par le télémanipulateur.

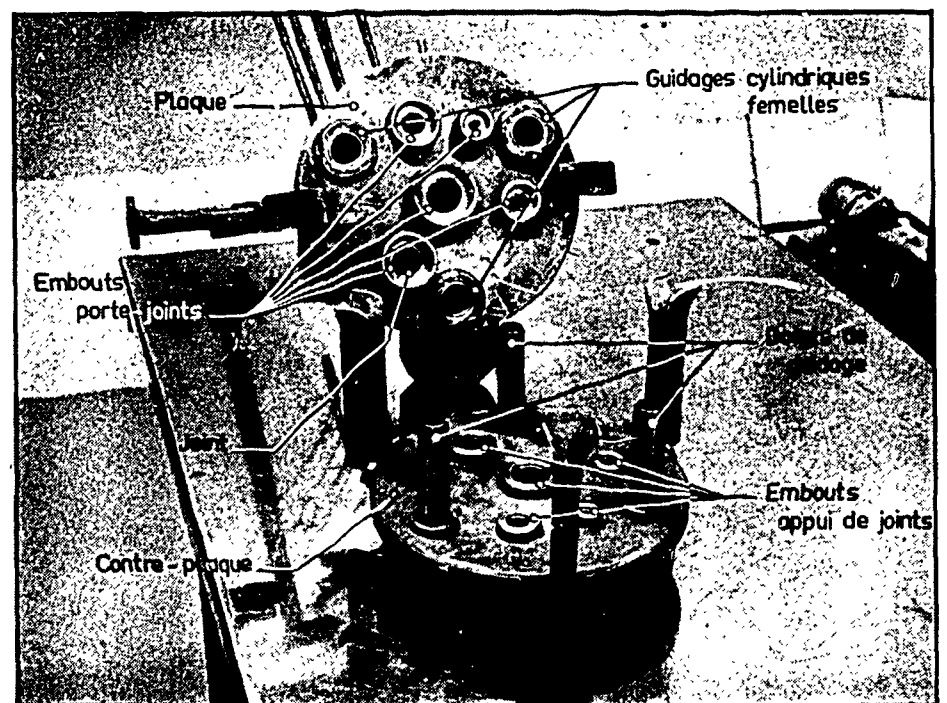


Fig. 8 ... Plaque multi-joints télédémontable.

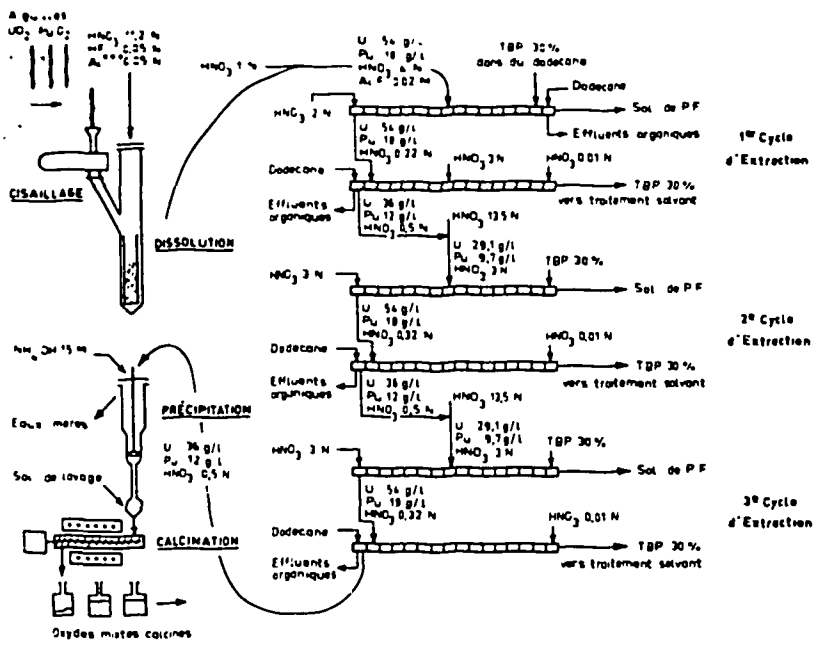
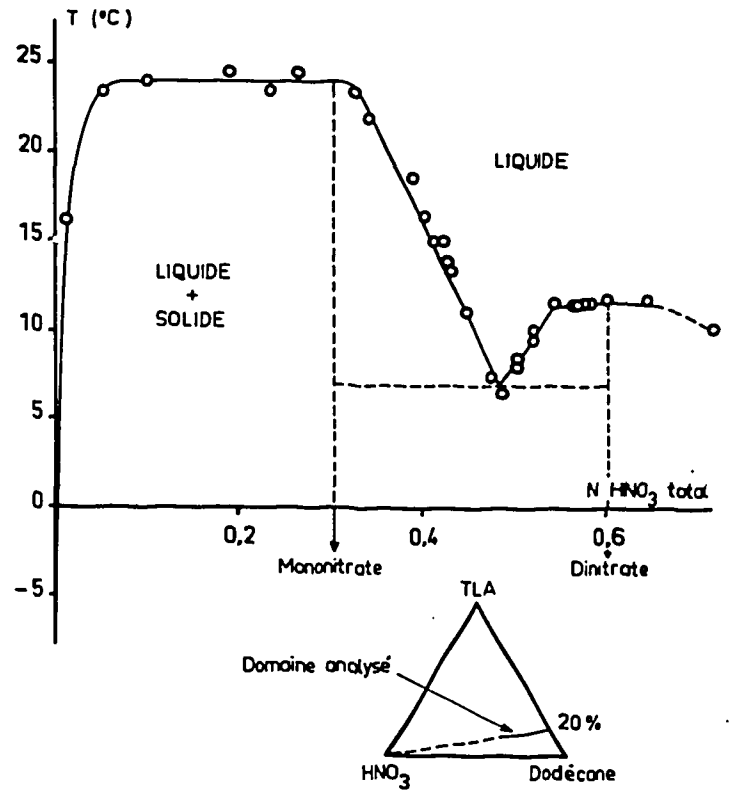


Fig. 9. - Schéma de traitement du combustible irradié de la Pile "RAPSODIE" ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ).



- Courbe des solutions saturées des nitrates de TLA dans le dodécane en fonction de l'acidité nitrique totale extraite.  
- Titre en amine 0,304 M (≈ 20 %).

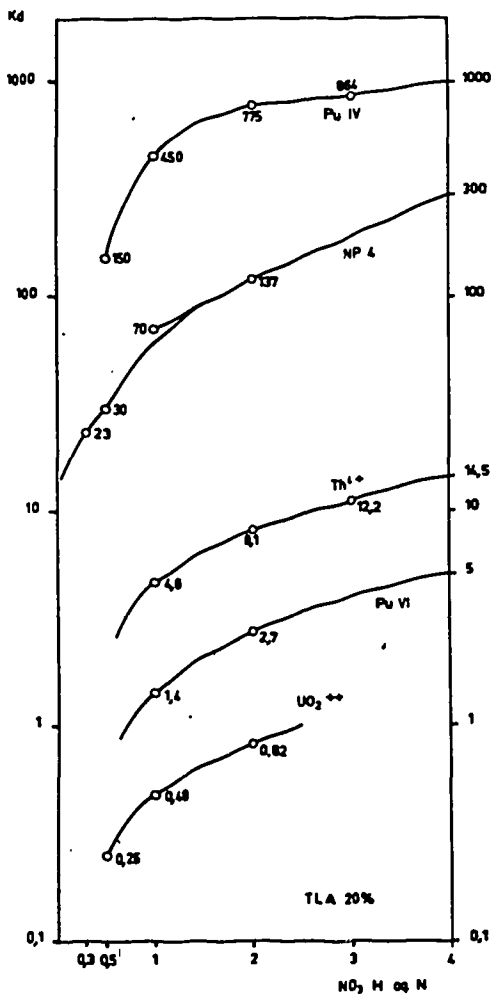


Fig. 12. - EXTRACTION A LA T.L.A. Variation du coefficient de partage des actinides en fonction de l'acidité de la phase aqueuse.

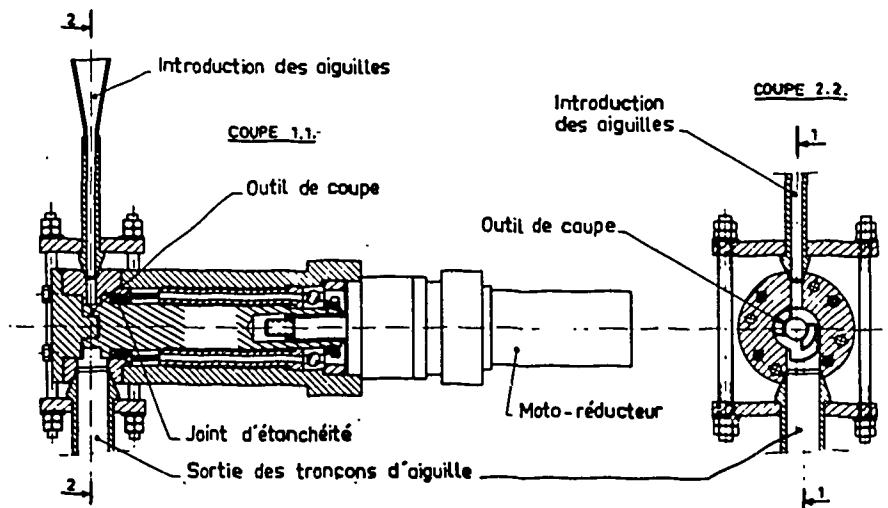


Fig. 10. - Appareil de cisailage des aiguilles combustibles.

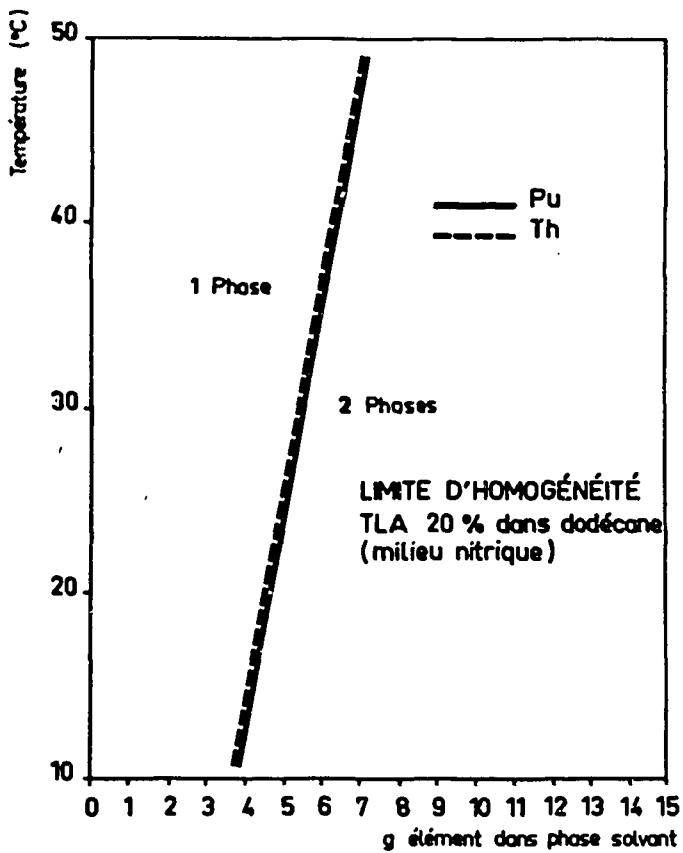


Fig. 13

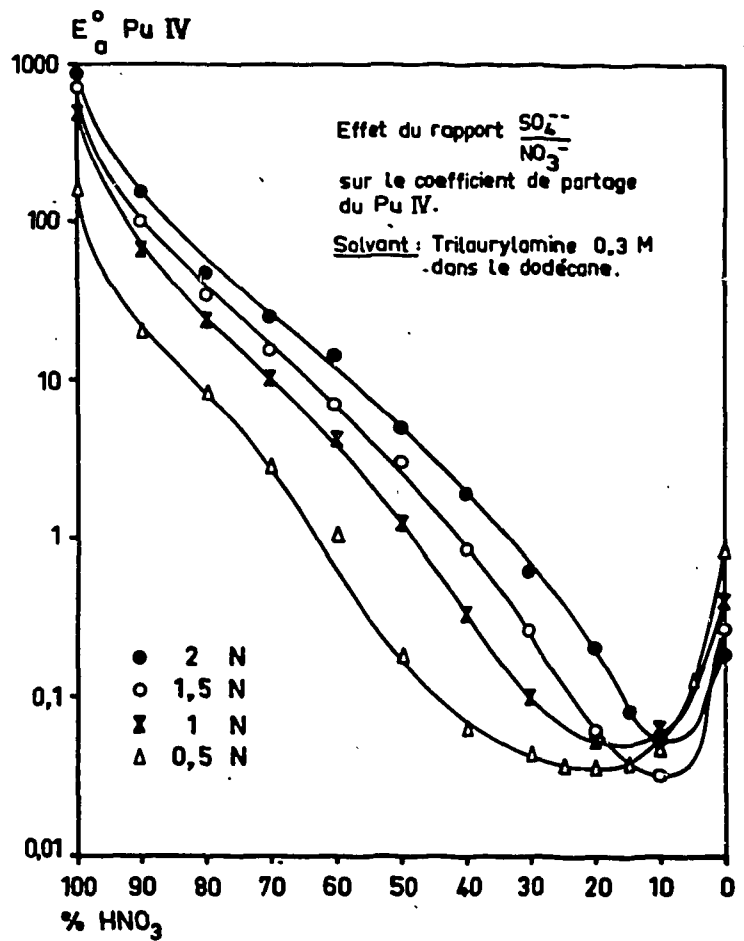


Fig. 14

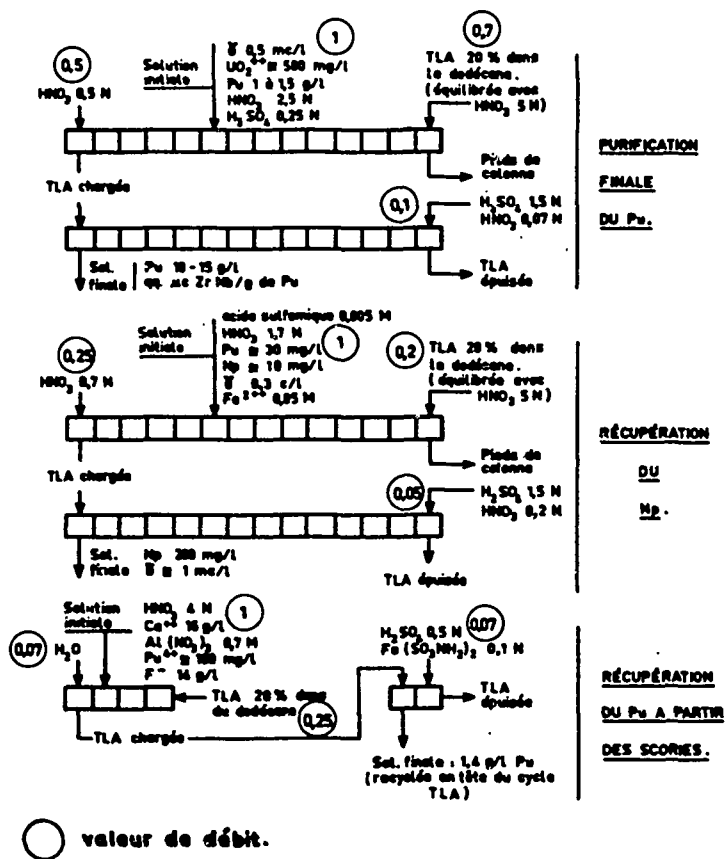


Fig. 15

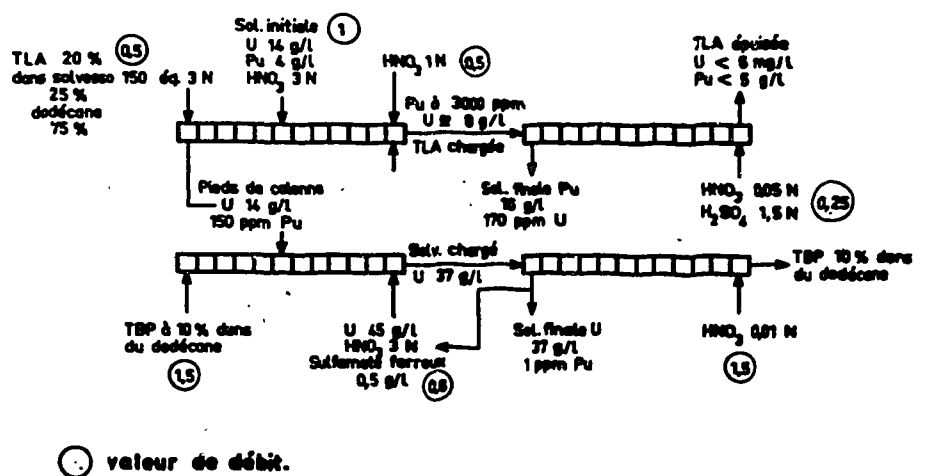


Fig. 16... Schéma de récupération de l'U et Pu en pro-  
venance de déchets métalliques.

**FINN**