

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

**COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**UN PROCÉDE PAR SOLVANT  
POUR L'EXTRACTION DU PLUTONIUM  
DE L'URANIUM IRRADIÉ DANS LES PILES**

B. GOLDSCHMIDT, P. REGNAUT et I. PREVOT

Rapport C.E.A. n° 397

1955

Centre d'Études nucléaires de Saclay

Service de Documentation

Revue Scientifique n° 2 - Cité des Sciences (S. M. O.)

- Rapport C.E.A. n° 397 -

Département de Chimie

UN PROCÉDE PAR SOLVANT POUR L'EXTRACTION DU PLUTONIUM  
DE L'URANIUM IRRADIÉ DANS LES PILES

par

B. GOLDSCHMIDT  
Directeur du Département de Chimie,

P. REGNAUT et I. PREVOT  
Service du Plutonium.

Communication du C.E.A. à la Conférence de Genève

- Août 1955 -

UN PROCÉDE PAR SOLVANT POUR L'EXTRACTION DU PLUTONIUM  
DE L'URANIUM IRRADIÉ DANS LES PILES

par MM. B.GOLDSCHMIDT (1), P.REGNAUT (2), Mme I.PREVOT (3)

Résumé

Description des conditions de séparation du plutonium, des produits de fission et de l'uranium au moyen d'une extraction sélective des nitrates par solvant organique, comprenant une extraction simultanée du plutonium et de l'uranium, suivie d'une réextraction du plutonium après réduction, et d'une réextraction de l'uranium.

Les taux de décontamination étant insuffisants dans ce premier stade, on décrit également les processus de décontamination permettant séparément d'obtenir les taux désirés pour l'uranium et le plutonium. Enfin, on décrit aussi le début de l'opération qui consiste en une dissolution nitrique de l'uranium actif en captant les produits de fission gazeux, ainsi que la concentration finale des produits de fission sous forme de solution concentrée.

- (1) Directeur du Département de Chimie au C.E.A.
- (2) Chef du Service Plutonium au C.E.A.
- (3) Service Plutonium au C.E.A.

## I) INTRODUCTION -

Le but poursuivi est la séparation aussi parfaite que possible du plutonium, de l'uranium plus ou moins appauvri en 235, et des produits de fission. En particulier, la décontamination de l'uranium et du plutonium en produits de fission radioactifs  $\gamma$  doit être de  $10^6$  à  $10^7$  afin qu'on puisse envisager de les utiliser ultérieurement sans protection contre ces rayonnements  $\gamma$ .

Le volume de la solution de produits de fission sera réduit au maximum pour faciliter le stockage.

Le procédé est basé sur la solubilité des nitrates d'uranium et de plutonium dans les solvants organiques oxygénés.

Dès 1942, le Docteur Glenn T. Seaborg et son équipe du Metallurgical Project de Chicago avaient retenu la méthode d'extraction par solvant comme une des méthodes générales les plus applicables à ce difficile problème.

L'un de nous, B. Goldschmidt, qui avait eu la chance de travailler à cette époque avec le Docteur Seaborg, reprit, en 1944, cette voie de l'extraction par solvant, au cours de travaux effectués par la Division de Chimie du Groupe Anglo-Canadien de l'Energie Atomique. Ces travaux aboutirent à un procédé d'extraction du plutonium, qui fut ensuite utilisé industriellement. Dans toutes ces études, une des difficultés rencontrées était la nécessité d'utiliser des nitrates minéraux comme relargant dans la phase aqueuse pour extraire complètement l'uranium dans le solvant.

Notre attention a été attirée en 1951 par les publications sur l'extraction des métaux par le tributylphosphate (voir la bibliographie des principaux articles à la fin de cette note) et en particulier par le fait que ce solvant peut extraire le nitrate d'uranyle sans relargant. Nous avons alors décidé d'étudier l'emploi de ce solvant pour le problème de l'extraction du plutonium. Devant les résultats favorables obtenus dès les premiers essais, nous avons consacré, de 1951 à 1953, les principaux efforts de notre équipe à la mise au point du procédé que nous allons décrire, et qui a fonctionné parfaitement à l'échelle industrielle depuis 1954 sur des barres d'uranium correspondant à une puissance de pile de 500 KW. par tonne d'uranium. Cette transposition industrielle a été réalisée par la Compagnie St-Gobain, qui construit l'usine d'extraction de Plutonium de notre Centre de Marcoule.

## II) GENERALITES -

### PROPRIETES DU TRIBUTYLPHOSPHATE -

- Il ne nécessite pas la présence de relargants, ce qui facilite la concentration ultérieure sous faible volume des produits de fission.
- Il extrait remarquablement les nitrates d'uranyle et de plutonium IV, très faiblement ceux des produits de fission.
- Il est peu sensible à l'acide nitrique concentré et aux radiations.

- On peut sans inconvénient pour l'extraction le mélanger à d'autres liquides organiques, qui ne dissolvent pas normalement l'uranium. Ceci permet, en diminuant sa viscosité et sa densité, d'améliorer les décantations.

- Il n'est ni volatil, ni inflammable à la température ordinaire.

Ces propriétés spéciales proviennent du fait qu'il ne s'agit pas d'un simple solvant, mais d'un complexant. On obtient avec les nitrates des complexes tels que :



Nous avons étudié en laboratoire l'extraction de l'uranium du plutonium et des produits de fission. Nous avons utilisé différents diluants, tels que dibutyléther, xylène, et avons finalement adopté une fraction d'hydrocarbure paraffinique à haut point d'ébullition (170/240° C), de densité 0,750, qui a l'avantage de donner avec le tributylphosphate un mélange pratiquement ininflammable et de faible densité.

#### EXTRACTION DE L'URANIUM et du PLUTONIUM -

Nous donnons ci-dessous quelques résultats particulièrement caractéristiques (dans tout ce qui suit, les valeurs indiquées pour l'acidité nitrique et les teneurs en uranium ou en plutonium concernent la phase aqueuse en équilibre avec le solvant) :

##### 1°.- Extraction de l'uranium -

##### a) en fonction de la concentration en uranium :

- solvant utilisé : TBP à 40% dans diluant paraffinique
- acidité nitrique : 2 N.

<u>Teneur en U</u> (gr/litre)	<u>Coefficient</u> <u>de partage U</u> (C.Org. /C. aq.)
10	5,7
50	2,6
100	1,45
250	0,62
400	0,39

b) en fonction de l'acidité :

<u>Teneur en U</u> (gr/litre)	<u>Acidité</u> <u>Nitrique</u> (normalité)	<u>Coefficient</u> <u>de partage U</u> (C.org./C.aq.)
10	0,6	3,3
	1,5	4,3
	2,0	5,7
	3,0	7,2
50	0,6	2,1
	1,5	2,4
	2,0	2,6
	3,0	2,7
400	0,6	0,38
	1,5	0,39
	2,0	0,39

2°.- Extraction du plutonium -

Les résultats suivants ont été obtenus avec un solvant à 33% de tributylphosphate. Les solutions utilisées sont des solutions nitriques de plutonium à l'état oxydé (valence IV, et exceptionnellement VI).

a) Plutonium seul :

- Influence de l'acidité :

<u>Acidité</u> (normalité)	<u>Coefficient</u> <u>de partage</u>
0,5	1,05
1,4	2,3
2,8	10,0

b) Plutonium en présence d'uranium :

- Influence de la concentration en U (acidité 2 N) :

<u>Teneur en U</u>	<u>Coefficient</u> <u>de partage</u>
0	5,5
50	0,21
350	0,18
420	0,10

c) Influence des oxydants (nitrite de soude, bromate de potassium) :

- Plutonium seul :

Acidité : 1,8 N

Coefficient de partage { sans nitrite : 4,8  
avec nitrite : 8,0

- Plutonium en présence d'uranium (50 gr/litre) :

Acidité : 3 N

Coefficient de partage { sans nitrite : 0,39  
avec nitrite : 0,68.

d) Influence de la concentration en plutonium :

Nous n'avons constaté aucune influence jusqu'à la concentration de 500 mg/litre.

e) Influence des réducteurs (hydrazine, hydroxylamine, sulfamate ferreux) :

Le plutonium se trouve alors à la valence III. En l'absence de relargant, le Pu III n'a qu'un très faible coefficient de partage. Il reste pratiquement en phase aqueuse.

EXTRACTION GLOBALE DES PRODUITS DE FISSION -

Après quatre à six mois de décroissance, les produits de fission sont constitués essentiellement par les produits à vie longue (Cesium, Strontium, Terres Rares, Zirconium, Niobium, Ruthénium ..)

Dans ce groupe d'éléments, on sait que le tributylphosphate n'est susceptible d'extraire que les terres rares, le zirconium, le niobium, et peut-être le ruthénium.

Aux faibles acidités (inférieures à 2N), et en présence de fortes teneurs en uranium, les coefficients de partage baissent très rapidement.

Voici, à titre indicatif, quelques valeurs obtenues sur des solutions d'uranium irradié un an, après six mois de décroissance :

a) Influence de la concentration en uranium :

Acidité : 2 N.

<u>Concentration en U</u> (gr/litre)	<u>Coefficient</u> <u>de partage global</u>
0	$8,5 \cdot 10^{-3}$
10	$3,1 \cdot 10^{-3}$
50	$2,1 \cdot 10^{-3}$
100	$1,7 \cdot 10^{-3}$
250	$1,6 \cdot 10^{-3}$
400	$1,6 \cdot 10^{-3}$

b) Influence de l'acidité :

U : 100 gr/litre.

<u>Acidité</u> (normalité)	<u>Coefficient</u> <u>de partage global</u>
0,6	$1,4 \cdot 10^{-3}$
2,0	$1,7 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs de ces deux tableaux concernent les activités  $\beta$ .

En fait, les analyses nous ont montré que l'activité entraînée était due uniquement au zirconium-niobium (émetteurs  $\gamma$  0,75 MeV,  $\beta$  mous).

Par suite, si on calcule la décontamination par rapport à l'activité  $\gamma$ , on trouve des valeurs de l'ordre de 1 à  $2 \cdot 10^{-2}$ , l'acidité et la concentration en uranium agissant dans le même sens que pour les  $\beta$ .

Conclusion -

L'ensemble de tous les résultats qui précèdent montre que:

- les coefficients de partage décroissent dans le sens : uranium, plutonium, produits de fission, avec une très faible valeur pour ces derniers.
- la présence d'uranium abaisse fortement l'extraction du plutonium et des produits de fission.

- l'accroissement d'acidité provoque une augmentation de l'extraction pour tous les éléments, cette influence étant de moins en moins sensible à mesure que la concentration en uranium croît.
- la présence d'un oxydant tel que l'ion  $\text{NO}_2^-$  favorise l'extraction du plutonium.
- le plutonium à la valence III n'est pratiquement pas extrait, sauf aux très fortes acidités ou en présence de relargant.

C'est à partir de ces résultats que nous avons établi notre procédé, qui comprend deux phases principales :

- a) une extraction au tributylphosphate à contre-courant d'une solution aqueuse obtenue par dissolution nitrique de l'uranium irradié. Les rapports de débits sont calculés de manière à obtenir un solvant de sortie aussi concentré que possible en uranium. Dans ces conditions, la décontamination en produits de fission est maximum. Le plutonium est extrait quantitativement, mais on constate une accumulation importante dans l'extracteur, par suite du mauvais coefficient de partage de l'élément en présence de beaucoup d'uranium.
- b) le solvant contenant uranium et plutonium est traité par une solution aqueuse réductrice. On emploie d'hydrazine aux faibles concentrations en plutonium, et le mélange hydrazine-sulfamate ferreux aux fortes concentrations.

Le plutonium, réduit à la valence III, repasse en solution aqueuse et est ainsi séparé de l'uranium.

### III) DESCRIPTION DU PROCÉDE -

Le procédé comprend les phases suivantes :

- Séparation du barreau de la gaine,
- Dissolution nitrique du barreau,
- Extraction par solvant de l'uranium et du plutonium,
- Réextraction réductrice du plutonium,
- Concentration de la solution aqueuse de produits de fission,
- Réextraction aqueuse de l'uranium et récupération du solvant,
- Concentration du plutonium,
- Purification et décontamination ultimes du plutonium.

#### 1°.- Séparation de la gaine :

On peut employer :

- soit un procédé mécanique, qui a l'avantage d'être indépendant

du métal de la gaine,

- soit un procédé chimique :
  - gaine aluminium : lessive de soude,
  - gaine magnésium : acide nitrique 0,5 N.

## 2°.- Dissolution nitrique :

On dissout les barreaux par de l'acide nitrique 12 N à la température d'ébullition (environ 110° C). L'attaque ne démarre qu'à l'ébullition, et il est nécessaire de chauffer fortement au début. Par la suite, la réaction étant exothermique, l'apport de chaleur est faible.

L'addition d'oxygène pendant l'attaque permet la réoxydation des vapeurs nitreuses produites. Cette réoxydation n'est pas instantanée, et ne s'effectue qu'à basse température. On la rend quantitative en opérant de la manière suivante :

L'appareil de dissolution est surmonté d'une colonne de condensation. On règle l'arrivée de l'oxygène de manière à supprimer tout dégagement gazeux. Le débit d'oxygène nécessaire renseigne sur l'état d'avancement de la dissolution.

Cette méthode (\*) a trois avantages principaux :

- la consommation d'acide nitrique est minimum, à savoir: 2 M d'acide par atome d'uranium,
- on est averti de la fin de la réaction,
- on évite tout dégagement de vapeurs nitreuses, et l'on peut récupérer les produits de fission gazeux, tels que krypton et xénon.

Après refroidissement, on ajuste la solution aux concentrations optima pour l'extraction, soit :

- uranium : 1,65 M
- acide nitrique : 1,7 N

Le point de cristallisation est inférieur à 10° C

## 3°.- Extraction :

Le solvant utilisé est constitué par du tributylphosphate dilué à 40% dans un hydrocarbure paraffinique à haut point d'ébullition.

Le tributylphosphate doit être très pur, et notamment exempt d'acides mono et dibutyliques, qui favorisent l'extraction

(\*) Cette méthode a été mise au point dans nos laboratoires par Mr. P. Faugeras.

du zirconium et du niobium.

On opère à contre-courant dans une batterie de six mélangeurs-décanteurs. Le solvant de sortie est relavé dans deux mélangeurs-décanteurs supplémentaires par de l'acide nitrique 3 ou 4 N, qui réextrait environ 70% des produits de fission entraînés. Cet acide de lavage est réintroduit un étage après l'entrée de phase aqueuse.

Le rapport des débits  $\frac{\text{solvant}}{\text{phase aqueuse}}$  est maintenu autour de 2,8 de manière à avoir un solvant de sortie concentré en uranium.

Ce solvant de sortie contient tout l'uranium, et au moins 99,8% du plutonium. Il entraîne environ 5% de l'activité  $\beta$ , et 1% de l'activité  $\gamma$ .

#### 4°.- Réextraction du plutonium :

La réduction du plutonium s'effectue dans une batterie de quatre mélangeurs-décanteurs. La phase aqueuse de sortie contenant le Pu III est traitée dans deux mélangeurs-décanteurs par du solvant frais, pour entraîner l'uranium VI qui a suivi le plutonium en phase aqueuse.

La solution réductrice utilisée dépend de la concentration du plutonium.

Pour les faibles teneurs, on utilise une solution d'hydrazine dont les caractéristiques sont :

- acidité : 0,2 N
- hydrazine : 0,3 N

Mais nous avons constaté que cette réextraction rapide, et pratiquement complète jusqu'à 1  $\gamma$ /cc, décroît très vite lorsque la teneur en plutonium augmente (95% pour 1  $\gamma$ /cc - 50% pour 10  $\gamma$ /cc - 30% pour 50  $\gamma$ /cc).

Il faut alors faire appel à un réducteur agissant plus rapidement que l'hydrazine. Nous avons choisi le sulfamate ferreux, et utilisons, à partir de 2  $\gamma$ /cc, la solution suivante :

- acidité : 0,2 N
- hydrazine : 0,3 N
- sulfamate ferreux : 0,0025 M.

Nous avons, à dessein, baissé le plus possible la teneur en sulfamate pour ne pas trop charger en fer la solution finale de plutonium.

La présence d'hydrazine semble empêcher une réoxydation trop rapide du sel ferreux.

L'acidité doit être faible, pour favoriser la réextraction

du plutonium, mais elle ne doit pas descendre en-dessous de 0,1 N, pour éviter l'hydrolyse du plutonium.

La réextraction permet une première concentration du plutonium. On adopte en effet les rapports suivants pour les débits des différentes phases :

$$- \frac{\text{solvant chargé}}{\text{solvant de lavage}} = 2,5$$

$$- \frac{\text{solvant total}}{\text{phase aqueuse}} = 7,0$$

Les temps de contact dans les mélangeurs sont de l'ordre de 3 minutes, et les temps de décantation de l'ordre de 20 minutes.

#### 5°.- Concentration des produits de fission :

La solution des produits de fission en provenance de l'extraction est concentrée par distillation. On réduit son volume d'un facteur 100 environ. On peut, soit opérer dans deux évaporateurs en série, soit évaporer successivement plusieurs charges dans un seul évaporateur.

Le premier procédé est préférable, car il permet d'opérer sur des activités totales plus faibles.

Lors de l'évaporation, l'acide nitrique se concentre pour atteindre 13 N, ce qui pose de difficiles problèmes de corrosion pour l'appareillage. Pour éviter cet inconvénient, nous avons mis au point un procédé permettant la destruction en continu de l'acide nitrique :

On utilise l'aldéhyde formique qui réduit à chaud l'acide nitrique suivant la réaction globale :



Il y a en réalité passage intermédiaire par l'acide formique. En fait, on retrouve de l'acide formique dans la solution lorsque l'acidité finale est inférieure à 0,8 N.

La réaction est susceptible de démarrer d'elle-même lorsqu'on mélange des quantités importantes d'acide concentré et de formol. Mais il peut s'écouler un certain temps avant qu'elle ne démarre. Elle peut alors s'emballer.

Afin d'éviter tout emballement, il est nécessaire que l'un des deux réactifs soit maintenu en très petite quantité.

Pour prévenir tout retard au démarrage, il suffit d'opérer à une température supérieure à 85° C, et au besoin amorcer la réaction par des vapeurs nitreuses.

En fait, on opère de la manière suivante :

On amène le liquide à concentrer à l'ébullition, puis on introduit en continu une solution de formol à 30%, en amorçant à l'aide d'une trace de nitrite de soude. Le débit du formol est réglé de manière à suivre l'évaporation, la concentration en acide nitrique devant toujours rester aux alentours de la normalité.

Finalement, on obtient une solution concentrée de produits de fission qu'on peut stocker telle quelle, ou réduire à l'état solide par évaporation totale ou absorption sur argile.

L'activité du distillat est  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  fois celle de la solution des produits de fission au départ. Elle semble due à des entraînements mécaniques.

#### 6°.- Réextraction de l'uranium et récupération du solvant :

On réextrait l'uranium à l'eau à raison de 2 volumes d'eau par volume de solvant. On opère en contre-courant dans une batterie de six mélangeurs-décanteurs. On termine par un lavage au carbonate de soude, qui retient les dernières traces d'uranium et absorbe les petites quantités d'acide mono ou dibutylique qui auraient pu se former par hydrolyse du solvant. Le solvant sortant est recyclé.

La solution d'uranium est traitée pour diminuer la contamination résiduelle. On peut recommencer une extraction par solvant.

Dans ce but, la phase aqueuse provenant de la réextraction du solvant (et qui titre environ 0,25 M en uranium) est ramenée aux caractéristiques initiales ( $U = 1,65 M$  -  $NO_3H$  libre : 1,7 M) par évaporation.

Elle est traitée en contre-courant dans une nouvelle batterie de mélangeurs-décanteurs, comme il a été dit lors de la solution initiale. Notons que l'absence de plutonium permet d'alléger la batterie, et de supprimer au moins un plateau.

Le solvant obtenu est ensuite réextrait par 2 fois son volume d'eau.

Sur cette dernière solution, on récupère finalement l'uranium par précipitation à l'acide oxalique.

Les oxalates de zirconium et niobium étant solubles en milieu acide, on obtient un nouveau facteur de décontamination d'environ 20. Nous avons constaté que c'est avec un excès d'acide oxalique (1,2 à 1,5 M par atome d'uranium) que l'on réalise la précipitation la plus quantitative de l'uranium. Après précipitation, on retrouve environ 4 grammes d'uranium-élément par litre de solution surnageante.

L'acidité initiale de la solution n'a que très peu d'influence sur la précipitation.

L'oxalate d'uranium, centrifugé et lavé, est ensuite séché à une température de 125°C. On obtient ainsi un oxalate monohydraté. Une calcination plus poussée (température supérieure à 310°C) en atmosphère réductrice, permet la transformation en oxyde  $UO_2$ , à partir duquel il est facile de passer à nouveau au fluorure  $UF_4$ , puis au métal par calciothermie.

#### 7°.- Concentration du plutonium :

La solution aqueuse provenant de la réextraction contient tout le plutonium, et une petite quantité d'uranium (environ 0,5 gr/l). On ajoute une solution de soude. Il se forme un précipité d'uranate entraînant l'hydroxyde de plutonium. La précipitation doit s'effectuer à un pH 8 ou 9. Un gros excès de soude peptise le précipité, et rend la décantation difficile.

On sépare les eaux-mères par centrifugation. Le précipité est ensuite redissous par de l'acide nitrique ou chlorhydrique, selon les procédés adoptés pour la purification ultérieure. Ces procédés, utilisables seuls ou combinés, sont :

a) l'extraction par solvant (tributylphosphate),

b) la précipitation par l'acide oxalique :

Les conditions de précipitation sont beaucoup plus sévères pour le plutonium que pour l'uranium. Elles sont sensiblement les suivantes :

- acidité : 0,7 N nitrique ou chlorhydrique,
- acide oxalique : 2,2 M par atome de plutonium.

De faibles variations autour de ces valeurs entraînent une perte notable de plutonium par solubilité.

Les oxalates de zirconium et de niobium restent en solution, ainsi qu'une grande partie d'impuretés inactives éventuelles, telles que le fer.

L'intérêt du procédé résulte de la solubilité de l'oxalate de plutonium en milieu acide, qui permet plusieurs précipitations successives. Chacune d'elles diminue la contamination  $\gamma$  résiduelle d'un facteur 20 environ.

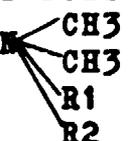
D'autre part, le plutonium est finalement obtenu sous une forme pratique pour son utilisation ultérieure.

c) les résines échangeuses d'ions :

Les résines anions sont les plus employées. En particulier, le plutonium tétravalent forme en solution nitrique un complexe anionique  $Pu(NO_3)_6^{2-}$  qui se fixe très bien sur les résines type ammonium quaternaire.

d) l'extraction par solvant des différents complexes :

- Dans cet ordre d'idée, on peut utiliser les complexes du plutonium avec les  $\beta$  dicétones et les dicétones fluorés (TTA). Le plutonium donne avec ces produits des complexes qu'on peut extraire dans les carbures aromatiques ou dans les solvants chlorés. Les purifications sont obtenues en opérant dans une zone de pH bien déterminée.
- Les sels d'ammonium quaternaire forment avec le plutonium IV en solution nitrique des complexes du type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{NR}_4)_2$ , qu'on peut également extraire dans des solvants chlorés ou aromatiques.

Les sels d'ammonium quaternaire que nous utilisons sont du type X-N  où R1 et R2 sont des radicaux paraffiniques à 8,

10 ou 12 atomes de carbone. Ces sels sont solubles dans de nombreux solvants tels que le chloroforme ou le benzène.

Lorsqu'on agite une telle solution organique avec une solution nitrique de plutonium, celui-ci s'extrait, alors que l'uranium ne passe qu'en très petite quantité.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats obtenus avec le nitrate didécyldiméthylammonium :

- Influence de la concentration du réactif dans la phase organique :

- phase aqueuse utilisée :

nitrate de Pu IV  $\left\{ \begin{array}{l} \text{U} = 300 \text{ gr/litre} \\ \text{acidité libre} : 0,8 \text{ N} \end{array} \right.$

- réactif : solution benzénique d'ammonium quaternaire.

<u>Concentration</u>	<u>Coefficient</u>	<u>Coefficient</u>
<u>en réactifs</u>	<u>de partage Pu</u>	<u>de partage U</u>
1%	0,4	0,012
2%	0,5	0,022
3%	2,2	0,034
4%	5,0	0,044
5%	8,0	0,053

- Influence de la concentration en uranium :

- phase aqueuse utilisée :

solution d'uranium irradié un an, après  
six mois de décroissance,  
acidité libre : 0,8 N

- réactif : solution benzénique à 10% d'ammonium quaternaire.

<u>Teneur en U</u> <u>gr/litre</u>	<u>Coefficient</u> <u>de partage</u> <u>Pu</u>	<u>Coefficient</u> <u>de partage</u> <u>activité <math>\beta</math></u>
125	50	-
250	45	$5,5 \cdot 10^{-3}$
375	6,1	$3 \cdot 10^{-3}$
500	1,4	$10^{-3}$

L'analyse montre que l'activité entraînée est presque uniquement constituée par du ruthénium.

- Influence de l'acidité :

Le coefficient de partage de l'uranium, du plutonium et des produits de fission croît avec l'acidité. Cet accroissement est surtout important pour le plutonium, principalement au voisinage de la neutralité.

A la neutralité même, le plutonium et l'uranium restent intégralement en phase aqueuse.

Ces résultats expliquent le mode opératoire adopté :

On extrait :

une phase aqueuse nitrique de plutonium, 0,8 N en acidité libre et pouvant contenir jusqu'à 300 gr/litre en uranium,

par une solution benzénique de nitrate de didécyldiméthylammonium à 5%.

On peut opérer à contre courant.

La phase solvant contenant le plutonium est ensuite relavée deux fois :

1) volume à volume, par une solution nitrique 0,8 N, ce qui ré-

extrait environ : 70% de l'uranium entraîné,  
10% du plutonium,

2) par un volume moitié d'eau neutre, qui réextrait tout le plutonium restant (90%).

#### IV) CONCLUSION -

Le traitement ci-dessus décrit permet une extraction du plutonium avec un rendement supérieur à 97%.

L'uranium est récupéré avec un rendement minimum de 99%.

Les taux de décontamination en émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  atteignent pour ces deux produits des valeurs de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$ .

\*  
\* \*

BIBLIOGRAPHIE -

- (1) J.C.Warf, Extraction of cerium (IV) nitrate by butylphosphate, A.E.C.D. 2524, (1947), déclassifié le 11 Mars 1949.
- (2) Marion R.Anderson, Distribution of thorium Nitrate Between water and a mixture of butyl phosphate and butyl ether, I.S.C. 116 N.S.A. 8,8, 2147 (1950).
- (3) L.R.Moore, The mecanism of extraction of uranium by T.B.P., A.E.C.D. 3196 (1951).
- (4) H.T. Hahn, The mecanism of uranium extraction by T.B.P., N.S.A. 9,2,585 (1954).
- (5) D.F. Peppard, Gray, Séparation du Cm et du Pu par T.B.P., U.S. Pat 2, 683-655 (July 1954).
- (6) G.R.Hall, Séparation de l'Am du Pu par T.B.P., J.Chem.Soc. p.2214 (1954).
- (7) G.Segré, F.W. Woodfield, Pulse column variables - solvent extraction of uranyl nitrate with T.B.P. in a 3 inchs diameter pulse column, Chem. Eng. Prog. - symposium série n° 13, 50, 179 (1954).
- (8) Ohlgren, Lewis et Weech, Reprocessing reactor fuels, Nucleonics p.18, (Mars 1955).

\*  
\* \*

**FIN**