

FR 803404

CEA-R-4951

CEA-R-4951

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**

---

D.10

**LA SEPARATION DES ISOTOPES**

*par*

*Jean RAVOIRE*

DIVISION DE CHIMIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

**Rapport CEA-R-4951**

---

**1978**

Ga

**SERVICE DE DOCUMENTATION**

---

C.E.N. · SACLAY · B.P. n° 2, 91 190 · GIF-sur-YVETTE · France

**PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA**  
(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 17	Physique des basses températures	E 12	Cryogénie
A 20	Physique des hautes énergies	E 13	Installations pilotes et laboratoires
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 14	Explosions nucléaires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 16	Accélérateurs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 17	Essais des matériaux
B 14	Chimie sous rayonnement	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 15	Corrosion	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 16	Traitement du combustible	E 40	Instrumentation
D 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	F 10	Economie
B 23	Céramiques et cémets	F 20	Législation nucléaire
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 30	Documentation nucléaire
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 40	Sauvegarde et contrôle
B 30	Sciences de la terre	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 60	Divers
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique		

Rapport CEA-R-4951

Cote-matière de ce rapport : D.10

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
SEPARATION ISOTOPIQUE	ISOTOPE SEPARATION
EFFETS ISOTOPIQUES	ISOTOPE EFFECTS
ECHANGE ISOTOPIQUE	ISOTOPIC EXCHANGE
URANIUM 235	URANIUM 235
DEUTERIUM	DEUTERIUM
EAU LOURDE	HEAVY WATER
ENTROPIE	ENTROPY
CINETIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES	CHEMICAL REACTION KINETICS
SEPARATION ELECTROMAGNETIQUE	ELECTROMAGNETIC ISOTOPE SEPARA
PHOTOCHEMIE	PHOTOCHEMISTRY
DISTILLATION	DISTILLATION
ULTRA CENTRIFUGATION	ULTRA CENTRIFUGATION
PROCEDE PAR DIFFUSION GAZEUSE	GASEOUS DIFFUSION PROCESS
DIFFUSION THERMIQUE	THERMAL DIFFUSION
METHODE DE SEPARATION PAR TUYAU RE	SEPARATION NOZZLE METHOD
ELECTROLYSE	ELECTROLYSIS

- Rapport CEA-R-4951 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble  
Division de Chimie  
Département de Génie Isotopique  
Service de Génie Chimique  
Section de Génie Chimique de Grenoble

LA SEPARATION DES ISOTOPES

par

Jean RAVOIRE

- Novembre 1978 -

P L A N

- INTRODUCTION
- 1 - UTILISATION DES ISOTOPES SEPARES
- 2 - EFFETS ISOTOPIQUES. PROCEDES NON STATISTIQUES ET STATISTIQUES, PROCEDES REVERSIBLES ET IRREVERSIBLES
- 3 - LE FACTEUR DE SEPARATION
- 4 - ENRICHISSEMENT. CASCADES
- 5 - LE TRAVAIL DE SEPARATION ISOTOPIQUE
- 6 - CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES
- 7 - PROCEDES NON STATISTIQUES
  - . Séparation électromagnétique
  - . Photochimie
- 8 - PROCEDES STATISTIQUES REVERSIBLES
  - . Distillation
  - . Echange chimique
  - . Centrifugation
- 9 - PROCEDES STATISTIQUES IRREVERSIBLES
  - . Diffusion gazeuse
  - . Diffusion de masse
  - . Diffusion thermique
  - . Tuyère supersonique
  - . Distillation moléculaire
  - . Electrolyse
  - . Electromigration
  - . Divers
- 10 - RECAPITULATIF
- 11 - ASPECTS ECONOMIQUES et INDUSTRIELS DE L'ENRICHISSEMENT DE L'URANIUM

## INTRODUCTION

Peu après l'introduction, par Soddy, de la notion d'isotopie, la première séparation isotopique est réalisée par Thomson en 1912 : dans un appareil à rayons positifs il sépare le néon 20 du néon 22. La mise au point du spectromètre de masse par Aston en 1919 est une étape décisive dans le domaine de l'analyse et de la séparation des isotopes. Pendant la période se situant entre les deux guerres les travaux relatifs à la séparation isotopique (citons les noms de Lindemann, Urey, Hertz) restent limités mais ils vont ouvrir la voie à l'application industrielle, militaire d'abord au cours de la deuxième guerre mondiale, puis civile, avec notamment la naissance de l'industrie de l'eau lourde et de l'uranium enrichi. De nos jours, à la suite du choix presque général de la filière à eau légère, "séparation isotopique" est souvent synonyme de "production d'uranium enrichi". En fait la séparation des isotopes est un domaine très diversifié, tant par les techniques utilisées que par les éléments auxquels elles sont appliquées. Ce rapport a été rédigé en tenant compte de ces deux aspects : il est structuré dans l'optique de la séparation isotopique en général, mais l'accent est mis surtout sur la production d'uranium enrichi.

Un premier chapitre traite sommairement de l'utilisation des isotopes séparés. Les chapitres 2, 3, 4, 5 et 6 sont consacrés aux définitions de base et aux concepts théoriques.

Les chapitres 7, 8 et 9 passent en revue les principaux procédés; le chapitre 10 récapitule la séparation isotopique par élément. Le chapitre 11 traite des aspects économiques et industriels de l'enrichissement de l'uranium.

## I - UTILISATION DES ISOTOPES SEPARES

### 1-1- Dans l'industrie nucléaire

L'industrie électronucléaire est de loin le plus gros client d'isotopes séparés. On connaît l'importance industrielle et financière de la production d'uranium enrichi à des fins civiles (environ 3% en uranium 235). En particulier, les besoins européens ont conduit à la création de la société EURODIF et à la décision de construire, dans le Tricastin, près de l'installation militaire de Pierrelatte, une usine dite de "taille européenne". Elle est destinée à alimenter environ 80 réacteurs nucléaires de 925 MWe, elle sera elle même alimentée par 3 réacteurs de cette même puissance, son coût est de 7 milliards de francs (1973). Ces quelques chiffres montrent de façon frappante le gigantisme de l'industrie de l'uranium enrichi.

La production d'eau lourde canadienne (environ 1000 tonnes/ an actuellement et en cours de développement) est également une entreprise industrielle de grande envergure.

Les applications civiles et militaires de l'énergie nucléaire font encore appel aux techniques de séparation isotopique pour la production de :

- lithium 7, utilisé dans les réacteurs à eau légère en raison de sa faible section de capture aux neutrons thermiques, 0,037 barn.
- U 235 à 93% environ pour les bombes atomiques et thermonucléaires.
- lithium 6, deuterium, tritium pour la fusion (fusion contrôlée et bombes thermonucléaires).
- bore 10, pour le contrôle des réacteurs nucléaires et la protection en général, en raison de sa forte section de capture aux neutrons thermiques (750 barns).

Les réacteurs à eau lourde possèdent une installation de reconcentration qui est une unité de séparation isotopique éliminant l'hydrogène ordinaire qui pollue l'eau lourde progressivement.

### 1-2- En physique fondamentale

Certaines études de physique fondamentale telle que la détermination de la structure hyperfine des spectres atomiques ou la mesure des sections de capture des isotopes exigent des produits très purs isotopiquement en faible quantité (g, mg) dans toute la gamme des masses atomiques jusqu'aux transuraniens. Cette production est assurée par les séparateurs électromagnétiques. C'est dans ce domaine que l'on rencontre une grande diversité : une cinquantaine d'éléments ont fait l'objet d'une séparation électromagnétique.

### 1-3- Utilisation comme indicateurs

On utilise couramment comme indicateur des radioéléments (produits par synthèse) et à un degré moindre des isotopes stables enrichis à partir du mélange naturel. On emploie plus particulièrement des isotopes des éléments légers ( $D$ ,  $^{18}O$ ,  $^{17}O$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ,  $^{34}S$ ) en chimie, biologie, médecine, agriculture. Par exemple, en chimie, une substitution isotopique dans un réactif aide à la compréhension du mécanisme d'une réaction.

### 1-4- Matériau de base pour la production de radioéléments

On augmente l'activité spécifique d'un isotope radioactif obtenu par irradiation neutronique en utilisant comme matériau de départ son parent préalablement enrichi. Par exemple on concentre le xénon en xénon 124 pour produire de l'iode 125 (radioactif), et le mercure en mercure 196 pour produire le mercure 197 (radioactif).

## 2 - EFFETS ISOTOPIQUES - PROCÉDES NON STATISTIQUES ET STATISTIQUES- PROCÉDES REVERSIBLES ET IRREVERSIBLES

L'objet de ce paragraphe est de présenter de façon qualitative quelques notions de base de la théorie de la séparation isotopique; l'aspect quantitatif et des précisions complémentaires apparaîtront dans les paragraphes suivants.

Les différences (importantes) dans les propriétés nucléaires des isotopes conduisent à des différences (faibles) dans les propriétés physiques et chimiques : ce sont les effets isotopiques. Ils sont à la base de procédés de séparation (et également des méthodes d'analyse dans le cas des isotopes stables).

On distingue généralement deux grandes catégories d'effets isotopiques :

- les effets isotopiques purement de masse (ou classiques) : dans les équations mettant en évidence la différence de comportement, la masse apparaît directement (ex: la diffusion).
- les effets isotopiques quantiques. Les niveaux énergétiques des atomes et molécules, qui obéissent aux lois de la mécanique quantique, varient avec la nature isotopique, ce qui permet éventuellement une excitation sélective, et d'autre part conduit à des propriétés thermodynamiques différentes, ce qui offre également une possibilité de séparation (ex : fractionnement par effet isotopique chimique).

Il faut remarquer la persistance d'un préjugé : on lit encore de nos jours qu'il est "impossible de séparer les isotopes par voie chimique". Une telle affirmation avait été formulée au début du siècle alors qu'on se référait aux propriétés chimiques qualitatives. On sait maintenant que les propriétés chimiques sont bien identiques qualitativement, mais qu'elles sont différentes quantitativement, particulièrement dans le domaine de la thermodynamique et de la cinétique chimique. La production d'eau lourde canadienne (environ 1000 tonnes/an) repose sur la différence de propriétés chimiques des deux isotopes de l'hydrogène, H et D !

Les procédés de séparation isotopique peuvent se diviser d'abord en deux grandes catégories : les "procédés non statistiques" et les "procédés statistiques".

Les premiers (non statistiques) permettent, en principe, une séparation complète en une seule étape. Ceci est banal en séparation



chimique, mais, en séparation isotopique, reste limité pour l'instant à de faibles productions par deux techniques : séparation électromagnétique et photochimie.

Les procédés statistiques reposent, par définition, sur un effet de fractionnement élémentaire faible qu'il faut renouveler un grand nombre de fois pour obtenir la séparation souhaitée. "A priori" moins intéressants que les procédés non statistiques, ils se sont avérés jusqu'ici les plus économiques et sont seuls mis en oeuvre pour les grosses productions. Le renouvellement d'un faible effet élémentaire pour obtenir une séparation importante est bien connu en génie chimique; c'est notamment le cas de la rectification.

Une autre façon de classer les procédés de séparation isotopique est de distinguer entre les procédés d'équilibre, ou réversibles, et les procédés cinétiques, ou irréversibles.

Les premiers sont bien représentés par l'exemple de l'équilibre liquide-vapeur : il existe un état d'équilibre entre un liquide (composé d'au moins deux constituants) et sa vapeur caractérisé en ce que les compositions des deux phases sont différentes (sauf cas singulier). Ces procédés comprennent tous ceux basés sur un équilibre entre deux phases, et la centrifugation, car le fractionnement qui existe dans un champ de gravitation est bien lié à un état d'équilibre.

Dans les procédés irréversibles, le fractionnement se fait au cours d'un processus cinétique (ceci n'est pas tout à fait général mais nous nous limitons à cette définition dans le cadre de ce rapport). L'exemple typique que nous utiliserons, au même titre que l'équilibre liquide-vapeur pour les procédés d'équilibre, est celui de la diffusion gazeuse. Dans un élément de séparation comprenant une paroi poreuse on introduit en continu un mélange gazeux binaire. Le débit entrant est divisé en deux débits; l'un d'eux diffuse à travers la paroi poreuse (la "barrière") qui opère une certaine sélection, et s'enrichit en constituant le plus léger; l'autre, qui sort de l'élément sans avoir diffusé au travers de la barrière s'appauvrit en constituant le plus léger.

Les procédés irréversibles comprennent donc tous ceux non cités dans les procédés réversibles, à commencer par les procédés non statistiques. Ces derniers sont en fait un peu à part en ce sens que les théories "classiques" de la séparation isotopique traitant du facteur de séparation, des cascades, du travail de séparation, ... ne s'appliquent pas aux procédés non statistiques.

### 3 - LE FACTEUR DE SEPARATION.

#### 3-1- Définitions

Soit un système comportant N atomes d'un élément et ignorons la présence d'atomes d'autres éléments et la nature moléculaire; si le système possède

$N_1$  atomes de l'espèce isotopique 1 de l'élément considéré

$N_i$  atomes de l'espèce isotopique i de l'élément considéré

la fraction molaire de l'espèce i est

$$x_i = \frac{N_i}{N}$$

On appelle encore  $x_i$  teneur isotopique, ou, improprement, concentration isotopique.

Par la suite nous ne considérerons que des mélanges binaires et remarquons que dans la pratique, en général, un seul des deux isotopes a de la valeur. La fraction molaire de ce dernier sera x, et celle de l'autre isotope 1-x.

Une grandeur très utilisée est le rapport molaire ("abundance ratio") R. Dans le cas du mélange binaire :

$$R = \frac{x}{1-x}$$

R est encore appelé "richesse isotopique".

Dans les raisonnements qui suivent, c'est l'isotope léger qui a de la valeur, par analogie avec la situation de l'enrichissement de l'uranium.

### 3-2- Le facteur de séparation

En séparation isotopique, le fractionnement est caractérisé par le "facteur de séparation" encore appelé pour plus de précision "facteur de séparation élémentaire". C'est le paramètre capital qui donne immédiatement une indication sur la possibilité de séparer les isotopes.

Rappelons que les définitions et théories ne valent à partir d'ici que pour les procédés statistiques.

Dans un procédé d'équilibre, tel que l'équilibre liquide-vapeur, le facteur de séparation,  $\alpha$ , se définit à partir de la composition des deux phases à l'équilibre.  $\alpha$  est égal au rapport des rapports molaires de chaque phase :

y	vapeur	$\alpha = \frac{\frac{y}{1-y}}{\frac{x}{1-x}} = \frac{R_V}{R_L}$
x	liquide	

$\alpha$  est équivalent à la volatilité relative en distillation "classique" (non isotopique).

Dans une installation d'enrichissement, l'effet élémentaire est renouvelé grâce à la mise en série d'étages dans lesquels s'effectue le fractionnement et qui sont connectés de façon à ce que globalement les deux fluides circulent à contre-courant. Dans un souci de simplification, nous ne considérerons ici que des étages théoriques, caractérisés en ce que les phases de sortie sont à des compositions correspondant à l'équilibre. L'étage théorique possède deux entrées et deux sorties;

au rang  $n$ , les fractions molaires de sortie sont  $x_n$  et  $y_n$ .

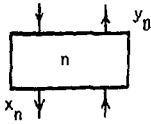


Figure 1

$$\alpha = \frac{\frac{y_n}{1 - y_n}}{\frac{x_n}{1 - x_n}} = \frac{R_{V, n}}{R_{L, n}}$$

Remarquons que les phases de sortie ne sont pas forcément en contact, et que si elles sont à des "compositions correspondant à l'équilibre", elles ne sont pas nécessairement "physiquement à l'équilibre".

Dans un procédé cinétique, tel que la diffusion gazeuse, l'élément de séparation possède une entrée et deux sorties; le facteur de séparation est égal au rapport des rapports molaires de sortie.

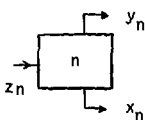


Figure 2

$$\alpha = \frac{\frac{y_n}{1 - y_n}}{\frac{x_n}{1 - x_n}} = \frac{R_{V, n}}{R_{L, n}}$$

#### Observations sur le facteur de séparation élémentaire

- a -  $\alpha$  est supérieur à 1, par suite d'un choix arbitraire
- b -  $\alpha$  est très voisin de 1, sauf dans quelques cas particuliers rencontrés avec les isotopes de l'hydrogène. D'une façon générale il est d'autant plus voisin de 1, et la séparation d'autant plus difficile, que le numéro atomique est plus élevé. C'est ce qui explique l'effort énorme qui est demandé pour la production de l'uranium enrichi.
- c - quand  $\alpha$  est voisin de 1, on définit le coefficient de séparation,  $\varepsilon$ , par

$$\varepsilon = \alpha - 1$$

- d - En première approximation,  $\alpha$  est indépendant de  $x$ . Dans le cas de

l'uranium cette approximation est excellente, ce qui signifie, par exemple, que  $\alpha$  est le même au voisinage de la composition naturelle et dans le domaine de l'uranium très enrichi.

En distillation, une telle situation se présente pour les solutions idéales (les mélanges isotopiques liquides sont des solutions idéales).

- e - Dans l'ouvrage théorique de base de Cohen [1],  $\alpha$  est défini, pour un procédé cinétique, comme le rapport des rapports molaires riche/entrant (et non riche/pauvre), avec toujours  $\varepsilon = \alpha - 1$ .

Nous avons préféré la définition par riche/pauvre parce que plus facile à généraliser et conforme aux auteurs, tels que Pratt [2], qui ont repris la théorie de la séparation isotopique de façon pédagogique.

#### 4 - ENRICHISSEMENT. CASCADES

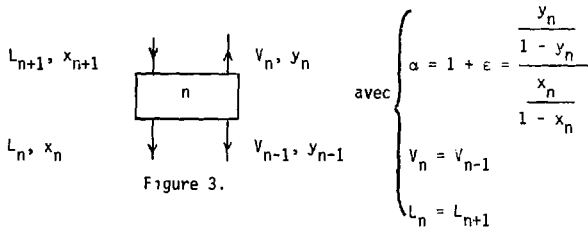
Pour obtenir un enrichissement important à l'aide d'un procédé statistique, il faut répéter un grand nombre de fois l'effet élémentaire. Ceci se réalise en mettant en oeuvre un grand nombre d'éléments de séparation et en les arrangeant en cascade. Les cascades font l'objet de théories très élaborées, nous nous contenterons ici de quelques notions élémentaires.

Nous admettrons que les éléments de séparation peuvent se classer en deux catégories (voir ci-dessous), et nous nous référerons plus spécialement au montage du type diffusion gazeuse. Les traitements mathématiques développés ici ne sont valables qu'en régime permanent, en d'autres termes, en tout point d'une cascade,  $\frac{\partial x}{\partial t} = 0$ .

##### 4-1- L'élément de séparation

Dans le cas d'un procédé d'équilibre, du type

liquide-vapeur, l'élément de séparation a deux entrées et deux sorties. Il est traversé par un débit montant  $V$  (par exemple en moles de l'élément considéré par unité de temps) et un débit descendant  $L$ . Nous admettrons que l'élément de séparation est un étage théorique. Schématiquement, au rang  $n$ ,



L'élément de séparation d'un procédé cinétique à une phase possède une entrée et deux sorties. En fait le débit d'entrée est la somme de deux débits, l'un provenant de la sortie pauvre de l'étage  $n+1$ , ( $L_{n+1}$ ), l'autre provenant de la sortie riche de l'étage  $n-1$  ( $V_{n-1}$ ).

Schématiquement :

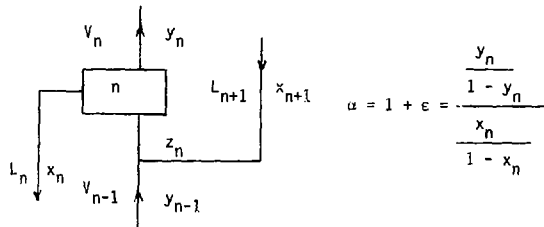


Figure 4.

Dans le cas d'un procédé à une phase,  $V_n$  et  $V_{n-1}$  d'une part,  $L_n$  et  $L_{n+1}$  d'autre part, ne sont pas nécessairement égaux. On définit la coupe,  $\theta$ , qui est la fraction montante du débit total

$$\theta = \frac{V_n}{V_{n-1} + L_{n+1}}$$

#### 4-2- Cascade

La cascade la plus simple, série d'éléments identiques est montrée schématiquement, Fig. 5. On a finalement un débit montant qui, à l'extrémité riche se divise en deux parties, la production (débit  $P$ ) et un débit descendant. De même à l'extrémité pauvre le débit descendant fournit le rejet (débit  $W$ ) et le débit montant.

Chaque extrémité possède donc ce qu'on appelle un reflux. Dans le cas de la distillation, les reflux sont assurés par deux conversions de phase : du côté léger, la vapeur est condensée, du côté lourd, le liquide est vaporisé.

Les débits  $P$  et  $W$  sont compensés par le débit d'alimentation  $F$ ; la partie de la cascade située au-dessus du point d'alimentation est la section enrichissement, la partie située au-dessous la section épauvement. Très schématiquement, une cascade se présente sous la forme, si  $x_F$ ,  $x_P$  et  $x_W$  sont les fractions molaires d'alimentation de production et de rejet :

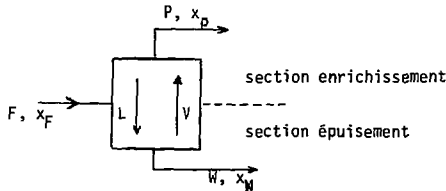


Figure 6.

#### 4-3- Optimisation de la cascade

Le bilan global de la cascade est représenté par deux équations :

$$\text{bilan matière} \quad F = P + W \quad (1)$$

$$\text{bilan isotopique} \quad F \cdot x_F = P \cdot x_P + W \cdot x_W \quad (2)$$

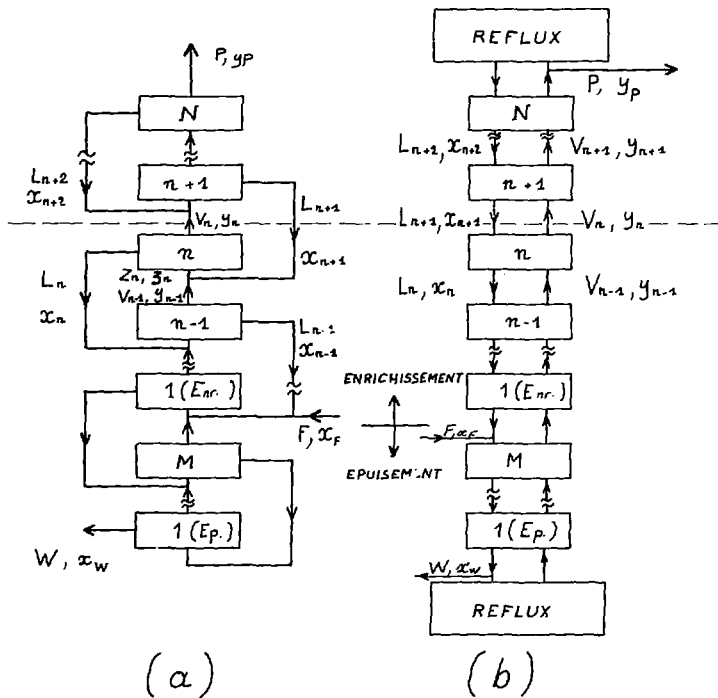


Fig 5. Cascades composées d'éléments à une entrée et deux sorties (a) et à deux entrées et deux sorties (b)



#### 4-3-1- Choix de $x_W$

Dans une installation industrielle,  $P$ ,  $x_p$  (la production) et  $x_f$ , la teneur d'alimentation, sont fixés. A l'aide de (1) et (2),  $F$  peut se mettre sous la forme

$$F = \frac{P(x_p - x_W)}{(x_f - x_W)}, \text{ avec } \frac{\partial F}{\partial x_W} > 0$$

$F$  diminue quand  $x_W$  décroît, ce qui montre l'intérêt de la section épaissement : elle permet d'économiser sur l'alimentation. Le choix de  $x_W$  résulte d'une optimisation qui tient compte du coût de l'alimentation et du coût de la séparation.

Dans les raisonnements qui suivent les grandeurs d'entrée et de sortie ( $F$ ,  $P$ ,  $W$ ,  $x_f$ ,  $x_p$ ,  $x_W$ ) sont fixées.

#### 4-3-2- L'équation d'enrichissement

Si la production est prélevée sur le débit montant,  $x_p = y_p$  et (2) devient

$$F \cdot x_f = P \cdot y_p + W \cdot x_W \quad (3)$$

Entre les éléments  $n-1$  et  $n$  de la section enrichissement les bilans sont

$$V_{n-1} = L_n + P \quad (4)$$

$$V_{n-1} \cdot y_{n-1} = L_n \cdot x_n + P \cdot y_p \quad (5)$$

On observe que les différences  $V_{n-1} - L_n (= P)$  et  $V_{n-1} y_{n-1} - L_n x_n (= P \cdot y_p)$  sont constantes tout au long de la section enrichissement, même dans le cas (procédé cinétique) où  $V$  et  $L$  peuvent varier le long de la cascade,

$V - L = P$  est le transport net matière

$Vy - Lx = Py_p$  est le transport net isotopique.

(4) et (5) conduisent à

$$y_{n-1} - x_n = \frac{P}{L_n} (y_p - y_{n-1}) \quad (6)$$

La définition de  $\epsilon$  peut se mettre sous la forme

$$y_n - x_n = \epsilon x_n (1 - y_n) \quad (7)$$

et de (6) et (7) on tire :

$$\boxed{y_n - y_{n-1} = \epsilon x_n (1 - y_n) - \frac{P}{L_n} (y_p - y_{n-1})} \quad (8)$$

(8) qui exprime le changement de composition de la phase montante lors de la traversée de l'étage  $n$  est l'équation d'enrichissement (de la section enrichissement).

On peut établir de façon similaire l'équation d'enrichissement de la section épuisement, autour de l'étage  $m$ ,

$$\boxed{y_m - y_{m-1} = \epsilon x_m (1 - y_m) - \frac{W}{V_{m-1}} (x_m - x_w)} \quad (9)$$

$\frac{L_n}{P}$  est le taux de reflux. Nous nous proposons de rechercher les conditions optimales du fonctionnement de la cascade en jouant sur le taux de reflux. Préalablement nous allons traiter deux cas limites, d'intérêt théorique.

4-3-3- Reflux total

Le reflux total correspond à

$$\frac{L_n}{P} = \infty$$

Pour une production donnée, les débits internes sont infinis. Pratiquement c'est le cas où  $P = 0$ , et de même  $W = 0$ ,  $F = 0$ ; l'installation fonctionne sans alimentation ni production.

(8) et (9) montrent immédiatement que l'enrichissement par étage sera maximum, donc que le reflux total conduit au nombre d'étages minimum.

$P = 0$ , (4) et (5) entraînent

$$V_{n-1} = L_n$$

$$y_{n-1} = x_n$$

et (8) devient

$$y_n - y_{n-1} = \epsilon y_{n-1} (1 - y_n)$$

ou encore

$$\alpha = \frac{\frac{y_n}{1 - y_n}}{\frac{y_{n-1}}{1 - y_{n-1}}} = \frac{R_n}{R_{n-1}}$$

(en supprimant l'indice  $V$  affecté à  $R$  pour la phase montante).

Nous avons donc, en partant du bas de la cascade,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{R_1}{R_0} = \frac{R_1}{R_W} \\ &= \frac{R_2}{R_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{R_n}{R_{n-1}} \\
 &= \frac{R_N}{R_{N-1}} = \frac{R_p}{R_{N-1}}
 \end{aligned}$$

d'où

$$\alpha^N = \frac{R_p}{R_W} = \frac{\frac{y_p}{1-y_p}}{\frac{y_W}{1-y_W}}$$

$$N_{\min} = \frac{\text{Log} \frac{y_p(1-y_W)}{y_W(1-y_p)}}{\text{Log} \alpha} \quad (10)$$

et pour  $\alpha$  voisin de 1

$$N_{\min} = \frac{\text{Log} \frac{y_p(1-y_W)}{y_W(1-y_p)}}{\epsilon} \quad (11)$$

Dans le cas d'un procédé cinétique, le reflux total n'est pas représenté par le schéma de la Fig.5. Le débit descendant de l'étage  $n$  réalimente l'étage  $n$ ; le débit montant est infiniment petit ( $\theta = 0$ ). Les étages fonctionnent indépendamment les uns des autres.

#### 4-3-4- Reflux minimum

Dans l'équation (8), on diminue  $L_n$  jusqu'à ce que  $y_n = y_{n-1}$  (enrichissement nul). On a alors le taux de reflux minimum donné par

$$\left( \frac{L_n}{P} \right)_{\min} = \frac{y_p - y_n}{\epsilon x_n(1-y_n)} \quad (12)$$

De même dans la section épauisement

$$\left( \frac{V_{m-1}}{W} \right)_{\text{mini}} = \frac{x_m - x_W}{\varepsilon x_m (1-y_m)} \quad (13)$$

Le débit par étage pour une production donnée est minimum mais le nombre d'étages est infini.

#### 4-3-5- Reflux optimum

Nous venons donc de voir deux cas limites dans le choix du taux de reflux, l'un qui minimise le nombre d'étages mais rend infini le débit d'étage, l'autre qui minimise ce débit mais rend infini le nombre d'étages théoriques.

Nous nous proposons d'optimiser le taux de reflux (dans la section enrichissement) avec comme critère de rendre minimum la somme de tous les débits descendants L, en nous limitant au cas où  $\varepsilon \ll 1$ . L'équation (8) peut alors prendre la forme approchée (L étant une fonction de y) :

$$\frac{dy}{dn} = \varepsilon y (1-y) - \frac{P}{L} (y_p - y) \quad (14)$$

La somme des débits descendants dans la section enrichissement est :

$$L_E^t = \int_1^N L \, dn = \int_{y_f}^{y_p} L \frac{dn}{dy} \, dy$$

et, en introduisant (14)

$$L_E^t = \int_{y_f}^{y_p} \frac{L \, dy}{\varepsilon y(1-y) - \frac{P}{L^2} (y_p - y)} \quad (15)$$

$L_E^t$  est minimum si le dénominateur sous l'intégrale est maximum pour toutes les valeurs de  $y$ . En annulant la dérivée du dénominateur par rapport à  $L$ , on obtient la valeur de  $L$  (fonction de  $y$ ) qui minimise  $L_E^t$

$$-\frac{\epsilon y(1-y)}{L_{opt}^2} + \frac{2 P (y_p - y)}{L_{opt}^3} = 0$$

$$\boxed{\left(\frac{L}{P}\right)_{opt} = \frac{2 (y_p - y)}{\epsilon y(1-y)}} \quad (16)$$

Ce développement amène quelques observations intéressantes :

a) Dans le cas de l'enrichissement de l'uranium, avec  $\epsilon$  très petit,  $L/P$  est très grand (de l'ordre de 1000 par exemple) et le débit montant est à peu près égal au débit descendant. Minimiser la somme des débits descendants est donc équivalent à minimiser la somme de tous les débits; c'est ce critère qui est choisi dans le cadre de ce raisonnement.

b) Les équations (12) et (16) montrent que

$$\boxed{L_{opt} = 2 L_{min}} \quad (17)$$

Le débit optimum est le double du débit minimum.

c) De (14) et (16) on tire

$$\left(\frac{dy}{dn}\right)_{opt} = \frac{1}{2} \epsilon y (1-y)$$

L'enrichissement par étage est, dans les conditions optimales, la moitié de celui à reflux total, ce qui peut encore s'écrire :

$$\frac{R_n}{R_{n-1}} = 1 + \frac{\epsilon}{2} \quad (18)$$

Comme ce raisonnement vaut aussi pour la section épaulement, et si  $N$  est le nombre total d'étages,

$$\left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right)^N = \frac{R_p}{R_W}$$

$$N_{opt} = 2 \frac{\text{Log} \frac{y_p(1-x_W)}{x_W(1-y_p)}}{\epsilon}$$

$$N_{opt} = 2 N_{mini} \quad (19)$$

Le nombre d'étage optimum est le double du nombre d'étages à reflux total.

d) Le critère de non mélange entraîne  $\theta = \frac{1}{2}$ .

Dans un procédé à une phase tel que la diffusion gazeuse, il est essentiel de ne pas mélanger des débits à des compositions différentes puisqu'on fait alors l'inverse de ce qui est recherché. En d'autres termes, à chaque jonction du type de celle représentée Fig.4, on doit avoir :

$$y_{n-1} = x_{n+1} (= z_n)$$

C'est le critère de non mélange.

Par bilan :

$$(V_{n-1} + L_{n+1})z_n = V_n \cdot y_n + L_n x_n$$

et comme

$$\theta = \frac{V_n}{V_{n-1} + L_{n+1}}$$

$$z_n = \theta y_n + (1-\theta)x_n \quad (20)$$

Limitons le raisonnement au cas où  $y \ll 1$ , ce qui correspond au cas de l'uranium au voisinage de la teneur naturelle.(8) peut alors s'écrire :

$$y_n = y_{n-1} \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right)$$

et imposons :

$$y_{n-1} = z_n \text{ (critère de non mélange),}$$

on a alors

$$y_n = z_n \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) \quad (21)$$

D'autre part,

$$x_n = \frac{y_n}{1 + \epsilon} \text{ (par définition, si } x, z \ll 1)$$

$$\approx y_n (1 - \epsilon)$$

et avec (21),

$$x_n = z_n \left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right)$$

En remplaçant dans (20)  $y_n$  et  $x_n$  par leurs valeurs en fonction de  $z_n$  on obtient :

$$z_n = \theta \cdot z_n \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) + (1 - \theta) z_n \left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right)$$

d'où l'on tire,

$$\boxed{\theta = \frac{1}{2}}, \text{ c.q.f.d.}$$

e) En résumé, dans une cascade travaillant dans des conditions optimales, et si  $\epsilon \ll 1$ ,

- 1- les débits internes sont deux fois ceux à reflux minimum.
- 2 - l'enrichissement par étage est la moitié de l'enrichissement à reflux total.
- 3 - le nombre d'étage est deux fois le nombre minimum (à reflux total).
- 4 - la somme des débits est minimum, ce qui minimise le volume de la cascade et les dépenses d'énergie.



5 - Dans le cas d'un procédé à une seule phase, le critère de non mélange entraîne  $\theta = \frac{1}{2}$ .

#### 4-4- Cascade idéale. Cascade réelle.

De l'équation (16) on tire que, dans la section enrichissement,

$$\frac{\partial L_{opt}}{\partial y} < 0$$

et  $L \rightarrow 0$  quand  $y \rightarrow y_p$

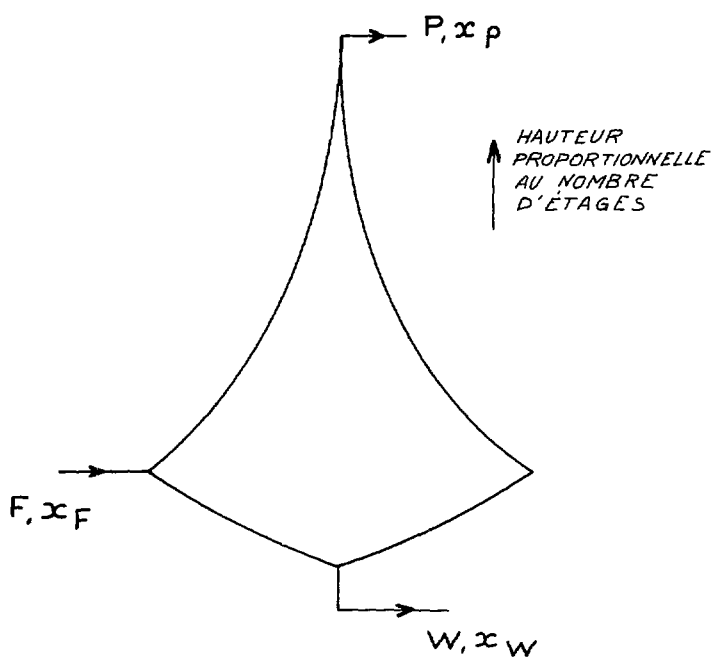
Ceci donne une idée approchée de l'allure d'une cascade idéale, c'est-à-dire d'une cascade qui minimise la somme des débits. La théorie complète donne le profil exact de la cascade, schématisé Fig.7, où la largeur est proportionnelle au débit d'étage, et où la hauteur représente la teneur isotopique. La largeur est maximum à l'alimentation; elle tend vers P et W aux extrémités.\*

Bien entendu, une cascade idéale n'est pas réalisable pratiquement. Dans certains cas (petites installations, faibles enrichissements,...) on peut se contenter d'une "cascade carrée", caractérisée par une largeur constante. Une simple colonne de rectification est une cascade carrée. Il est d'ailleurs évident que pour un procédé à deux phases, un montage simple ne peut conduire qu'à une cascade carrée.

Si l'élément de séparation est très petit (ex : la centrifugation), il faut réaliser un arrangement série/parallèle. On peut se rapprocher aisément du profil idéal.

L'élément de séparation peut être suffisamment important pour accepter tout le débit (pas de mise en parallèle). Pour des raisons d'effet de série dans la construction des appareils, on réalise un ensemble de cascades carrées qui groupées, se rapprochent du profil idéal. De même, dans le cas d'un procédé à deux phases, la cascade ne peut qu'être constituée de sections carrées (figure 8).

\* Un grand avantage de la cascade idéale est de réduire le temps de mise en régime de production, temps qui peut être très long en séparation isotopique (quelques mois par exemple).



↔  
LARGEUR DE L'ÉTAGE

CASCADE IDÉALE

- FIGURE 7 -

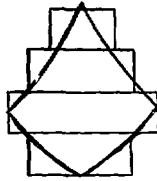


Figure 8.

L'aire de la cascade ainsi schématisée est proportionnelle à la somme des débits internes. Le rapport de l'aire de la cascade idéale à l'aire de la cascade réelle (toujours à même alimentation, production et rejet) est l'efficacité de la cascade. Dans des usines sophistiquées comme celles de diffusion gazeuse elle est très près de 100%; c'est le cas à fortiori pour des usines utilisant la technique de centrifugation qui possèdent un profil presque idéal.

##### 5 - LE TRAVAIL DE SEPARATION ISOTOPIQUE

Le concept de travail de séparation isotopique est lié à la notion de barème. Il ne s'applique pratiquement qu'à la séparation des isotopes de l'uranium.

Examinons la situation d'un utilisateur d'uranium enrichi qui dispose d'uranium naturel et s'adresse à l'exploitant d'une usine d'enrichissement. Admettons pour simplifier que l'exploitant impose la teneur du rejet,  $x_W$ . Si l'utilisateur demande par exemple deux fournitures d'uranium enrichi, l'une à 2%\*, l'autre à 3%, il sait que pour la deuxième fourniture il lui faudra fournir plus d'uranium naturel par kilogramme

\* comme cela a été précisé,  $x$ ,  $y$ ... sont, dans les relations littérales, des fractions molaires. Dans les applications numériques relatives à l'aspect commercial de l'enrichissement de l'uranium, ce sont les fractions pondérales qui sont utilisées. La fraction molaire d'uranium 235 de l'uranium naturel est de 0,007194, les valeurs numériques indiquées ci-dessous sont calculées en prenant 0,00711 comme fraction pondérale.

de produit, les deux relations de bilan

$$F = P + W \quad (1)$$

$$F \cdot x_F = P \cdot x_P + W \cdot x_W \quad (2)$$

lui donnant immédiatement la réponse puisque  $P$  (1 Kilogramme),  $x_F$ ,  $x_P$  et  $x_W$  sont fixés. Dans l'exemple considéré si  $x_W$  est pris égal à 0,2% (fraction pondérale),  $F$  est égal à 3,523 Kg dans le premier cas, et 5,479 Kg dans le second.

Il est intuitif également que l'exploitant devra travailler plus dans le deuxième cas. La notion de travail de séparation apporte une solution quantitative à ce problème. Pratiquement, dans l'exemple considéré, il faudra travailler environ deux fois plus pour la fourniture à 3%; la même installation devra fonctionner deux fois plus longtemps et il en coûtera deux fois plus cher.

D'une façon générale le travail de séparation (pour  $P = 1$ ) dépendra de  $x_P$ ,  $x_W$  (à optimiser) et  $x_F$  qui peut varier car en dehors de l'alimentation en uranium naturel il faut envisager des alimentations en uranium de retour de réacteurs nucléaires, en uranium peu appauvri,...

Considérons un élément de séparation à une entrée et deux sorties, et soient  $2L$ ,  $L$ ,  $L$ ,  $z$ ,  $y$ ,  $x$  les débits et fractions molaires d'entrée et de sortie ( $0 = \frac{1}{2}$ ) [3]

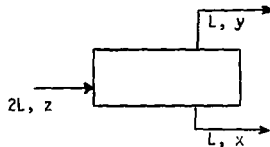


Figure 9.

L'équation de définition du coefficient de séparation

$$1 + \epsilon = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}$$

peut se mettre sous la forme

$$y = \frac{x(1+\epsilon)}{1+\epsilon x}$$

ou

$$y = x(1+\epsilon)(1-\epsilon x + \epsilon^2 x^2 + \dots)$$

et en négligeant les termes contenant  $\epsilon$  à une puissance égale ou supérieure à 2 on a

$$y - x = \epsilon x(1-x) \quad (22)$$

Pour obtenir cette différence de teneur un certain travail doit être fait par l'étage, ou encore, les produits sortant de l'étage ont plus de valeur que ceux y entrant. On se propose de rechercher une "fonction de valeur" qui représente la valeur d'une quantité unitaire d'uranium en fonction de sa teneur, et qui permettra d'évaluer l'accroissement de valeur donné par l'étage. La fonction recherchée doit avoir les propriétés suivantes :

- Si  $V(x)$  représente la valeur d'une quantité unitaire d'uranium de teneur  $x$ , il faut que  $M V(x)$  représente la valeur de  $M$  quantités d'uranium à la même teneur.

- Comme le travail effectué par un étage sur une quantité donnée d'uranium introduite est indépendant de sa teneur, il faut que l'augmentation de valeur donnée par un étage soit également indépendante de la teneur.

Si cette fonction  $V(x)$  existe, nous pouvons écrire que le changement de valeur  $\delta U$  effectué par un étage est :

$$\delta U = L V(x) + L V(y) - 2 L V(z) \quad (23)$$

En développant  $V(y)$  et  $V(z)$  en séries de Taylor, nous obtenons :

$$V(y) = V(x) + (y-x) V'(x) + \frac{(y-x)^2}{2} V''(x) + \dots \quad (24)$$

$$V(z) = V(x) + (z-x) V'(x) + \frac{(z-x)^2}{2} V''(x) + \dots \quad (25)$$

d'autre part, par bilan :

$$z - x = \frac{y - x}{2} \quad (26)$$

En introduisant les équations (24) à (26) dans (23) et en négligeant les termes contenant la petite différence  $(y - x)$  à des puissances plus grandes que 2, on obtient :

$$\delta U = \frac{1}{4} L (y - x)^2 \cdot V''(x) \quad (27)$$

Si l'on remplace dans cette équation  $(y - x)$  par la valeur tirée de l'équation (22), on a :

$$\delta U = \frac{1}{4} \cdot L \cdot \epsilon^2 [x(1-x)]^2 V''(x) \quad (28)$$

Pour que  $\delta U$  soit indépendant de  $x$ , posons :

$$V''(x) = \frac{1}{[x(1-x)]^2} \quad (29)$$

L'équation différentielle (29) admet comme solution générale :

$$V(x) = C_0 + C_1 \cdot x + (2x - 1) \operatorname{Log} \frac{1}{1-x} \quad (30)$$

où  $C_0$  et  $C_1$  sont des constantes arbitraires.

Une forme particulièrement commode de  $V(x)$  est celle dans laquelle :

$$V'(0,5) = V(0,5) = 0$$

Dans ce cas la fonction de valeur prend la forme

$$V(x) = (2x-1) \operatorname{Log} \frac{x}{1-x} \quad (31)$$

Remarquons que la "valeur"  $V(x)$  d'une quantité unitaire d'uranium ne doit pas être confondue avec le prix de cet uranium.

Quelques soient  $C_0$  et  $C_1$ , en remplaçant  $V(x)$ ,  $V(y)$  et  $V(z)$  par leurs valeurs en fonction de  $x$ ,  $y$  et  $z$ , (23) devient

$$\delta U = L(2x-1) \operatorname{Log} \frac{x}{1-x} + L(2y-1) \operatorname{Log} \frac{y}{1-y} - 2L(2z-1) \operatorname{Log} \frac{z}{1-z} \quad (32)$$

Cet accroissement de valeur fourni par l'étage aux produits le traversant est égal à ce qu'on appelle le travail de séparation (effectué par l'étage).

L'équation (28) prend maintenant la forme

$$\delta U = \frac{1}{4} L \epsilon^2 \quad (33)$$

dans laquelle apparaît l'indépendance de  $\delta U$  vis à vis de la teneur isotopique.

On remarque que les dimensions de  $\delta U$  sont les mêmes que celles de  $L$ , des kilogrammes en général.  $\delta U$  s'exprime en kilogrammes unités de travail de séparation, et sous la forme abrégée, en kg UTS, ou encore en UTS (kg étant sous entendu).

Jusqu'ici, dans l'équation (33)  $L$  représentait

une quantité d'uranium. Si  $L$  représente un débit d'uranium,  $\delta U$  est une puissance de séparation, ses dimensions étant les mêmes que celles du débit,  $\delta U$  s'exprime alors généralement en kg UTS/an, ou UTS/an (kg étant sous entendu).

Si des éléments de séparation identique de puissance de séparation  $\frac{1}{4} L \epsilon^2$  sont groupés de façon à constituer une cascade idéale, alors

$$\begin{aligned} \Delta U &= \text{puissance de séparation de la cascade} \\ &= \frac{1}{4} \Sigma L \epsilon^2 \end{aligned}$$

Ceci est équivalent à dire que les débits se rencontrant aux jonctions sont à la même composition, ou encore que le "critère de non mélange" s'applique. Sinon (pour une cascade réelle)

$$\Delta U_{\text{réel}} < \frac{1}{4} \Sigma L \epsilon^2$$

La puissance de séparation réelle d'une usine est

$$\Delta U = P.V(x_p) + W.V(x_w) - F.V(x_f),$$

soit à l'aide de (31),

$$\Delta U = P(2x_p - 1) \text{Log} \frac{x_p}{1-x_p} + W(2x_w - 1) \text{Log} \frac{x_w}{1-x_w} - F(2x_f - 1) \text{Log} \frac{x_p}{1-x_p} \quad (34)$$

$$\frac{\Delta U}{\frac{1}{4} \Sigma L \epsilon^2} \text{ est l'efficacité de la cascade.}$$

À l'aide de la relation (34) des tables ont été établies. Elles donnent le travail de séparation nécessaire pour obtenir un kilogramme de produit à une composition donnée, ainsi que la quantité d'uranium d'alimentation. Dans le cas d'une alimentation en uranium naturel



et de rejet à 0,2%, quelques valeurs numériques sont données dans le tableau I.

Tableau I

Travail de séparation pour un rejet à 0,2%

U enrichi % U 235, en poids	:	Kg U d'alimentation par kg U produit	:	kg UTS par kg U produit
0,711	:	1,000	:	0,000
2,000	:	3,523	:	2,194
3,00	:	5,479	:	4,306
93,00	:	181,605	:	235,550

Le coût ( $C_p$ ) du kilogramme d'uranium enrichi fourni par une usine dont le débit d'alimentation est  $F$  et le débit de production  $P$  est donné (en admettant le rejet sans valeur) par :

$$C_p = \frac{F}{P} C_F + \frac{\Delta U}{P} \cdot C_\Delta \quad (35)$$

où

$C_F$  est le coût du kilogramme d'uranium naturel,

$\Delta U$  est la puissance de séparation de l'usine,

$C_\Delta$  est le coût de l'unité de travail de séparation.

On distingue donc entre une part alimentation et une part séparation. Les applications numériques de (35) seront faites dans le paragraphe 11.

## 6 - CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

### 6-1- Entropie de mélange et travail minimum de séparation

Supposons que l'on dispose de deux isotopes du même élément complètement séparés. Pour simplifier, (cas "idéal") ces isotopes se présentent sous forme de gaz parfaits à la même température et à la même pression. Si on les mélange à température et pression constante, l'opération se fera sans variation d'énergie interne et d'enthalpie. Par contre, on a créé du désordre et l'entropie a augmenté : c'est "l'entropie de mélange". Si dans l'état final les fractions molaires sont  $x$  et  $1-x$ , l'entropie de mélange est, pour  $n$  moles d'atomes,

$$\Delta S = - nR [x \text{ Log } x + (1-x) \text{ Log } (1-x)]$$

avec  $\Delta H = \Delta E = 0$ .

A cette augmentation d'entropie est associée une diminution d'énergie libre de Gibbs,

$$\Delta G = nR T [x \text{ Log } x + (1-x) \text{ Log } (1-x)] \quad (36)$$

Inversement, si l'on revient à l'état initial (isotopes complètement séparés) par une succession d'opérations réversibles il faut fournir une énergie égale à

$$W_{\text{idéal}} = \Delta G \quad \text{si l'énergie est apportée sous une forme noble,}$$

$$W_{\text{idéal}} = \frac{\Delta G}{\eta} \quad \text{si l'énergie est apportée sous forme de chaleur}$$

où  $\eta$  est le rendement de Carnot pris entre les deux températures extrêmes du procédé.

Bien entendu l'énergie à fournir sera supérieure au travail idéal de séparation.

D'autre part, dans les cas réels, il s'agit de transformer un mélange  $F$  en deux autres mélanges  $P$  et  $W$ . Si  $\Delta G_F$ ,  $\Delta G_P$  et  $\Delta G_W$  sont respectivement les différences d'énergie libre entre ces trois mélanges et les

isotopes complètement séparés en quantité correspondante, la différence d'énergie libre entre F (état initial) et P + W (état final) est

$$\Delta G = \Delta G_F - \Delta G_P - \Delta G_W$$

#### 6-2- Procédés d'équilibre, procédés cinétiques

La notion de travail idéal permet de préciser la classification en procédés d'équilibre (ou réversibles) et procédés cinétiques (ou irréversibles).

##### Procédé d'équilibre (ou réversibles)

1°) Un équilibre existe entre deux phases ou (cas particulier de la centrifugation) au sein d'une seule phase. Cet état d'équilibre peut se maintenir indéfiniment sans apport d'énergie.

2°) L'énergie minimum de séparation est indépendante du facteur de séparation et peut, en principe, être égale à  $W_{\text{idéal}}$ .

3°) L'élément de séparation possède, en général, deux entrées et deux sorties.

4°) L'opération élémentaire de séparation peut être multipliée un certain nombre de fois sans que les dépenses en appareillage et en énergie soient multipliées par le même facteur.

##### Procédés cinétiques (ou irréversibles)

1°) Une séparation n'est obtenue qu'au cours d'une dissipation irréversible d'énergie.

2°) L'énergie minimum de séparation est nécessairement supérieure à  $W_{\text{idéal}}$ ; elle est proportionnelle à  $\frac{1}{\epsilon^2}$ .

3°) L'élément de séparation possède, en général, une entrée et deux sorties.

4°) La multiplication de l'opération élémentaire de séparation se fait en multipliant d'autant le nombre d'appareillages et les dépenses d'énergie.

### Rendement

Le rendement  $W_{\text{idéal}}/W_{\text{réel}}$  est en fait toujours très faible, même dans le cas des procédés réversibles où il n'excède pas  $10^{-4}$ . Dans le cas de la diffusion gazeuse (procédé irréversible) il est de l'ordre de  $10^{-8}$ . La puissance minimale (correspondant à  $W_{\text{idéal}}$ ) qui serait nécessaire au fonctionnement d'une usine de production d'uranium enrichi de  $10^7$  UTS/an est de 35 watts, alors que l'usine Eurodif sera alimentée par trois réacteurs nucléaires de 925 MWe! Cet exemple tend à donner aux considérations thermodynamiques un caractère purement académique; c'est cependant sur ces considérations que s'appuyent les défenseurs de l'ultracentrifugation, procédé réversible concurrent qui consomme effectivement dix fois moins d'énergie.

### 7 - PROCEDES NON STATISTIQUES

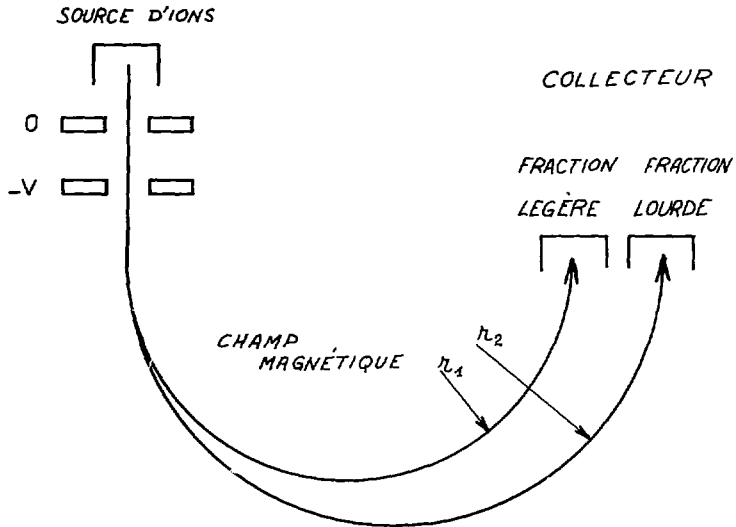
Dans le domaine de l'enrichissement de l'uranium c'est par un procédé non statistique, la séparation électromagnétique, qu'a commencée la production industrielle - pendant la guerre, à des fins militaires - . Les critères économiques ont voulu que cette méthode soit remplacée par un procédé statistique irréversible, la diffusion gazeuse. Les mérites des procédés non statistiques n'en ont pas pour autant été méprisés par les chercheurs : de nos jours c'est sur le "procédé laser (non statistique) que repose l'espoir de voir le prix de l'uranium enrichi subir une chute spectaculaire.

D'autres procédés non statistiques sort également au stade de la recherche actuellement notamment le procédé RCI : Résonance de Cyclotron des Ions.

#### 7-1- Séparation électromagnétique

Le séparateur électromagnétique, instrument universel de séparation isotopique, fonctionne selon le même principe que le spectromètre de masse. Il comprend (Figure 10) :

- une source d'ions dans laquelle le composé que l'on traite est ionisé, par bombardement électronique dans le cas des gaz et vapeurs, par émission thermoionique dans le cas des solides



$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{e}}$$

SÉPARATEUR ELECTROMAGNÉTIQUE  
SCHÉMA DE PRINCIPE

- Figure 10

- un champ électrique qui accélère les ions
- un champ magnétique qui dévie le faisceau d'ions.

Le rayon de courbure ( $r$ ) de la trajectoire d'un ion est donné par :

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 m V}{e}} \quad (37)$$

où  $B$  est l'induction magnétique,  
 $m$  est la masse de l'ion,  
 $e$  est sa charge électrique  
 $V$  est la tension d'accélération.

Deux ions de masses différentes ont donc des rayons de courbures différents car dans (37) seul  $m$  change d'un ion à l'autre.

- Un collecteur où les ions sont neutralisés et les produits collectés.

Par principe, la séparation pourrait donc être complète, mais les charges d'espaces, d'autant plus importantes que l'intensité ionique est plus élevée, provoquent des remélanges. Le fonctionnement d'un séparateur électromagnétique est optimisé notamment en fonction du compromis entre la finesse de la séparation et la production. Le plus souvent on choisit des intensités ioniques élevées (le maximum étant 500 mA) et on recycle. D'autre part le rendement, rapport du poids total d'isotopes recueillis au poids de matière introduit est assez faible, de l'ordre de 0,1, ce qui complique l'exploitation.

Le coût spécifique élevé des installations, les fortes consommations électriques, l'exploitation difficile font de la séparation électromagnétique une technique limitée aux petites productions.

Mis au point avant la guerre, les séparateurs électromagnétiques ont surtout été développés pour produire les premiers

kilogrammes d'uranium fortement enrichi ( $\sim 93\%$ ) à des fins militaires. Ils furent construits au nombre de 68 à Oak-Ridge et baptisés calutrons (de California University Cyclotron).

Les calutrons sont maintenant reconvertis à la séparation isotopique d'un grand nombre d'éléments. Certains ont été adaptés au traitement des composés fortement radioactifs (les isotopes du plutonium par exemple). Les quantités produites se situent entre quelques milligrammes et quelques dizaines de grammes par an. Plus de 200 isotopes appartenant à 46 éléments ont été produits depuis la mise en service des calutrons.

A titre d'exemple, voici les productions d'isotopes séparés du plutonium entre 1960 et 1970 correspondant à un temps de collection de 12.500 heures [4].

Quantité de plutonium traité : 7.900 g

	Production				
Pu	239	240	241	242	244
	232 g	338 g	121 g	361 g	2,98 g
pureté	95,40%	97,03%	83,31%	81,45%	0,61%
	à	à	à	à	à
	99,999%	99,993%	99,997%	99,987%	99,06%

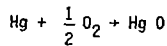
#### 7-2- La photochimie

Une séparation isotopique peut être obtenue si dans un milieu réactionnel contenant un mélange isotopique on excite sélectivement, par voie photochimique, un isotope qui réagira et se retrouvera préférentiellement dans les produits de réaction. Il faut pour cela que la raie d'absorption relative à l'excitation présente un déplacement isotopique suffisamment important, il faut disposer d'un rayonnement

monochromatique très fin et il faut se mettre dans des conditions qui limitent les réactions secondaires détruisant la sélectivité. Pratiquement, comme ces conditions ne sont pas parfaitement remplies, la séparation n'est jamais complète.

Cette méthode est illustrée par une production de mercure 196 assurée par le C.E.A., à SACLAY. L'opération consiste, en partant de mercure naturel qui contient 0,15% de mercure 196 à préparer un mélange qui contiendra plus de 6% de mercure 196, lequel, par réaction ( $n, \gamma$ ) fournira du mercure 197 utilisé en médecine.

La vapeur de mercure est oxydée par l'oxygène selon la réaction



sous l'influence de la raie de résonance à 2537 Å émise par une lampe à vapeur de mercure enrichi en mercure 196 (à 48%). Cette raie de résonance, qui possède une structure hyperfine due aux spins nucléaires est très bien séparée du point de vue isotopique; il y aura excitation préférentielle du mercure 196 dans le mélange réactionnel. La réaction se fait en présence de butadiène dont le rôle est de capter les espèces intermédiaires qui provoqueraient une oxydation non sélective et de désactiver le complexe utile  $^{196}\text{Hg O}_2$  en oxyde  $^{196}\text{Hg O}$ . L'oxyde de mercure enrichi au-delà de 6% en isotope 196 est séparé chimiquement; la production annuelle est de 2 g environ.

La mise au point et le développement du laser, dont le rayonnement est très monochromatique et peut être très puissant, a eu pour conséquence une intensification des recherches dans le domaine de la photochimie, ou, d'une façon plus générale, dans l'étude de processus comportant une excitation sélective suivie d'une séparation physique ou chimique.

Une expérience spectaculaire de séparation isotopique a été réalisée récemment aux Etats-Unis dans le domaine de l'uranium. Le métal est vaporisé à 2100°C (tension de vapeur > 0,01 torr). Il subit une excitation sélective sur une raie située à 5915,4 Å; le déplacement isotopique est de 0,1 Å, alors que le rayonnement laser est monochromatique



à  $0,01 \text{ \AA}$  près. Simultanément un autre rayonnement, non sélectif apporte de l'énergie, de façon suffisante pour ioniser l'espèce excitée, mais de façon insuffisante pour ioniser l'espèce non excitée.

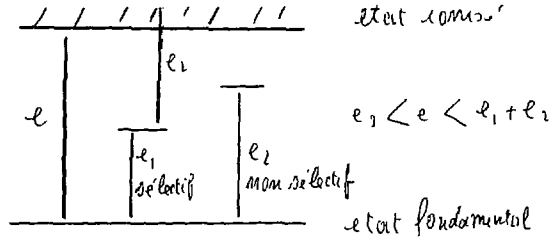


Figure 11

La suite de l'opération consiste à séparer des atomes neutres et des ions, ce qui se réalise par action combinée d'un champ électrique et d'un champ magnétique.

Il faut encore beaucoup de progrès dans la technologie (la vapeur d'uranium métal est extrêmement corrosive à  $2100^\circ\text{C}$ ) et dans la puissance des rayonnements laser pour rendre ce procédé économiquement compétitif.

On fonde également de gros espoirs sur d'autres systèmes dans lesquels le réactif de départ serait constitué non pas d'uranium métal mais de composés d'uranium volatil,  $\text{UF}_6$  en particulier.

En résumé, le procédé au laser est considéré comme le procédé d'avenir pour l'enrichissement de l'uranium, mais il en est encore au stade de la recherche.

### 3 - PROCÉDES STATISTIQUES REVERSIBLES

#### 8-1- La distillation fractionnée

L'effet isotopique de base du procédé de distillation réside dans le fait que deux molécules ne différant qu'isotopiquement ont

des tensions de vapeur différentes à la même température; c'est un effet quantique.

Dans le cas des molécules monoatomiques (gaz rares), la molécule la plus légère est la plus volatile et le rapport des tensions de vapeur diminue quand la température s'élève.

Pour certaines molécules di- et poly-atomiques (ex :  $^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$  et  $^{13}\text{C } ^{16}\text{O}$ ) la situation est la même.

Dans d'autres cas de molécules di- et poly-atomiques (ex :  $\text{H}_2 ^{16}\text{O}$  et  $\text{D}_2 ^{16}\text{O}$ ), la molécule la plus légère est la plus volatile à basse température, le rapport des tensions de vapeur diminue quand la température s'élève, il est égal à 1 pour une température donnée (d'inversion) et au-delà la molécule la plus lourde est la plus volatile.

Le facteur de séparation est relié aux tensions de vapeur de la façon suivante. Considérons d'abord le cas des molécules monoatomiques ou celui de molécules ne comportant qu'un seul atome de l'élément qui nous intéresse (ex :  $\text{H}_2 ^{16}\text{O}$  et  $\text{H}_2 ^{18}\text{O}$ ). Un mélange isotopique en phase liquide peut être considéré comme une solution idéale (sauf pour He et  $\text{H}_2$ ) et il obéit à la loi de RAOULT.

Soit un mélange isotopique binaire constitué des molécules A et B. Si  $P_A$  est la pression partielle de l'espèce A en phase vapeur on a

$$P_A = P y \quad (38)$$

où  $P$  est la pression totale

$y$  est la fraction molaire de l'espèce A en phase vapeur

et 
$$P_A = P_0 x \text{ (loi de RAOULT)} \quad (39)$$

où  $P_0$  est la tension de vapeur de l'espèce A

$x$  est la fraction molaire de l'espèce A en phase liquide.

De même, pour l'espèce B, la tension de vapeur est  $P_B$  et la pression partielle  $P_B$ ,

$$P_B = P(1-y) \quad (40)$$

$$= P_1(1-x) \quad (41)$$

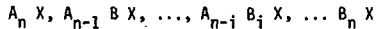
Des équations (38) à (41) on tire

$$\frac{P_0}{P_1} = \frac{\frac{y}{1-y}}{\frac{x}{1-x}} \quad (42)$$

$$= \alpha \quad (\text{par définition})$$

Le facteur de séparation (identique à la volatilité relative dans le cas de la distillation) est égal au rapport des tensions de vapeur.

Si la molécule possède  $n$  atomes de l'élément considéré, on a  $n + 1$  espèces isotopiquement différentes



(où  $X$  est le reste de la molécule), dont les tensions de vapeur sont respectivement ,

$$P_0, P_1, \dots, P_i, P_n$$

On peut montrer qu'une expression particulièrement simple du facteur de séparation est

$$\alpha = \sqrt[n]{\frac{P_0}{P_n}} \quad (43)$$

Ainsi, avec une bonne approximation,

$$\alpha = \frac{(D/H)_{H_2O} \text{ liq.}}{(D/H)_{H_2O} \text{ vap.}} = \sqrt[n]{\frac{P_{D_2O}}{P_{H_2O}}}$$

$P_{D_2O}$  et  $P_{H_2O}$  étant les tensions de vapeur de  $D_2O$  et de  $H_2O$ . On peut

donc mesurer le facteur de séparation sans faire d'analyses isotopiques, si l'on dispose des espèces isotopiquement pures ( $D_2O$  et  $H_2O$ ). Quelques exemples des valeurs de  $\alpha$  pour différents systèmes sont indiqués dans le tableau II. Les facteurs de séparation sont tous voisins de 1 sauf pour la distillation de l'hydrogène ( $\alpha = 1,73$  à  $20,4$  °K).

Le renouvellement de l'effet élémentaire se fait conformément à la théorie développée dans le chapitre 4. Pratiquement on utilise des colonnes de rectification qui comprennent,

- la colonne proprement dite,
- le bouilleur situé au pied de la colonne et assurant le débit vapeur montant,
- le condenseur, situé en tête de colonne et assurant le débit liquide descendant.

La colonne proprement dite peut être

- à plateaux réels : la vapeur montante barbote à travers le liquide maintenu sur un plateau perforé et s'écoulant par une surverse. Un plateau réel ne constitue pas forcément un étage théorique, il est caractérisé par une certaine efficacité.

- à garnissage - le liquide et la vapeur circulent à contre-courant au contact d'un garnissage qui provoque une aire interfaciale élevée et favorise les transferts de masse. On définit la HEPT, "hauteur équivalente à un plateau théorique" tronçon de colonne tel que la vapeur sortant de son extrémité supérieure est à une composition qui correspond à l'équilibre avec le liquide sortant de l'extrémité inférieure.

Les colonnes à plateaux réels ont des performances moindres mais sont plus économiques. Elles sont utilisées pour les grosses productions.

Les colonnes à garnissage sont plus efficaces mais plus chères en raison du coût du garnissage (ex : anneaux DIXON). Comme souvent en isotopie on a à faire à de petites productions de composés très chers, les colonnes à garnissage sont très utilisées.

Les principales productions assurées par cette méthode sont :

TABLEAU II FACTEURS DE SÉPARATION  
DE DISTILLATION

ISOTOPES COMPOSÉ CHIMIQUE	$t^{\circ} K$	$\alpha$
* D/H (H <sub>2</sub> )	20,4	1,73
D/H (H <sub>2</sub> O)	293	1,079
	373	1,029
D/H (NH <sub>3</sub> )	195	1,080
	240	1,036
<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O (H <sub>2</sub> O)	323	1,0064
<sup>22</sup> Ne/ <sup>20</sup> Ne (Ne)	24	1,044
<sup>40</sup> A/ <sup>36</sup> A (A)	83	1,006
<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C (CO)	70	1,01

\* X/Y : L'ISOTOPE X EST PLUS ABONDANT  
DANS LA PHASE LIQUIDE

- Eau lourde, par distillation d'eau. Cette technique est loin d'être compétitive et a été abandonnée. Elle demeure pour la "reconcentration" de l'eau lourde des réacteurs, c'est-à-dire l'élimination de l'hydrogène ordinaire dont se charge l'eau lourde par contamination.

- Eau lourde par distillation de  $H_2$ . C'est un procédé beaucoup plus économique en raison de la valeur élevée de  $\alpha$ . Il a fait l'objet notamment d'une réalisation en FRANCE (à l'ONIA, TOULOUSE) où une usine pilote a fourni une production de 2 tonnes/an, puis a été arrêtée, cette méthode n'étant finalement pas retenue. Elle a cependant été choisie pour éliminer l'hydrogène ordinaire et le tritium de l'eau lourde du réacteur haut flux de l'Institut LAUE-LANGEVIN à GRENOBLE.

- Oxygène 18, par distillation d'eau,
- Carbone 13, par distillation de CO
- Bore 10, par distillation de  $BF_3$  (abandonné)
- Azote 15, par distillation de NO
- Néon 22, Argon 36

## 8-2- L'échange chimique

### 8-2-1- Généralités

Dans l'échange chimique, l'effet isotopique est relatif aux constantes d'équilibre des réactions dites d'échange isotopique. Considérons d'abord une réaction d'échange homomoléculaire, par exemple :



La constante d'équilibre de cette réaction,

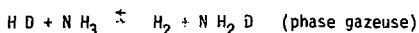
$$K_1 = \frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]}$$

dépend de facteurs purement statistiques et d'un effet isotopique thermodynamique. Si ce dernier n'existe pas, les atomes H et D ont le même

comportement et dans un mélange se groupent par deux de façon aléatoire. On montre aisément à l'aide de l'analyse combinatoire que  $K_1$  est alors égal à 4.

À 20°C,  $K_1$  est égal à 3,3 ce qui traduit la présence d'un effet isotopique thermodynamique. Un atome d'hydrogène a plus d'affinité pour un atome de même nature isotopique que pour un atome isotopiquement différent.

Considérons maintenant une réaction d'échange hétéromoléculaire, par exemple,



caractérisée par une constante d'équilibre

$$K_2 = \frac{[H_2] [N H_2 D]}{[HD] [N H_3]}$$

En l'absence d'effet isotopique, un calcul d'analyse combinatoire donne  $K_2 = 1,5$ . En fait, dans cet exemple où l'effet isotopique est très important,  $K_2$  est égal par exemple à 9,63 à -50°C. On peut montrer que le rapport  $K_2$  (réel)/ $K_2$ (statistique) qui traduit l'effet isotopique, est précisément égal au facteur de séparation,

$$\alpha_g = \frac{K_2 \text{ (réel)}}{K_2 \text{ (stat.)}} = \frac{(D/H)_{NH_3,g}}{(D/H)_{H_2,g}}$$

Les constantes d'équilibre (et les facteurs de séparation) peuvent se mesurer directement, elles peuvent aussi se calculer si l'on dispose des données spectroscopiques des molécules en présence par les méthodes de la thermodynamique statistique.

Pour qu'une réaction d'échange isotopique soit utilisable en séparation isotopique il faut que les composés appartiennent à des phases différentes. Dans l'exemple ci-dessus appliqué effectivement

à la production d'eau lourde, c'est le facteur de séparation entre l'ammoniac liquide et l'hydrogène gazeux ( $\alpha_L$ ) qu'il faut considérer. Il est égal au produit du facteur de séparation en phase gazeuse par le facteur de séparation de distillation de l'ammoniac liquide ( $\alpha_V$ ). En effet ,

$$\alpha_L = \frac{(D/H)_{NH_3,l}}{(D/H)_{H_2,g}} = \frac{(D/H)_{NH_3,l}}{(D/H)_{NH_3,v}} \times \frac{(D/H)_{NH_3,v}}{(D/H)_{H_2,g}}$$

ou  $\alpha_L = \alpha_V \times \alpha_g$

A-50°C,  $\alpha_V = 1,054$ ,  $\alpha_g = 6,42$  et  $\alpha_L = 6,77$

En fait, c'est le facteur de séparation entre phases (ou global) qui compte finalement : il tient compte de la présence de vapeur d'ammoniac dans la phase gazeuse et de l'hydrogène dissous dans la phase liquide, et

$$\alpha(\text{global}) < \alpha_L$$

Quelques exemples de facteurs de séparation, d'échange chimique sont indiqués dans le tableau III. On observe que, d'une façon générale, ils sont plus élevés que dans le cas de la distillation; ils diminuent quand le numéro atomique croît et quand la température s'élève.

L'effet élémentaire est renouvelé en faisant circuler les deux phases à contre-courant; les deux méthodes (distillation et échange chimique) ont de grandes analogies et quelques différences.

Dans la distillation, il se produit un échange de molécules de même nature chimique; dans l'échange chimique, il s'agit d'un échange d'atomes entre molécules de nature chimique différente et appartenant à des phases différentes.

L'échange chimique est plus séduisant en raison de  $\alpha$



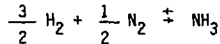
TABLEAU III FACTEURS DE SÉPARATION  
D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

RÉACTIONS	t°C	$\alpha^*$
$\text{HDS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{HDO}(\text{l})$	30	2,25
	130	1,65
$\text{HD}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{NH}_2\text{D}(\text{l})$	-50	6,77
	25	3,69
$^{15}\text{NO}(\text{g}) + \text{H}^{14}\text{NO}_3(\text{sol.}) \rightleftharpoons ^{14}\text{NO}(\text{g}) + \text{H}^{15}\text{NO}_3(\text{sol.})$	25	1,055
$^{34}\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(\text{sol.}) \rightleftharpoons ^{32}\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}^{34}\text{SO}_3^-(\text{sol.})$	25	1,019

\* DANS CES EXEMPLES, L'ISOTOPE LE PLUS LOURD  
EST PLUS ABONDANT DANS LA PHASE LIQUIDE

plus élevés (rappelons que la puissance de séparation varie comme  $\epsilon^2$ ). Mais cet avantage est contrebalancé par les points qui suivent :

- le transfert isotopique entre phases est plus rapide dans le cas de la distillation; en échange chimique, la vitesse de réaction est souvent limitative, et parfois il faut catalyser.
- l'échange chimique peut être accompagné de réactions parasites qui rendent le système instable.
- pour assurer le double reflux, il faut une transformation chimique à chaque extrémité. Dans le cas du système  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ , on sait, en jouant sur la température et la pression, déplacer la réaction



de la gauche vers la droite, pour assurer le débit liquide descendant, ou de la droite vers la gauche, pour assurer le débit gazeux montant.

De façon générale, le double reflux est plus complexe et parfois impossible en échange chimique. Dans le cas des isotopes de l'hydrogène où les facteurs de séparation sont très élevés, on peut alors assurer les reflux sans transformation chimique en jouant sur le fait que  $\alpha$  varie avec la température. On opère avec des échanges à deux températures selon un procédé dit bitherme.

#### 8-2-2- Production d'eau lourde par le procédé $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ..

Cette technique a été développée en FRANCE; l'échange est rendu possible grâce à la présence d'un catalyseur, l'amidure de potassium, soluble dans l'ammoniac liquide. Une usine a fonctionné selon le procédé monotherme (avec reflux chimiques) à MAZINGARBE (SCC) et a assuré une production de 20 tonnes/an. L'opération consistait à enrichir en deuterium de la teneur naturelle ( $x_f \approx 130 \cdot 10^{-6}$ ) jusqu'au titre exigé pour les réacteurs à eau lourde (99,83 %). La principale partie du travail était faite par l'échange chimique (jusqu'à 1 % environ de

deutérium), la finition était assurée par distillation d'ammoniac.

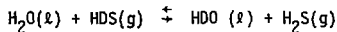
Deux usines de 60 tonnes/an sont en cours de construction et de démarrage aux INDES, selon la technique française. L'industrie allemande construit pour sa part une usine de même capacité selon le procédé bitherme.

Le procédé  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  peut être amélioré (du point de vue cinétique) en remplaçant l'ammoniac par la monométhylamine.

La principale limitation de ce procédé réside dans le fait que la source de deutérium est l'hydrogène moléculaire, dont les plus grandes productions se rencontrent dans l'industrie de la synthèse de l'ammoniac. Les unités de synthèse d'ammoniac les plus importantes ont une capacité de production de 1500 tonnes/jour permettant une production d'eau lourde de 100 tonnes/an environ, ce qui est relativement modeste en regard des besoins dans l'optique d'une filière eau lourde.

### 8-2-3- Production d'eau lourde par le procédé $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ .

Le principal procédé de production d'eau lourde est celui utilisant l'échange entre l'eau liquide et l'hydrogène sulfuré gazeux, selon la réaction,



$$\text{avec } \alpha = \frac{(D/H) \text{ H}_2\text{O}}{(D/H) \text{ H}_2\text{S}} = \begin{array}{l} 2,25 \text{ à } 30^\circ\text{C} \\ 1,65 \text{ à } 130^\circ\text{C} \end{array}$$

La mise en oeuvre se fait selon le procédé bitherme, entre  $30^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ .

Le facteur de séparation est moins favorable que pour le système  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ , les problèmes de corrosion sont difficiles à résoudre mais l'échange est très rapide et l'eau étant la matière première, la production n'est en principe pas limitée.

En 1951 et 1952, deux usines de 450 tonnes/an avaient été construites aux ETATS-UNIS; l'une d'elles, à SAVANNAH, fonctionne encore.

Les canadiens, à la suite du choix de la filière eau lourde, ont opté pour cette technique et ont actuellement une capacité nominale de 1200 tonnes/an (2x400 à PORTHANKSBURY et 400 à BRUCE), et une capacité réelle de 1000 tonnes/an.

#### 8-2-4- Production d'eau lourde par d'autres procédés d'échange

L'échange  $H_2-H_2O$  a été mis en oeuvre au CANADA pendant la guerre, puis abandonné; d'autres systèmes (eau mercaptan, eau-acétylène, eau-méthylacétylène,...) ont été étudiés sans succès.

#### 8-2-5- Production d'autres isotopes

- $^{10}B$  par échange entre  $BF_3$  (gaz) et le complexe  $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$  ou  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (liquide)
- $^{15}N$  par échange entre  $NH_3$  (gaz) et  $NH_4NO_3$  (solution) et entre  $NO$  (gaz) et  $HNO_3$  (solution)
- $^{14}S$  par échange entre  $SO_2$ (gaz) et  $NaHSO_3$  (solution)
- $^{13}C$  par échange entre  $HCN$  (gaz) et  $NaCN$  (solution) et entre  $CO_2$  (gaz) et un carbamate (solution)

#### 8-2-6- Systèmes liquides-liquides et liquides-solides

Les systèmes liquides-liquides sont similaires aux systèmes gaz-liquide; ils ont été étudiés dans le cas de l'uranium et du lithium (6 et 7).

Les systèmes liquides-solides sont mis en oeuvre selon le principe de la chromatographie; une production de  $B^{10}$  a été assurée en FRANCE par cette méthode.

### 8-3- L'ultracentrifugation

Un champ gravitationnel entraîne un fractionnement dans un mélange gazeux composé de molécules de masses différentes. Le champ de gravitation terrestre appliqué à un mélange isotopique ne provoque qu'une séparation insignifiante. Par contre un effet important peut être obtenu par centrifugation. Cette technique, proposée dès 1919, puis étudiée expérimentalement, sans succès dans un premier temps, a finalement été appliquée à la séparation des isotopes de l'uranium, à la suite notamment des travaux de GROTH (1960). En raison des vitesses de rotation très élevées mises en jeu, le terme "ultracentrifugation" a été adopté.

Un effort important de recherche et développement est fourni actuellement par "la Troïka" qui comprend les sociétés CENTEC (à vocation technique) et URENCO (à vocation commerciale), créées à la suite d'un accord entre l'ALLEMAGNE FEDERALE, le ROYAUME UNI et la HOLLANDE. Parallèlement un travail similaire (longtemps tenu secret) est fait aux ETATS-UNIS. Récemment la décision a été prise de construire une usine de  $8,8 \cdot 10^6$  UTS/an (quatre unités de  $2,2 \cdot 10^6$  UTS/an). Les français et japonais ont aussi un programme de recherche en ultracentrifugation.

#### 8-3-1- Principe

Soit un mélange gazeux binaire se comportant comme un gaz parfait et dont les deux constituants ont pour masses moléculaires  $M_1$  et  $M_2$ . Ce mélange est soumis à l'action de la force centrifuge dans un "bol" de rayon  $r$  et de vitesse angulaire  $\omega$ .

On a alors, pour l'espèce 1,

$$P_1(r) = P_1(0) \exp \frac{M_1 (\omega r)^2}{2R T} \quad (44)$$

où  $P_1(0)$  est la pression à l'axe

$P_1(r)$  est la pression à la périphérie

$R$  est la constante des gaz parfaits

$T$  est la température absolue

On a de même pour l'espèce 2 ,

$$P_2(r) = P_2(0) \exp \frac{M_2 (\omega r)^2}{2 R T} \quad (45)$$

De (44) et (45) on tire

$$\frac{\frac{P_1(r)}{P_1(0)}}{\frac{P_2(r)}{P_2(0)}} = \exp \frac{(M_1 - M_2) (\omega r)^2}{2 R T} .$$

$$\text{Or } \frac{\frac{P_1(r)}{P_2(0)}}{\frac{P_2(r)}{P_2(0)}} = \frac{\left(\frac{P_1}{P_2}\right)_r}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right)_0} = \frac{y}{1-y} = \alpha \text{ (par définition)}$$

$$\frac{\frac{P_1(r)}{P_2(0)}}{\frac{P_2(r)}{P_2(0)}} = \frac{\left(\frac{P_1}{P_2}\right)_r}{\left(\frac{P_1}{P_2}\right)_0} = \frac{x}{1-x}$$

où  $y$  est la fraction molaire de l'espèce 1 à la périphérie

$x$  est la fraction molaire de l'espèce 1 à l'axe

$$\text{d'où } \boxed{\alpha = \exp \frac{(M_1 - M_2) (\omega r)^2}{2 R T}} \quad (46)$$

Une remarque s'impose immédiatement : on voit apparaître la différence des masses, de sorte que, contrairement aux autres procédés, le facteur de séparation est aussi élevé pour les éléments lourds que pour les éléments légers. La centrifugation gazeuse est donc particulièrement adaptée à la séparation des isotopes de l'uranium. Elle est possible car il existe un composé gazeux de l'uranium, l'hexafluorure  $UF_6$ . Notons que le fluor naturel ne possède qu'un isotope ( $M = 19$ ) ce qui simplifie singulièrement la séparation isotopique de l'uranium par les procédés mettant en jeu  $UF_6$ .

Si dans l'équation (46) on pose

$$M_1 - M_2 = 3$$

$$\omega r = 400 \text{ m/s (vitesse linéaire à la périphérie que}$$

l'on sait réaliser)

$$T = 300^\circ\text{K}$$

On trouve  $\alpha = 1,11.$

C'est un facteur de séparation remarquablement élevé pour les isotopes de l'uranium. De plus, on ne se contente pas de cet effet élémentaire : au sein d'un même bol, on établit un contre-courant de sorte que l'élément physique de séparation peut fournir jusqu'à trois "étages théoriques". Le contre-courant peut être assuré de façon thermique, mécanique ou mixte. Les bols "classiques", du type de ceux réalisés par CENTEC ont une hauteur de 1 m et un rayon de 10 cm. On peut remarquer que, outre le fractionnement isotopique, le fonctionnement du bol entraîne un gradient de pression considérable, avec, par exemple,

$$\frac{P(r)}{P(0)} \cong 10^5$$

soit des pressions de  $10^{-2}$  torr à l'axe et une atmosphère à la périphérie. Une conséquence pratique est que les deux débits sortants doivent être prélevés à la périphérie (figure 12), par des écopés.

La puissance de séparation d'un bol est donnée théoriquement par :

$$\delta U = \rho D \left[ \frac{(M_1 - M_2) (\omega r)^2}{2 RT} \right]^2 \frac{\pi Z}{2} \quad (47)$$

où  $\rho$  est la masse volumique

$D$  est le coefficient de diffusion

$Z$  est la hauteur du bol

Cette puissance de séparation par élément est faible : 10 UTS/an au maximum pour un bol de CENTEC. Car si  $\alpha$  est élevé, le débit

# CENTRIFUGEUSE A CONTRE-COURANT

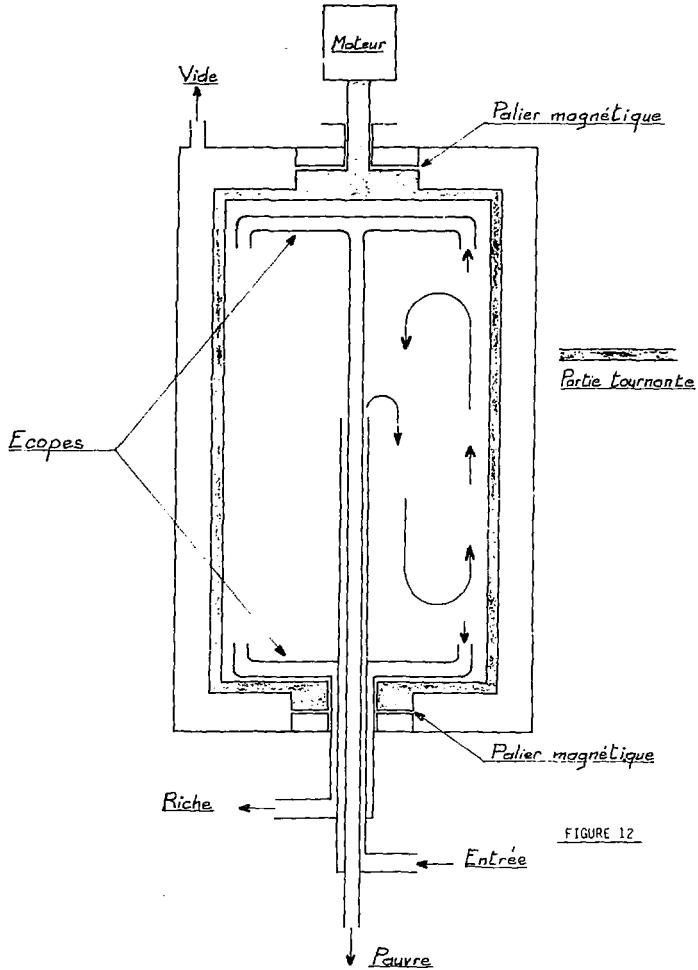


FIGURE 12

FIGURE 12



qu'accepte un bol est faible, de l'ordre de 1 cg/s. Les américains ont pour leur part mis au point des bols de plus grande taille dont la puissance de séparation peut atteindre 100 UTS/an (ce qui ne signifie pas, a priori, une supériorité économique).

La relation (47) montre que, théoriquement,  $\delta U$  varie comme la puissance 4 de  $\omega r$  (pratiquement comme la puissance 3 environ). Il en résulte une recherche constante à augmenter la vitesse linéaire à la périphérie, qui est limitée par le fluage. Divers matériaux ont été proposés pour répondre à ces exigences mécaniques : l'acier maraging, qui permet 400 m/s et qui a été adopté par CENTEC, le titane, les fibres de verre, de carbone, de bore.

Une autre difficulté d'ordre mécanique est liée à l'existence de vibrations pour certaines vitesses critiques qu'il faut passer rapidement; les bols peuvent alors fonctionner dans une zone surcritique.

Si l'on considère la puissance de séparation d'un bol (10 UTS/an par exemple) d'une part, celle d'une usine de grande capacité ( $10 \cdot 10^6$  UTS/an, taille EURODIF) on remarque que le nombre d'éléments doit être énorme :  $10^6$  dans cet exemple. Pour obtenir de l'uranium 235 à 3%, le nombre d'éléments en série est faible, quelques dizaines, mais chaque étage comprend un très grand nombre de bols en parallèle.

La durée de vie d'un bol est un paramètre important dans l'économie du procédé d'ultracentrifugation et il est très soigneusement étudié. Dans l'exemple ci-dessus, une durée de vie de 3 ans conduit au remplacement de 1000 bols par jour et à six renouvellements pendant une durée d'amortissement, de 20 ans. On estime à cinq ans la durée de vie minimum pour que le procédé soit compétitif avec la diffusion gazeuse, ce qui est acquis selon CENTEC.

Une autre caractéristique technique, favorable à l'ultracentrifugation qui est un procédé réversible, est la faible

dépense électrique : 300 kWh/UTS selon CENTEC, 100 kWh/UTS selon les américains.

En résumé, l'ultracentrifugation possède deux atouts techniques de base : un facteur de séparation élevé et une faible consommation énergétique; elle ne peut se développer qu'au prix de prouesses dans le domaine technologique.

## 9 - PROCÉDES STATISTIQUES IRREVERSIBLES

### 9-1- La diffusion gazeuse

Le passage d'un gaz à travers une paroi poreuse, ou "effusion moléculaire", a été un des premiers processus à être envisagé pour séparer les isotopes. Les premières tentatives sont dues à ASTON (1913) et la méthode a été véritablement mise au point par HERTZ, avant la guerre, avec la séparation du Néon-20 et du Néon-22. Elle a maintenant pris, improprement, le nom de "diffusion gazeuse", et on sait qu'elle est de nos jours à la base de l'industrie de l'uranium enrichi.

#### 9-1-1- Théorie élémentaire

Le libre parcours moyen moléculaire,  $\lambda$ , joue un rôle essentiel en diffusion gazeuse; il est relié aux caractéristiques moléculaires du gaz par

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N_A P} \quad (48)$$

où  $\sigma$  est le rayon moléculaire

$N_A$  est le nombre d'Avogadro

P est la pression

L'écoulement d'un gaz à travers une paroi poreuse peut être assimilé à l'écoulement à travers un long capillaire. Deux types d'écoulement sont possibles; schématiquement, si r est le rayon du capillaire :

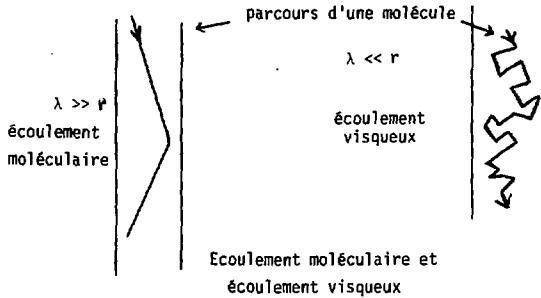


Figure 13

Le flux moléculaire est donné par (loi de KNUDSEN)

$$N_M = \frac{8r}{3 \lambda} \sqrt{\frac{1}{2 \pi R T M}} (P - P') \quad (49)$$

où  $\lambda$  est la longueur du capillaire

$P$  et  $P'$  sont les pressions amont et aval

$M$  est la masse moléculaire du gaz.

Le flux visqueux est égal à

$$N_V = \frac{r^2 (P^2 - P'^2)}{16 \mu \lambda R T} \quad (50)$$

où  $\mu$  est la viscosité.

On remarque immédiatement que la masse moléculaire apparaît seulement dans l'écoulement moléculaire qui est donc sélectif alors que l'écoulement visqueux ne l'est pas.

Le flux total peut être mis sous la forme,

$$N = \sqrt{\frac{a}{M}} (P - P') + \frac{b}{\mu} (P^2 - P'^2) \quad (51)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes.

La recherche d'une paroi poreuse, ou "barrière" efficace consiste d'abord à trouver des conditions où le deuxième terme du membre de droite de l'équation (51) est faible devant le premier.

La seule application pratique de la diffusion gazeuse est la séparation des isotopes de l'uranium, ce dernier étant sous forme  $UF_6$  gazeux. Pour rendre l'usine compacte, on cherche à augmenter la pression, ce qui a pour effet de diminuer  $\lambda$  (équation 48) et par suite on est amené à rechercher des rayons de pores de plus en plus faibles. Alors que les premières usines de diffusion gazeuse fonctionnaient sous une pression de 1/3 d'atmosphère environ, l'optimisation conduit de nos jours à une pression de 2 atmosphères (c'est la pression qui sera mise en jeu dans l'usine d'Eurodif). Pour que  $UF_6$  soit gazeux à cette pression, la température doit être de 140°C. Dans ces conditions,

$$\lambda = 130 \text{ \AA}$$

ce qui implique que  $r$  ne doit pas excéder 50 Å pour que l'écoulement moléculaire soit prépondérant.

### 9-1-2- Facteur de séparation et coefficient de séparation

Nous venons de voir qu'en écoulement moléculaire, les molécules les plus légères traversent la barrière plus rapidement que les plus lourdes; nous nous proposons d'en déduire le facteur de séparation, d'abord dans un cas limite, puis dans le cas réel, l'élément de séparation étant schématisé par

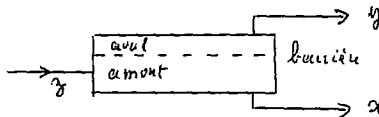


Figure 14

9-1-2-1- Cas limite

Un cas limite est simple à traiter, c'est celui où :

- a) seul l'écoulement moléculaire existe à travers la barrière,
- b) la pression aval  $P'$  est pratiquement nulle,
- c) le compartiment en amont de la barrière est considéré comme un mélangeur parfaitement agité, c'est-à-dire que la fraction molaire de l'isotope recherché est la même partout dans ce compartiment, en particulier au voisinage immédiat de la barrière, et elle est égale à la fraction molaire de sortie du débit non diffusé ( $x$ ).

Soit un mélange de deux isotopes 1 (le plus léger) et 2, et admettons que les flux moléculaires,  $N_1$  et  $N_2$  soient indépendants. Les conditions (a) et (b) appliquées à l'équation (51) conduisent à :

$$N_1 = \frac{a \cdot P_1}{\sqrt{M_1}} \quad (52)$$

$$N_2 = \frac{a \cdot P_2}{\sqrt{M_2}} \quad (53)$$

On a nécessairement

$$\frac{y}{1-y} = \frac{N_1}{N_2} \quad (54)$$

D'autre part la condition (c) implique

$$\frac{x}{1-x} = \frac{P_1}{P_2} \quad (55)$$

(52) et (53) conduisent à

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \frac{P_1}{P_2}$$

et en utilisant (54) et (55), on aboutit à

$$\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \frac{\frac{y}{1-y}}{\frac{x}{1-x}}$$

$\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$  est donc égal au facteur de séparation, appelé facteur de séparation théorique (bien que cette appellation nous paraisse impropre), et désigné par  $\alpha_0$ . Dans le cas d'UF<sub>6</sub>, nous avons donc :

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1,0043$$

et  $\epsilon_0 = 0,0043$

#### 9-1-2-2- Cas réel

Le coefficient de séparation est en réalité différent de  $\epsilon_0$  pour différentes raisons que nous allons examiner, l'une étant favorable, les autres défavorables.

##### (1) Un effet favorable : l'écoulement piston

Dans le paragraphe précédent nous avons admis que le compartiment en amont de la barrière était assimilable à un mélangeur parfaitement agité. En réalité une barrière est de forme tubulaire et l'on va admettre maintenant que l'écoulement du gaz à l'intérieur du tube (compartiment amont de barrière) est du type piston pur, et que la composition est la même dans tout plan perpendiculaire à l'axe. Les molécules les plus légères vont être extraites de façon plus méthodique, c'est pourquoi cet effet est favorable; il est tout à fait analogue à celui que l'on rencontre dans la distillation de RAYLEIGH.

Nous limiterons la démonstration au cas où  $\epsilon \ll 1$ ; les notations utilisées sont précisées sur la figure 15.

ce qui équivaut à dire que le coefficient de diffusion radial est très grand .

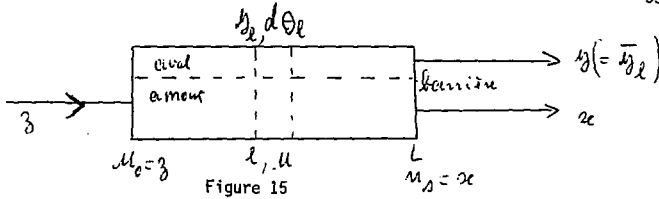


Figure 15

La fraction molaire  $u$  d' $^{235}\text{U}$ , va décroître dans la partie tubulaire amont de la barrière de  $u_0 (= z)$  à  $u_s (= x)$ ; à la cote  $l$ , la fraction diffusée est  $\theta_l$ .

Le bilan isotopique dans l'élément de volume de longueur  $dl$  s'écrit :

$$y_l \cdot d\theta_l = -d[(1-\theta_l)u]$$

ou encore 
$$y_l \cdot d\theta_l = -(1-\theta_l)du + u \cdot d\theta_l \quad (56)$$

On peut appliquer à l'élément de volume le raisonnement valable dans le cas où le compartiment amont est parfaitement agité, et mettre le fractionnement sous la forme (22) valable quand  $\epsilon \ll 1$ ,

$$y_l - u = \epsilon_0 u (1 - u)$$

ou, avec une approximation du même ordre,

$$y_l - u = \epsilon_0 x (1 - x) \quad (57)$$

(56) et (57) donnent :

$$u \cdot d\theta_l + \epsilon_0 x(1-x) \cdot d\theta_l = -(1-\theta_l)du + u \cdot d\theta_l$$

ou 
$$\frac{d\theta_l}{1-\theta_l} = -\frac{du}{\epsilon_0 x(1-x)}$$

et en intégrant pour  $\theta_l$  variant entre 0 et  $\theta$  et  $u$  variant entre  $z$  et  $x$ ,

$$\int_0^{\theta} \frac{d\theta_x}{1-\theta_x} = - \int_z^x \frac{du}{\epsilon_0 x(1-x)}$$

Nous obtenons

$$x - z = \text{Log}(1-\theta) \cdot \epsilon_0 x(1-x)$$

Or, par bilan,

$$z - x = \theta(y-x)$$

$$\text{d'où } y - x = -\frac{\text{Log}(1-\theta)}{\theta} \cdot \epsilon_0 x(1-x)$$

Comme par définition,

$$y - x \approx \epsilon x(1-x),$$

On a

$$\epsilon = \epsilon_0 \frac{\text{Log} \frac{1}{1-\theta}}{\theta} \quad (58)$$

Si  $\theta = 1/2$ , ce qui est la réalité dans les montages adoptés industriellement,

$$\epsilon = \epsilon_0 \times 2 \text{Log } 2$$

$$\approx 1,4 \epsilon_0$$

On voit que cet effet favorable est très important.

## (2) Premier effet défavorable : la couche de diffusion

L'hypothèse faite dans (1) d'une composition uniforme dans un plan perpendiculaire à l'axe n'existe pas en réalité; même en écoulement turbulent, il reste une couche limite de diffusion qui "s'épuise" en molécules légères plus rapidement que la masse. Cet effet est donc défavorable.



(3) Deuxième effet défavorable : la pression en aval de la barrière

Revenons au cas où le compartiment amont est parfaitement mélangé. L'existence d'une pression aval non nulle conduit à utiliser comme équations des flux, non plus les formes simplifiées (52) et (53) mais, si P est la pression totale amont et P' la pression totale aval :

$$N_1 = \frac{a}{\sqrt{M_1}} [Px - P'y] \quad (59)$$

$$N_2 = \frac{a}{\sqrt{M_2}} [P(1-x) - P'(1-y)] \quad (60)$$

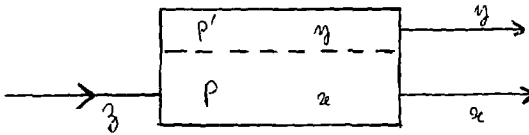


Figure 16

On a toujours nécessairement :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{y}{1-y}$$

et donc

$$\frac{N_1}{N_2} = \alpha \frac{x}{1-x} \quad (61)$$

où  $\alpha$  est le facteur de séparation réel.

D'autre part, (59) et (60) conduisent à

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \frac{Px - P'y}{P(1-x) - P'(1-y)} \quad (62)$$

D'après (61), (62) et la définition de  $\alpha_0 (= \sqrt{\frac{M_2}{M_1}})$  :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{Px - P'y}{P(1-x) - P'(1-y)} \cdot \frac{1-x}{x}$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{1 - \frac{P'}{P} \frac{y}{x}}{1 - \frac{P'}{P} \frac{1-y}{1-x}} \quad (63)$$

Terminons le raisonnement en nous limitant au cas où  $x$  et  $y \ll 1$  ce qui permet d'écrire

$$\frac{y}{x} \approx \alpha = 1 + \epsilon,$$

$$\frac{1-y}{1-x} = 1$$

et (63) devient,

$$\frac{1 + \epsilon}{1 + \epsilon_0} = \frac{1 - \frac{P'}{P} (1+\epsilon)}{1 - \frac{P'}{P}}$$

et en faisant l'approximation  $\epsilon \cdot \epsilon_0 = 0$ , on a

$$\boxed{\epsilon = \epsilon_0 \left(1 - \frac{P'}{P}\right)} \quad (64)$$

Pratiquement dans une usine du type Eurodif la pression aval est  $1/6$  de la pression amont et la pénalisation de  $\epsilon$  due à la pression aval est de  $5/6$ .

#### (4) Troisième effet défavorable : les autres flux

Nous avons vu que l'écoulement visqueux, inévitable pratiquement était non séparatif; il en est de même d'un écoulement en

flux absorbé, car on travaille près du point de rosée de  $UF_6$  et il existe une importante adsorption physique.

(5) Autres effets défavorables

Toutes les imperfections de la barrière non prises en compte ci-dessus (mauvaise porosité,...) ne peuvent aller que dans le sens d'une diminution de  $\epsilon$ .

Les deux effets que nous avons examinés quantitativement corrigent  $\epsilon$  de façon à l'amener de

0,0043

à

$$0,0043 \times 2 \log 2 \times \frac{5}{6} = 0,0050$$

Pratiquement en raison des autres effets défavorables,  $\epsilon$  est voisin de 0,0040 ce qui est excellent. Il n'est jamais donné avec précision par les fabricants de barrières ou les exploitants car les performances des barrières sont tenues secrètes.

Rappelons que nous avons opté pour la convention  $\epsilon = \alpha - 1$ , avec  $\alpha$  défini par riche/pauvre. Selon l'autre convention,  $\epsilon$  est voisin de 0,0020.

9-1-3- Technologie

La fabrication des barrières a fait l'objet et continue à faire l'objet de recherches importantes car il s'agit de préparer, avec une grande fidélité, un solide doté de propriétés bien particulières.

Pratiquement une barrière est de forme tubulaire et est constituée d'un support, solide macroporeux non séparatif et très perméable, et de la couche active. Celle-ci est donc microporeuse

( $r < 100\text{\AA}$ ) avec un spectre de distribution de pores très étroit, ce qui est indispensable pour la sélectivité; d'autre part les pores sont extrêmement nombreux, quelques dizaines de milliards par  $\text{cm}^2$ , car une autre qualité demandée à une barrière est une grande porosité indispensable pour assurer des débits élevés.

La barrière doit également résister à  $\text{UF}_6$  et à HF qui se produit par hydrolyse de  $\text{UF}_6$ .

La nature exacte des barrières est tenue secrète; on sait cependant que les matériaux sont de type céramique ou métal fritté (nickel plus particulièrement).

L'étage de diffusion gazeuse comprend trois éléments :

- le compresseur qui assure la circulation du gaz  $\text{UF}_6$  et sa recompression de 1/3 d'atmosphère (débit diffusé) et 1 atmosphère (débit non diffusé) à 2 atmosphères.
- l'échangeur de chaleur qui évacue les calories fournies à la compression du gaz
- le diffuseur, qui est un ensemble d'un grand nombre de barrières.

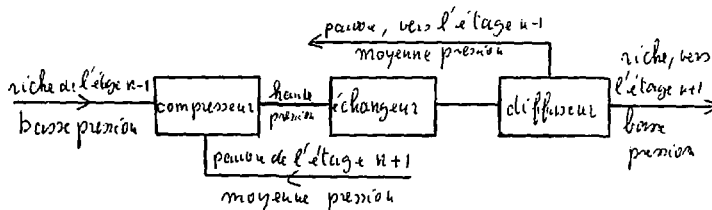


Figure 17 - Etage n

#### 9-1-4- Réalisations industrielles

Le programme américain de production d'uranium enrichi, à des fins militaires d'abord, civiles ensuite, a abouti à la

construction de trois usines, à OAK-RIDGE (Tennessee), PADUCAH (Kentucky) et PORTSMOUTH (Ohio). Ces usines assurent actuellement la majorité des besoins civils du monde occidental. Les britanniques, les russes, les français (à PIERRELATTE) et les chinois possèdent également leur usine de production d'uranium enrichi à des fins militaires. Les russes vendent également de l'uranium enrichi à des fins civiles. Le développement de l'énergie nucléaire et le choix de la filière à eau légère ont conduit à la construction dans le Tricastin, près de l'usine militaire de PIERRELATTE, de l'usine d'EURODIF, groupements auxquels sont associés la FRANCE, l'ITALIE, l'ESPAGNE, la BELGIQUE et l'IRAN (ceci sera traité plus en détail au paragraphe 11). La puissance de séparation de cette usine est de 10,7 M UTS/an. Elle comprend 1280 étages, qui peuvent assurer une production à 3,15% avec un rejet à 0,25%. On a bien (voir partie théorique) :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)^{1280} \approx (1,002)^{1280} = 12,9 \approx \frac{0,0315/0,9685}{0,0025/0,9975}$$

Les étages, arrangés en cascade, sont de trois types différents :

- le plus gros, de débit total UF<sub>6</sub> 184 kg/s est l'élément de "l'usine super grosse" (USG)
- le moyen de débit 81 kg/s est l'élément de "l'usine très grosse" (UTG)
- le plus petit, de débit 29 kg/s est l'élément de "l'usine faible enrichissement grosse" (UFEG).

Schématiquement :

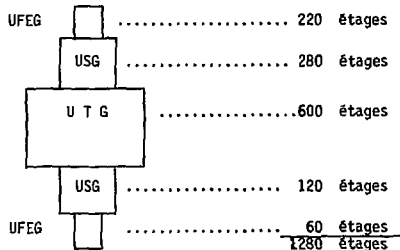


Figure 18

La puissance spécifique consommée (2450 kWh/UTS) est telle qu'il faut trois réacteurs nucléaires de 925 MWe pour alimenter l'usine. En fait, quatre réacteurs sont en cours de construction sur le site de Tricastin.

### 9-2- La diffusion de masse

En diffusion de masse, on met à profit la différence de vitesse de diffusion d'espèces isotopiques différentes à travers un gaz auxiliaire. Cette méthode a été développée en URSS et a été adaptée à la séparation, à petite échelle, des isotopes des gaz rares et du carbone.

### 9-3- La diffusion thermique

La différence thermique est une des méthodes de séparation isotopique les plus utilisées; elle a fait l'objet de nombreuses petites productions (en phase gazeuse).

Dans un mélange gazeux, liquide ou solide, un gradient de température entraîne un gradient de concentration. L'équation de base de l'effet de diffusion thermique est, pour un mélange binaire

$$x_1 x_2 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = - D_{12} \nabla x_1 + \frac{D_T}{T} \nabla T$$

où  $x_1$  et  $x_2$  sont les fractions molaires des espèces isotopique 1 et 2

$\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  sont les vitesses moyennes des espèces 1 et 2

$D_{12}$  est le coefficient de diffusion mutuelle

$D_T$  est le coefficient de diffusion thermique

$\nabla x_1$  et  $\nabla T$  sont les gradients de fraction molaire et de température

$T$  est la température absolue.

En l'absence de gradient de température, on reconnaît la première loi de FICK.

Le coefficient de diffusion thermique dépend de la composition par ,

$$D_T = \alpha x_1 x_2 D_{12}$$

où  $\alpha$ , la constante de diffusion thermique, est indépendante de la composition.

Là encore, l'effet élémentaire de séparation est faible; pour le renouveler on utilise une colonne dans laquelle le mélange gazeux (ou liquide) est maintenu dans l'espace annulaire compris entre deux cylindres concentriques; la paroi intérieure est chauffée, la paroi extérieure refroidie. Un effet de convection s'ajoute à l'effet de diffusion thermique : les molécules légères sont entraînées vers la paroi chaude par effet de diffusion thermique, et vers le haut par effet de convection.

Les colonnes sont de deux types :

- à fil chaud; le cylindre intérieur est un fil et la colonne a un diamètre voisin de 1 cm.
- à tubes concentriques; les deux cylindres sont très rapprochés ( $\sim 1$  mm) et le diamètre peut être quelconque.

La capacité de production pour les systèmes gazeux est faible, mais c'est une méthode qui permet d'obtenir des produits de haute pureté isotopique et qui est simple à mettre en oeuvre.

Elle a été appliquée à la séparation des gaz rares, de l'oxygène ( $O_2$ ), de l'azote ( $N_2$ ), du carbone ( $CH_4$ ).

En phase liquide, une production a été tentée pendant la guerre aux USA pour la production d'uranium enrichi, l'uranium étant sous forme  $UF_6$ . Une usine, qui était destinée à effectuer un

préenrichissement avant finition par les calutrons, a été construite mais n'a pas fonctionné correctement.

#### 9-4- La tuyère supersonique

Si un jet gazeux supersonique est dévié de  $180^\circ$  et est ensuite séparé par une lame ("écorceuse"), la partie extérieure est enrichie en molécules les plus lourdes. C'est le procédé du professeur BECKER (RFA) et appliqué à la production d'uranium enrichi (l'uranium étant sous forme  $UF_6$ ). Ce procédé en est au stade pilote en ALLEMAGNE. Le facteur de séparation est élevé ( $\sim 1,01$ ), mais les éléments sont petits et doivent être en nombre considérable; la consommation électrique est supérieure à celle de la diffusion gazeuse, ce qui est une sévère limitation de la méthode.

Les sud-africains ont annoncé il y a quelques années la mise au point d'un procédé original; on sait de par leurs déclarations de 1975 qu'il s'agit d'un procédé aérodynamique assez voisin du procédé allemand, qui en est au stade pilote et prêt à l'industrialisation.

#### 9-5- La distillation moléculaire

En distillation moléculaire, on met à profit la différence de vitesse d'évaporation qui se manifeste sous faible pression, de l'ordre de  $10^{-3}$  torr (où le libre parcours moyen moléculaire devient grand par rapport aux dimensions de l'appareillage). Cette technique a été appliquée à l'échelle du laboratoire à la séparation des isotopes du lithium et du mercure.

#### 9-6- L'électrolyse

La seule application importante est la production d'eau lourde. Le fractionnement isotopique qui se manifeste lors de l'électrolyse de l'eau est très important =  $\alpha \approx 5-10$  selon les conditions



opérateurs (l'hydrogène qui se dégage est appauvri en deutérium). L'effet élémentaire peut être renouvelé en disposant des bacs en série. Une usine fonctionne en Norvège, à RJUKAN, selon ce procédé. Sa capacité de production est d'environ 20 tonnes/an.

#### 9-7- Electromigration

En électromigration, on utilise la différence de mobilité des ions de masses différentes lors de l'électrolyse. Un effet intéressant est obtenu en milieu sel fondu; il a été appliqué à petite échelle à la séparation des isotopes du lithium, du potassium, du calcium.

#### 9-8- Divers

De nombreux processus d'équilibre ou cinétiques ont été proposés pour la séparation isotopique. Mentionnons une tentative, jusqu'au stade pilote, de mise en oeuvre du fractionnement dans les milieux biologiques (isotopes du carbone). Dans le domaine de l'uranium, des procédés aérodynamiques (autres que les procédés allemands et sud-africains) sont en cours d'étude; de même la méthode du "plasma tournant" (centrifugation appliquée à un plasma) fait l'objet de nombreuses publications.

#### 10 - RECAPITULATIF

La production de pratiquement n'importe quel isotope, en faible quantité ( $\sim 100$  g au maximum) peut être assurée par voie électromagnétique, grâce essentiellement aux "calutrons".

Pour des productions un peu plus importantes que l'on rencontre notamment avec les éléments légers (D,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ...) et avec les gaz rares, ce sont essentiellement la distillation, l'échange chimique et, à un degré moindre, la diffusion thermique qui sont utilisés.

En matière de production d'eau lourde, la distillation de l'eau et l'échange hydrogène-eau sont abandonnés. L'électrolyse de l'eau assure encore une petite production. L'échange ammoniac-hydrogène, et surtout l'échange eau-hydrogène sulfuré sont les deux procédés actuels.

La première production d'uranium enrichi a été assurée par voie électromagnétique. Une tentative d'enrichissement par diffusion thermique en phase liquide a échoué. La diffusion gazeuse est la seule méthode existante. L'ultracentrifugation arrive au stade industriel qui est sur le point d'être atteint par certains procédés aérodynamiques (en ALLEMAGNE et en AFRIQUE du SUD). Diverses méthodes sont au stade de la recherche; certaines laissent espérer une percée au point de vue économique: l'excitation sélective par rayonnement laser, la résonance cyclotron des ions.

## 11 - ASPECTS ECONOMIQUES et INDUSTRIELS DE L'ENRICHISSEMENT DE L'URANIUM

### 11-1- Coût de l'unité de travail de séparation - Comparaison - diffusion gazeuse (DG) - ultracentrifugation (UC).

Nous avons vu au chapitre 5 la définition de l'unité de travail de séparation; son coût, le  $C_A$  résulte du bilan financier de l'usine. Le  $C_A$  est à l'heure actuelle imposé par les américains; il était, en fin 1976, de 61,30 \$ pour les contrats fixes, de 66,75 \$ pour les contrats à la demande, mais ces valeurs sont artificielles car elles ne contiennent aucune contribution de l'amortissement des investissements, les usines ayant été construites à des fins militaires il y a plus de vingt ans.

Nous présentons ici une comparaison des  $C_A$  de la DG et de l'UC, les valeurs numériques étant grossièrement estimées pour des conditions 1976 et données à titre d'exemple.

Le  $C_{\Delta}$  (F/UTS) peut se décomposer de la façon suivante:

$$C_{\Delta} = p \frac{W}{\Delta U} + (\tau + e) \frac{I}{\Delta U} + \text{Divers} \quad (65)$$

où

$p$  est le coût du kWh, pris à 0,07 F

$\frac{W}{\Delta U}$  est l'énergie spécifique en kWh/UTS

$\tau$  est le taux d'amortissement, pris égal à  $0,1 \text{ an}^{-1}$  (20 ans à 8%)

$e$  est le taux d'entretien annuel en  $\text{an}^{-1}$

$\frac{I}{\Delta U}$  est l'investissement spécifique en F/(UTS/an)

La diffusion gazeuse est caractérisée par une dépense énergétique élevée,  $W/\Delta U$  étant égal à 2450 kWh/UTS et par un taux d'entretien annuel faible  $0,03 \text{ an}^{-1}$  l'investissement spécifique étant pris à 1200 F/(UTS/an).

L'ultracentrifugation est beaucoup moins chère en énergie,  $W/\Delta U$  étant égal à 300 kWh/UTS, a un taux d'entretien annuel plus élevé,  $0,1 \text{ an}^{-1}$  en raison du remplacement inévitable des bols; l'investissement spécifique est considéré également comme plus élevé (1600 F/(UTS/an), étant donné l'énorme quantité d'éléments de séparation. Ceci nous donne la comparaison suivante :

$$\begin{aligned}
 C_{\Delta} &= 0,07 \times 2450 + (0,10 + 0,03) 1200 + 10 && \boxed{D G} \\
 &= 172 + 156 + 10 = \boxed{338 F} \\
 &\quad \text{Energie} \quad \text{Amortissement et} \quad \text{Divers} \\
 &\quad \quad \quad \text{entretien} \\
 &= 0,07 \times 300 + (0,10 + 0,10) 1600 + 10 && \boxed{U C} \\
 &= 21 + 320 + 10 = \boxed{351 F}
 \end{aligned}$$

On arrive donc à des valeurs de  $C_{\Delta}$  à peu près égales, si l'investissement spécifique (mal connu) de l'UC n'est pas beaucoup plus élevé que celui de la DG, qui est lui connu avec une bonne précision grâce à l'usine d'EURODIF. La DG est plus chère en énergie électrique (à peu près la moitié du  $C_{\Delta}$ ), moins chère en amortissement et entretien. En ce qui concerne l'énergie, le facteur B en faveur de l'UC peut être considéré comme définitif et est un argument important avancé par les partisans de l'UC. Notons cependant que dans le cas de la DG, l'énergie électrique consommée par l'enrichissement ne représente que 4% environ de l'énergie électrique produite par les réacteurs alimentés par l'usine d'enrichissement. Globalement le gain en énergie est donc faible.

Une autre différence dans le domaine industriel concerne l'effet de taille. Il est très important dans le cas de la DG, d'où cette recherche du gigantisme et d'une association internationale. L'effet de taille n'existe pratiquement pas dans le cas de l'UC. Cette technique est donc plus facilement accessible à des pays de faible puissance; notons cependant que l'effet de taille se reporte sur les usines fabriquant les composants.

#### 11-2- Coût de l'uranium enrichi

Rappelons la relation donnant le coût du kilogramme d'uranium enrichi (paragraphe 5) :

$$C_p = \frac{F}{P} C_F + \frac{\Delta U}{P} C_{\Delta} \quad (35)$$

Pour un kilogramme d'uranium à 3%, (le rejet étant à 0,2%), F/P et  $\Delta U/P$  sont indiqués dans le tableau 1, et si l'on prend  $C_F = 200$  F/kg et  $C_{\Delta} = 338$  F/UTS, on a

$$\begin{aligned} C_p &= 5,479 \times 200 + 4,306 \times 338 \\ &= 1\ 096 + 1\ 455 = 2\ 551 \end{aligned}$$

Les parts alimentation et séparation sont du même ordre dans le coût de l'uranium enrichi à 3%\*

\* En 1978, un  $C_{\Delta}$  réaliste est autour de 500 F/UTS; il n'y a pas de prix fixe du kilogramme d'uranium naturel, qui se situe entre 300 et 400 F/kg.

### 11-3- Besoins et capacités de production en travail de séparation isotopique

Les besoins futurs en travail de séparation dépendent du développement de l'industrie nucléaire, plus précisément des prévisions sur la puissance installée en réacteurs consommant de l'uranium enrichi, et aussi de certains facteurs associés à l'utilisation du combustible. Les données exposées ici (extraites notamment d'une étude de COREDIF-Enerpresse, 16 septembre 1976 -) ne tiennent pas compte d'un éventuel recyclage du plutonium et supposent la teneur de rejet des usines d'enrichissement égale à 0,25%. La correspondance de base est: un PWR de 925 MWe demande 280.000 UTS pour la première charge, puis 94.000 UTS/an (la teneur de rejet de l'enrichissement étant prise à 0,25%). La prévision des besoins mondiaux (il faut entendre besoins du monde occidental) sont indiqués dans le tableau IV.

De quoi dispose-t-on pour répondre à ces besoins ? Pour l'instant des trois usines américaines dont la capacité totale de production est de  $17,2 \cdot 10^6$  UTS/an, et d'une production soviétique exportée, environ  $3 \cdot 10^6$  UTS/an. Nous admettons que cette cadence d'exportation sera maintenue. Les possibilités civiles des usines militaires françaises et britanniques peuvent être considérées comme négligeables. On arrive donc à une puissance de séparation de  $20 \cdot 10^6$  UTS/an; pour répondre aux besoins, supérieurs à cette valeur, qui apparaissent dans le tableau IV, diverses actions ont été lancées et seront encore lancées.

Du côté américain, une première étape est en cours de réalisation avec les programmes CIP (cascade improvement programm) et CUP (cascade uprating programm) qui auront pour effet d'améliorer les usines existantes et de porter leur capacité à  $27,7 \cdot 10^6$  UTS/an. Une usine de  $8,8 \cdot 10^6$  UTS/an utilisant la technique d'ultracentrifugation est en projet; elle sera située à PORTSMOUTH (Ohio).

En Europe, deux grands programmes sont en cours de réalisation.

TABLEAU IV

## Besoins et capacités de production

en travail de séparation isotopique (hors COREDIF et hors usine américaine)

		Année →	: 82	: 86	: 90
Besoins M. UTS/an $x_M = 0,25 \%$	:	U S A	: 13	: 26	: 38
	:	EUROPE	: 14	: 25	: 36
	:	JAPON	: 4	: 7	: 9
	:	Reste	: 3	: 6	: 9
	:	MONDE	: 34	: 64	: 92
		TOTAL	: 43,4	: 51,4	: 51,4
Capacité M. UTS/an $x_M = 0,25 \%$	:	U S A	: 27,7	: 27,7	: 27,7
	:	EURODIF	: 10,7	: 10,7	: 10,7
	:	URENCO	: 2,0	: 10,0	: 10,0
	:	U R S S	: 3,0	: 3,0	: 3,0
		Année →	: 82	: 86	: 90

Créée en 1972, la Société EURODIF a pris en 1973 la décision de construire une usine de  $9.10^6$  UTS/an selon la technique de diffusion gazeuse, la puissance de séparation devant être portée ultérieurement à  $10,7.10^6$  UTS/an. La construction est actuellement en cours sur le site du Tricastin, près de l'usine militaire de PIERRELATTE. Le début de production est prévu pour fin 78 et la pleine production pour fin 1981. Les pays participants à EURODIF sont la FRANCE, l'ITALIE, l'ESPAGNE, la BELGIQUE et l'IRAN. Ces mêmes pays ont pris également la décision de construire une deuxième usine (COREDIF), selon la même technique, et dont la capacité et le site ne sont pas encore précisés.

Par ailleurs, des contacts pris dès 1968 entre l'ALLEMAGNE Fédérale, le ROYAUME UNI et la HOLLANDE aboutissent à la création en 1971 de la "TRIOIKA" c'est-à-dire de deux sociétés, l'une à caractère technique, CENTEC, l'autre à caractère commercial, URENCO, la technique retenue étant l'ultracentrifugation. Actuellement, trois usines pilotes de 25.000 UTS/an sont en fonctionnement. Le programme prévoit une usine produisant  $2.10^6$  UTS/an en 1982 et  $10.10^6$  UTS/an en 1985.

Les productions prévues (hors nouvelle usine américaine et hors COREDIF) sont portées dans le tableau IV. On voit qu'autour de 1984 la puissance installée devient insuffisante et que de nouvelles usines (américaine, COREDIF,...) sont indispensables si le programme de construction de centrales nucléaires se développe selon les prévisions.

B I B L I O G R A P H I E

---

- [1 ] - COHEN K., - The Theory of Isotopes Separation  
MC Graw Hill (1951)
- [2 ] - PRATT, H.R.C, - Countercurrent Separation Processes  
Elsevier (1967)
- [3 ] - Le concept de travail de séparation tel qu'il est présenté ici est  
tiré de l'article de J. BLUM, Bull. d'Inf. de l'ATEN (1969), n° 76 p. 26,  
d'après le rapport américain ORO 658
- [4 ] - CHEMLA, M., PERIE, J., - La Séparation des Isotopes  
Presses Universitaires de France (1974)
- [5 ] - Génie Atomique, Tome V, chapitres 9 et 10, INSTN Saclay  
Presses Universitaires de France (1965)
- [6 ] - VASARU G., - Les Isotopes Stables  
Bibliographie CEA-BIB 136 (1970)
- [7 ] - ROTH E. - Chimie Nucléaire Appliquée  
Masson (1968)
- [8 ] - LONDON H., - Separation of Isotopes  
Newnes (1961)
- [9 ] - BENEDICT et PIGFORD - Nuclear Chemical Engineering  
MC Graw Hill (1957)
- [10 ] - JACQUES R., - Notions théoriques en séparation isotopique  
Rapport CEA-R 4663 (1975)



*Achévé d'imprimer*  
*par*  
*le CEA, Service de Documentation, Saclay*  
*Novembre 1978*

*DEPOT LEGAL*  
*4ème trimestre 1978*

*La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique  
est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2,  
91190 Gif-sur-Yvette (France)*

*Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available  
from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2,  
91190 Gif-sur-Yvette (France)*

*Edité par*  
*le Service de Documentation*  
*Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay*  
*Boîte Postale n° 2*  
*91190 - Gif-sur-YVETTE (France)*