

1230/105

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B.16

ETUDE D'UN PROCEDE DE SEPARATION  
DU PLUTONIUM  
PAR REEXTRACTION REDUCTRICE

Application au traitement des rebuts de fabrication des  
combustibles à base d'oxyde mixte (U, Pu)O<sub>2</sub>

*par*

*Thierry ARNAL - Gérard COUSINOU - Michel GANIVET*

Département de Développement des Eléments Combustibles

Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache

**Rapport CEA-R-4946**

1978

Ca

SERVICE DE DOCUMENTATION

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

Rapport CEA-R-4946

*Cote-matière de ce rapport : B.16*

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

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
COMPOSES DE PLUTONIUM	PLUTONIUM COMPOUNDS
T B P	T B P
DODECANE	DODECANE
CATIONS	CATIONS
EXTRACTION PAR SOLVANT	SOLVENT EXTRACTION
HYDRAZINE	HYDRAZINE
PHENOLS	PHENOLS
COMPOSES D'URANIUM	URANIUM COMPOUNDS
REDUCTION	REDUCTION
MELANGEURS DECANTEURS	MIXER-SETTLERS
ACIDE NITRIQUE	NITRIC ACID

Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache  
Département de Développement des Eléments Combustibles  
Service de Fabrication et d'Examens Radiométallurgiques  
Laboratoire de Purification Chimique

ETUDE D'UN PROCEDE DE SEPARATION  
DU PLUTONIUM PAR REEXTRACTION REDUCTRICE.  
Application au traitement des rebuts de fabrication  
des combustibles à base d'oxyde mixte (U, Pu)O<sub>2</sub>.

*par*

*Thierry ARNAL - Gérard COUSINOU - Michel GANIVET*

CEA - R - 4946 - ARNAL Thierry - COUSINOU Gérard - GANIVET Michel

ETUDE D'UN PROCÉDE DE SEPARATION DU PLUTONIUM PAR REEXTRACTION REDUCTRICE.  
APPLICATION AU TRAITEMENT DES REBUTS DE FABRICATION DES COMBUSTIBLES A BASE  
D'OXYDE MIXTE (U,Pu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Sommaire. - On décrit un procédé de séparation du plutonium d'un mélange d'uranium VI et de plutonium IV, contenu dans une phase organique (phosphate de tributyle dilué dans le dodécane).

Cette séparation est obtenue par réextraction du plutonium III au moyen de deux réducteurs organiques : hydrazine et para-aminophénol. Le para-aminophénol possède d'excellentes propriétés réductrices, semblables à celles du sulfamate ferreux, il présente l'avantage de ne pas polluer le plutonium réextrait.

Ce procédé trouve actuellement une application pratique dans le traitement des rebuts de fabrication des combustibles à base d'oxyde mixte (U,Pu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ; l'installation qui le met en oeuvre fait l'objet d'une description détaillée dans cette note.

Les résultats d'exploitation montrent l'efficacité remarquable du procédé : les débits-masse de plutonium et d'uranium séparés ont été portés respectivement à 185 et 330 g.h<sup>-1</sup> ; l'uranium contient moins de 0,1 ppm de plutonium à la sortie du cycle de purification.

1978

34 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA - R - 4946 - ARNAL Thierry - COUSINOU Gérard - GANIVET Michel

PLUTONIUM SEPARATION BY REDUCTION STRIPPING - APPLICATION TO PROCESSING OF MIXED  
OXIDE (U,Pu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - FUEL FABRICATION WASTES

Summary. - A procedure is described for separating plutonium from a uranium VI and plutonium IV mixture contained in an organic phase (tributyl phosphate diluted in dodecane).

This separation is obtained by stripping the plutonium III using two organic reducers : hydrazine and paraminophenol. Paraminophenol has excellent reducing qualities, similar to those of ferrous sulphamate, but has the added advantage of not contaminating stripped plutonium.

This procedure is currently used in processing production wastes from mixed oxide (U,Pu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fuels ; the installation using this procedure is described in detail in this paper.

Operating results show the remarkable efficiency of this procedure : the separated plutonium and uranium mass flows have been increased to 185 and 330 g.h<sup>-1</sup> respectively ; the uranium contains less than 0.1 ppm of plutonium on completion of the purification cycle

1978

34 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

## S O M M A I R E

	Pages
I - INTRODUCTION - GENERALITES SUR LE TRAITEMENT CHIMIQUE DES REBUTS DE FABRICATION DES COMBUSTIBLES A BASE DE PLUTONIUM .....	1
II - ETUDE THEORIQUE .....	3
II.1. Orientation de la recherche de réducteurs organiques Choix du réducteur .....	3
II.2. Caractéristiques du para-aminophénol .....	4
II.3. Résultats des essais de laboratoire .....	5
II.4. Conclusion .....	7
III - PRINCIPE DU PROCEDE - DESCRIPTION DU SCHEMA OPERATOIRE ...	8
III.1. Partition impuretés - plutonium + uranium .....	8
III.2. Réextraction de Pu IV, réduction de Pu IV .....	9
III.3. Séparation plutonium-uranium .....	10
III.4. Réextraction de l'uranium .....	11
III.5. Purification du solvant .....	11
III.6. Etapes annexes .....	11
IV - APPLICATION DU PROCEDE .....	12
IV.1. Description des batteries de mélangeurs-décanteurs .	12
IV.2. Description du réacteur .....	13
IV.3. Fonction des batteries de mélangeurs-décanteurs ....	14
IV.4. Installations annexes .....	14
IV.5. Sécurité nucléaire de l'installation .....	14
V - RESULTATS D'EXPLOITATION .....	15
V.1. Composition des réactifs .....	15
V.2. Performances de l'installation .....	15
LISTE DES FIGURES .....	17
BIBLIOGRAPHIE .....	18

## I. - INTRODUCTION

Le retraitement chimique des rebuts de fabrication des combustibles à base de plutonium s'effectue par campagnes successives portant sur des lots de nature et d'importance diverses. Il s'agit généralement d'oxyde mixte (U,Pu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> contenant jusqu'à 30 % de plutonium. La composition isotopique de l'uranium peut varier suivant les lots : uranium naturel ou appauvri pour le combustible PHENIX, uranium fortement enrichi pour le combustible FORTISSIMO, par exemple.

La séparation du plutonium contenu dans le jus de dissolution de ces rebuts peut être effectuée au moyen des résines échangeuses d'ions. Ce procédé, qui permet d'obtenir un débit-masse important de plutonium séparé, de l'ordre de 100 g.h<sup>-1</sup>, avec une grande souplesse d'utilisation, présente toutefois l'inconvénient de produire des solutions uranifères impures, contenant la totalité des impuretés et environ 10 mg.l<sup>-1</sup> de plutonium. La purification de l'uranium est, de ce fait, une étape supplémentaire et obligatoire qui peut être menée à bien de la manière suivante :

- coextraction du plutonium IV et de l'uranium VI, en solution dans l'acide nitrique 1,5 M à 4,5 M, par le phosphate de tributyle dilué dans du dodécane ; séparation des impuretés.
- réextraction sélective du plutonium par changement de valence (IV → III), au moyen d'un réducteur énergétique (sulfamate ferreux, nitrate uraneux) en solution dans l'acide nitrique 2,5 M
- réextraction de l'uranium VI par l'acide nitrique 0,01 M.

L'utilisation de ces trois cycles pour effectuer la séparation impuretés - plutonium - uranium directement à partir de jus de dissolution a été envisagée, mais les réducteurs habituellement utilisés dans

le procédé PUREX : sulfamate ferreux, nitrate uraneux, nitrate d'hydroxylamine, ne peuvent convenir pour les raisons suivantes :

- Le sulfamate ferreux est un réducteur très efficace, mais polluant; son emploi est limité à la séparation de traces de plutonium dans l'uranium.
- Le nitrate uraneux est également un réducteur efficace largement utilisé dans le retraitement des combustibles irradiés. Son utilisation, dans le cas particulier du retraitement des rebuts contenant de l'uranium fortement enrichi, nécessite que l'on dispose à priori, pour le fabriquer, d'uranium ayant exactement la même composition isotopique ce qui n'est pas toujours possible.
- Le nitrate d'hydroxylamine, également utilisé dans le retraitement des combustibles irradiés, doit être associé à un réducteur plus énergique si l'on veut séparer quantitativement le plutonium. De plus, ses conditions actuelles d'emploi :
  - réextraction du plutonium à 50°C — conduisent à compliquer la technologie de l'appareillage d'extraction.

On a donc été amené à rechercher et expérimenter de nouveaux réducteurs du plutonium et à mettre ensuite au point un schéma opératoire le plus simple possible, tout en ne perdant pas de vue les impératifs suivants : obtention d'un débit-masse élevé de plutonium séparé et parfaite décontamination de l'uranium.

Les résultats de l'étude, menée au Laboratoire de Purification Chimique du Service de Fabrication et d'Examens Radionucléaires font l'objet de la présente note.

## II. - ETUDE THEORIQUE

### II.1. - Orientation des recherches

La recherche bibliographique, [4] [5] [6] [7] [8], s'est orientée vers les réducteurs organiques qui offrent l'avantage de pouvoir être ensuite séparés du plutonium réextrait :

- a) au cours de la réoxydation simultanée du plutonium III et du réducteur en excès, lorsque les produits d'oxydation de ce réducteur sont gazeux. C'est le cas de l'hydroxylamine et de l'hydrazine;
- b) par entraînement dans les eaux-mères, au cours de la précipitation de l'oxalate de plutonium IV, si ces produits d'oxydation sont solubles dans l'acide nitrique;
- c) dans le cas où les produits d'oxydation accompagnent l'oxalate de plutonium, ils sont alors détruits au cours de la calcination à 600°C de l'oxalate pour le transformer en oxyde.

Cette recherche a permis de sélectionner, en vue d'essais de laboratoire, les quatre composés suivants :

- phénylhydrazine,
- hydroquinone,
- para-aminopuénol,
- para-phénylènediamine.

De nombreux essais de laboratoire ont ensuite été effectués sur les quatre composés sélectionnés; ils ont porté sur les points suivants:

- solubilité et stabilité du réducteur dans le milieu de réextraction, c'est-à-dire l'acide nitrique 2,5 M;
- aptitude de la solution réductrice à réextraire le plutonium du phosphate de tributyle;
- nature des produits d'oxydation;
- élimination des produits d'oxydation;
- extractibilité du réducteur par la phase organique.

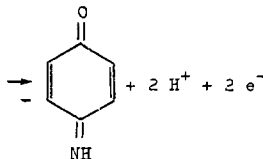


Ces essais ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser le para-aminophénol dont on rappelle ci-dessous les caractéristiques.

Caractéristiques du para-aminophénol

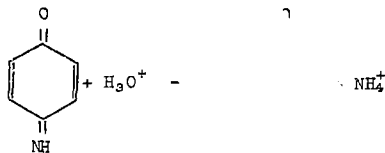
Le para-aminophénol ou aminophénol I.4, est un solide blanc, cristallin, soluble dans l'eau, très soluble dans les acides forts dilués, peu soluble dans les solvants organiques.

Le para-aminophénol est très oxydable en milieu alcalin; son oxydabilité est atténuée en milieu acide, en vertu du mécanisme d'oxydation des ions H<sup>+</sup>.



para-aminophénol                      quinonéimine

La quinonéimine est un composé instable, hydrolysé irréversiblement en milieu acide en donnant de l'aminophénol.



quinonéimine                      aminophénol

Toutefois, en milieu acide, le para-aminophénol est un réducteur efficace pour réduire les ions ferriques en ions ferreux; cette propriété montre, a priori, la possibilité d'utiliser ce composé comme réducteur du plutonium IV.

### II.3. - Résultats des essais de laboratoire

#### II.3.1. Stabilité de la solution réductrice

Une solution de para-aminophénol dans l'acide nitrique 2,5 M est relativement stable; on observe toutefois, à la température ambiante une auto-oxydation vraisemblablement provoquée par l'acide nitreux. L'ajout d'hydrazine stabilise la solution. En présence d'hydrazine, le para-aminophénol n'est oxydé en benzoquinone qu'en portant la solution à l'ébullition.

#### II.3.2. Etude électrochimique [9] [10] [11]

Le potentiel normal apparent du para-aminophénol en solution dans l'acide nitrique 2,5 M a été déterminé par chronopotentiométrie, en comparaison avec une solution de sulfamate ferreux, de potentiel connu (0,77 volts). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1, ils permettent de conclure en la similitude des propriétés réductrices des deux solutions.

#### II.3.3. Réextraction réductrice du plutonium IV

Les essais de réextraction réductrice du plutonium ont été effectués à partir d'une phase organique (phosphate de tributyle à 30 % dans le dodécane) contenant  $9,2 \text{ g.l}^{-1}$  de plutonium IV (0,038 M) et une solution réductrice ayant la composition suivante :

— acide nitrique	2,5 M
— hydrazine	0,019 M
— para-aminophénol	0,038 M ( $4,18 \text{ g.l}^{-1}$ ).

Pour simuler très approximativement une extraction à contre courant, on effectue 8 extractions successives entre volumes égaux de la phase organique et de la solution réductrice ; cette dernière est renouvelée à chaque extraction. On détermine par comptage  $\alpha$  la concentration du plutonium dans la phase organique après chaque extraction.

Les résultats sont représentés sur la figure 2, ils montrent l'efficacité du réducteur (99,99 % du plutonium réextrait).

### II.3.4 - Élimination de la benzoquinone

Après réextraction du plutonium, la solution réductrice présente une coloration violette intense provoquée vraisemblablement par la formation de complexes mal définis. La réoxydation simultanée du plutonium II, de l'hydrazine et du para-aminophénol en excès est conduite d'une manière régulière ; pour cela, la solution est ajoutée à de l'acide nitrique 7 M porté à ébullition. Le mélange prend une coloration jaune verdâtre par suite de la formation de benzoquinone et de plutonium IV ; elle reste limpide car la benzoquinone formée est soluble en milieu acide ; il est alors possible, par concentration, d'obtenir une solution à plus de  $100 \text{ g.l}^{-1}$  de plutonium.

Lorsqu'on précipite l'oxalate de plutonium IV à partir du concentrat préalablement ajusté à une acidité convenable, la benzoquinone est entraînée dans les eaux-mères, leur communiquant une coloration jaune intense. L'oxyde de plutonium  $\text{PuO}_2$  obtenu par calcination à  $600^\circ \text{C}$  de cet oxalate, préalablement rincé et séché, ne diffère pas de celui obtenu par les procédés classiques de séparation.

### II.3.5. Extractibilité de para-aminophénol

Il est intéressant de savoir si le para-aminophénol, en solution dans l'acide nitrique 2,5 M, est extractible par le mélange phosphate de tributyle-dodécane. Cette connaissance permet en effet de déterminer le schéma opératoire de la réextraction réductrice du plutonium dans un ensemble d'extraction à contre courant et étages multiples :

- a) Si le réducteur est extractible par le solvant (nitrate uranueux, par exemple), il y a appauvrissement rapide de la solution réductrice d'où la nécessité d'introduire le réducteur en différents points (schéma a, fig. 3).
- b) Si le réducteur n'est pas extractible par le solvant (sulfamate ferreux, hydroxylamine ...), la solution réductrice ne s'appauvrit qu'au fur et à mesure de la réduction du plutonium IV, elle n'est introduite qu'en un seul point (schéma b, fig. 3).

La mesure du coefficient de partage a été effectuée; on trouve:

$$\frac{[\text{aminophénol}]_{\text{org.}}}{[\text{aminophénol}]_{\text{aq.}}} < 0,05$$

Le para-aminophénol est donc inextractible par le solvant (schéma B, fig. 3).

#### II.4 - Conclusion

Les résultats des essais de laboratoire permettent d'envisager l'emploi du para-aminophénol. Il s'avère toutefois intéressant, afin d'éviter d'introduire une quantité trop importante de ce réducteur dans une installation destinée à séparer le plutonium à un débit masse élevé, d'effectuer un cycle préliminaire de séparation au moyen d'un réducteur tel que l'hydrazine ou l'hydroxylamine et d'introduire ensuite le para-aminophénol pour parachever cette séparation.

Notre choix s'est porté sur l'hydrazine, qui présente vis-à-vis de l'hydroxylamine, l'avantage d'être un produit industriel très bon marché, tout en possédant des propriétés réductrices similaires. Les essais de laboratoire ont permis la mise au point d'un schéma simple, qui consiste à réextraire le plutonium IV de la phase organique par une solution acide de formiate d'hydrazine, avec un rapport molaire réducteur plutonium supérieur à 2, puis à porter cette phase aqueuse à 70°C pendant 15 minutes. Dans ces conditions, le plutonium est réduit presque totalement.

La réactivité de l'hydrazine s'explique par le fait que :

- a) - la température est supérieure à 50°C;
- b) - la concentration en acide nitrique est peu élevée;
- c) - on opère en l'absence de phase organique, dont un des constituants, le phosphate de tributyle, complexe le plutonium IV et contrarie ainsi la réaction  $\text{Pu IV} \rightarrow \text{Pu III}$ .

Le para-aminophénol introduit ensuite complète fort bien l'action de l'hydrazine et confère au procédé une efficacité remarquable.

### III. - PRINCIPE DU PROCÉDE

Les résultats des essais de laboratoire ont conduit à la mise au point d'un procédé dont on décrit maintenant le principe.

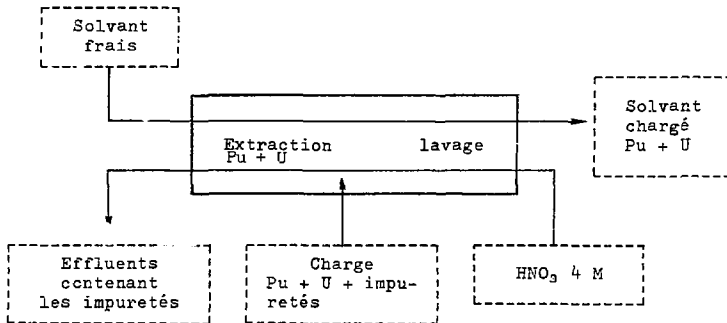
La description de l'appareillage fera l'objet du paragraphe IV.

A partir d'une solution nitrique provenant de l'attaque de rebuts ou déchets, la séparation-impuretés-plutonium-uranium est réalisée en cinq étapes :

- première étape : partition impuretés, plutonium + uranium;
- deuxième étape : réextraction du plutonium IV; réduction à l'état trivalent;
- troisième étape : séparation plutonium-uranium;
- quatrième étape : réextraction de l'uranium;
- cinquième étape : purification du solvant.

#### III.1. - Partition impuretés - plutonium + uranium

La partition impuretés - plutonium + uranium est réalisée d'une manière classique : la phase organique extrait le plutonium IV et l'uranium (VI) contenus dans la phase aqueuse dont la concentration en acide nitrique est comprise entre 2,5 et 4,5 M et y laisse la totalité des impuretés, dont l'américium.



3.1 - Partition impuretés - plutonium + uranium

### III.2. - Réextraction de Pu IV; réduction de Pu IV

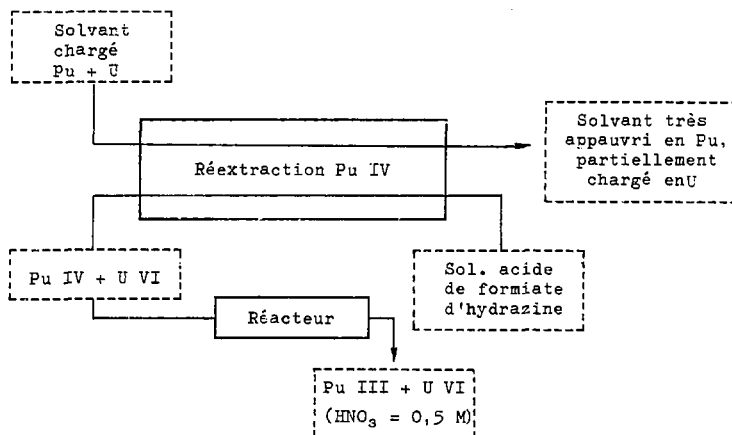
#### III.2.1. Réextraction de Pu IV

Le plutonium est réextrait presque totalement sans changement de valence par une solution acide de formiate d'hydrazine; l'hydrazine, peu réactif à la température ambiante, ne joue pour le moment aucun rôle, la réextraction du plutonium est obtenue du fait de sa complexation par les ions formiate. L'uranium VI est partiellement réextrait. On obtient donc :

- une phase organique très appauvrie en plutonium et partiellement appauvrie en uranium;
- une phase aqueuse très enrichie en plutonium et partiellement enrichie en uranium.

#### III.2.2. Réduction du plutonium IV

La phase aqueuse est portée à 70°C pendant 15 minutes puis refroidie par passage dans un réacteur à double compartiment; dans ces conditions, le plutonium est réduit à l'état trivalent par l'hydrazine.



### III.3. - Séparation plutonium-uranium

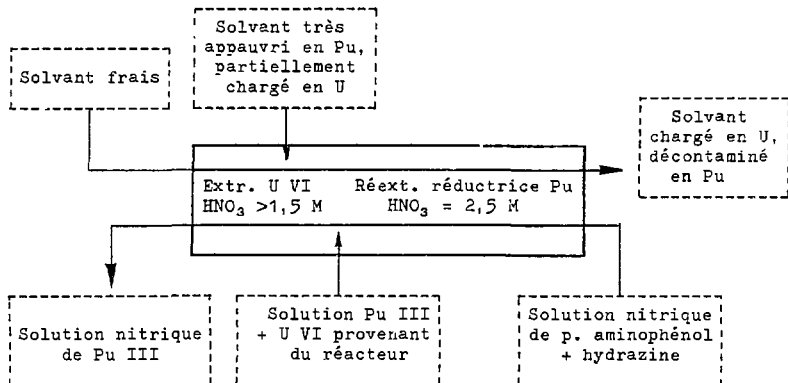
La séparation totale du plutonium et de l'uranium ne peut être obtenue que par réextraction réductrice du plutonium IV à l'aide d'un réducteur énergétique; c'est ici qu'intervient le para-aminophénol.

La phase aqueuse, issue de l'étape précédente est mélangée avec une solution de para-aminophénol dans l'acide nitrique 2,5 M, stabilisée par l'hydrazine, dans des proportions telles que la concentration en acide nitrique du mélange soit supérieure à 1,5 M.

Ce mélange réducteur circule à contre courant de la phase organique provenant de l'étape précédente.

Il y a simultanément extraction, par le solvant, de l'uranium contenu dans la phase aqueuse, parce que la concentration en  $\text{HNO}_3$  est supérieure à 1,5 M, et réextraction réductrice du plutonium IV résiduel.

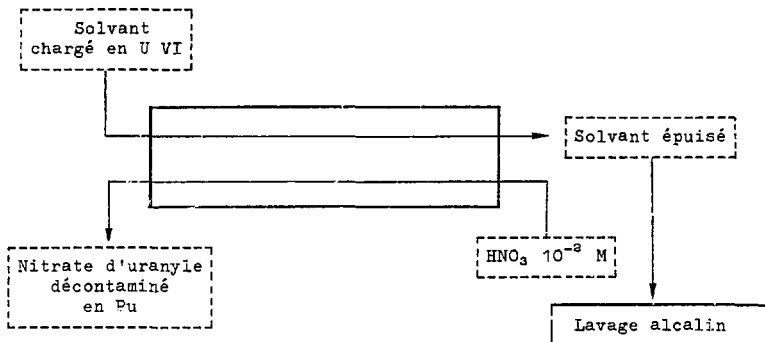
Le nombre d'étages d'extraction dans le tronçon "réextraction réductrice" est suffisamment élevé pour obtenir une décontamination très poussée de l'uranium.



3.3 - Séparation uranium-plutonium, décontamination de l'uranium

### III.4.- Réextraction de l'uranium

L'uranium VI est réextrait par une solution légèrement acide ( $\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  M).



### 3.4 - Réextraction de l'uranium

### III.5. - Purification du solvant

Le solvant est lavé par une solution alcaline (mélange d'hydroxyde et de carbonate de sodium) qui réextrait les produits de dégradation du phosphate de tributyle et du para-aminophénol; il est ensuite recyclé.

### III.6. - Etapes annexes

#### III.6.1. Réoxydation et concentration du plutonium

La phase aqueuse contenant du plutonium III est introduite dans un concentrateur dans lequel se trouve de l'acide nitrique 7 M porté à ébullition. Le plutonium III est immédiatement oxydé en Pu IV, le para-aminophénol en benzoquinone, l'hydrazine en azote et oxydes d'azote, l'acide formique en gaz carbonique et oxyde de carbone. Le concentrat, constitué par un mélange de plutonium IV et de benzoquinone en solution



dans l'acide nitrique est filtré en ligne de manière à piéger les produits de dégradation des solvants organiques utilisés et entraînés à l'état de traces dans la phase aqueuse.

### III.6.2. Elimination de la benzoquinone

Les eaux-mères, provenant de la précipitation de l'oxalate de plutonium IV à partir du concentra. préalablement ajusté à acidité convenable, contiennent la totalité de la benzoquinone. Elles sont concentrées de manière à détruire les ions oxalates et le concentrat est passé sur une colonne de résine anionique. Le plutonium résiduel est fixé et séparé de la benzoquinone qui se retrouve dans l'effluent de fixation lavage; celui-ci est joint aux autres effluents actifs de l'installation. Notons que la quantité de para-aminophénol introduite, donc par conséquent de benzoquinone rejetée, est faible, inférieure à 100 grammes par kg de plutonium séparé.

## IV. - APPLICATION DU PROCEDE

L'installation mettant en application ce procédé, suivant le schéma opératoire décrit au paragraphe précédent, se compose de sept batteries de mélangeurs-décanteurs en polypropylène, disposées verticalement et placées dans une boîte à gants. Sur une des parois de celle-ci est fixé le réacteur opérant la réduction du plutonium IV (fig. 4).

### IV.1. - Description des batteries de mélangeurs-décanteurs (fig. 5)

Les batteries 1 à 6 comportent neuf mélangeurs-décanteurs disposés tête-bêche; la batterie 7 n'en comporte que quatre.

Une batterie de neuf mélangeurs-décanteurs a les dimensions suivantes :

— longueur	105 cm
— largeur	35 cm
— profondeur	5 cm

Le volume utile d'un mélangeur est d'environ 70 ml, ce qui permet un temps de contact entre les deux phases de l'ordre de 30 secondes dans les conditions opératoires habituelles; celui d'un décanteur est de 720 ml (24 cm x 10 cm x 3 cm). Ces batteries sont placées dans une enceinte étanche ayant les dimensions suivantes :

- hauteur : 2,90 m
- hauteur : 1,40 m
- profondeur : 0,65 m

#### IV.2. - Description du réacteur (fig. 6)

Le réacteur est construit entièrement en acier inoxydable, il se compose de deux compartiments, chauffage et refroidissement, placés côte à côte. Chaque compartiment est constitué d'une enveloppe dans laquelle plongent quatre tubes montés en épingle.

La phase aqueuse issue de la batterie 2 circule par gravité à l'intérieur des tubes, et alimente ensuite la batterie 3.

Le compartiment "chauffage" présente les caractéristiques suivantes :

- le volume utile est de 1,6 litre;
- le temps de séjour moyen de la phase aqueuse est de 19 minutes pour un débit d'alimentation de  $5 \text{ l.h}^{-1}$ ;
- le chauffage est assuré par un bain d'huile chauffé électriquement et thermostaté à  $70^{\circ}\text{C}$ ;
- la surface d'échange est de  $0,65 \text{ m}^2$ , elle a été calculée de manière à assurer une élévation rapide de la température de la solution dès son arrivée dans le compartiment.

Le compartiment "refroidissement" présente les caractéristiques suivantes :

- le volume utile est de 0,4 litre (temps de séjour moyen égal à 5 minutes);
- le refroidissement est assuré par circulation d'eau;
- la surface d'échange est de  $0,16 \text{ m}^2$ .

#### IV.3. - Fonction des batteries de mélangeurs-décanteurs (fig. 7)

Les batteries sont numérotées de 1 à 7 du haut vers le bas et ont les fonctions suivantes :

- batterie 1 : partition impuretés - plutonium + uranium,
- batterie 2 : réextraction du plutonium,
- batterie 3 : séparation plutonium-uranium,
- batterie 4 : décontamination de l'uranium,
- batterie 5 : décontamination de l'uranium,
- batterie 6 : réextraction de l'uranium,
- batterie 7 : purification du solvant.

La phase organique circule par gravité; la solution réductrice contenant le para-aminophénol, introduite dans la batterie 4 et 5, est reprise par "air lift" à la sortie de celles-ci et alimente la batterie 3.

#### IV.4. - Installations annexes

##### IV.4.1. Alimentation en réactifs et en solvant (fig. 8)

L'alimentation des batteries en réactifs et solvant est assurée par des roues doseuses; ces roues doseuses sont elles-mêmes alimentées à partir des stockages par des pompes à engrenage ou des "air-lift".

##### VI.4.2. Concentration des phases aqueuses

La concentration des phases aqueuses issues des batteries 3 (plutonium) et 6 (uranium) s'effectue dans des appareils en verre industriel, chauffés électriquement par des tubes radiants et alimentés soit gravitairement, soit par pompe à engrenage. Le débit maximum d'un appareil est de  $40 \text{ l h}^{-1}$ .

#### IV.5. - Sûreté nucléaire de l'installation

Les batteries de mélangeurs-décanteurs, le réacteur et les concentrateurs sont en géométrie "sûre" quelle que soit la masse ou la concentration de matière fissile.

## V. - RESULTATS D'EXPLOITATION

La première campagne de retraitement, de rebuts et déchets, portant sur 250 kg de matières nucléaires contenues soit environ 50 kg de plutonium à séparer et purifier, s'est déroulée dans des conditions satisfaisantes. Les conditions opératoires et résultats d'exploitation sont indiqués sur les figures 9 et 10; ils sont complétés par les précisions suivantes :

### V.1. - Composition des réactifs

- a) - Lavage            introduit à la batterie 1  
                          acide nitrique 4 M.
- b) - Solution réductrice : introduite à la batterie 2  
                          acide nitrique 0,5 M  
                          acide formique 1 M  
                          hydrazine        0,3 M
- c) - Solution réductrice : introduite aux batteries 4 et 5  
                          acide nitrique    2,5 M  
                          para-aminophénol  $4,5 \cdot 10^{-3}$  M ( $0,5 \text{ g l}^{-1}$ )  
                          hydrazine        0,1 M
- d) - Réextraction de l'uranium : introduit à la batterie 6  
                           $\text{ENO}_3 \cdot 10^{-2}$  M
- e) - Solvant  
                          phosphate de tributyle : 30 %  
                          dodécane                : 70 %

### V.2. - Performances de l'installation

#### V.2.1. Capacité de l'installation

Le débit masse de plutonium séparé a été porté progressivement à 185 grammes/heure; celui de l'uranium correspond alors à 580 grammes/heure. Il est possible d'envisager, dans le cas d'un enrichissement comparable en plutonium, un débit global de 1 kg/heure.

V.2.2. Séparation plutonium-uranium

La séparation plutonium-uranium est excellente; en effet on note que la concentration en plutonium dans la phase organique contenant l'uranium et déterminée par spectrométrie  $\alpha$ , est égale à :

- 150 000 microgrammes/litre à la sortie de la batterie 3.
- 10 microgrammes/litre à la sortie de la batterie 4.
- 1,5 microgramme /litre à la sortie de la batterie 5.

L'uranium séparé présente une contamination résiduelle en plutonium égale à 0,035 ppm, bien inférieure à la norme de 0,1 ppm requise pour une manipulation hors du confinement d'une boîte à gants.

Manuscrit reçu le 6 septembre 1978

LISTE DES FIGURES

- 1 - Comparaison des courbes chronopotentiométriques du para-aminophénol et du sulfamate ferreux.
- 2 - Réextraction réductrice du plutonium IV par le para-aminophénol - Résultats d'essais de laboratoire.
- 3 - Réextraction réductrice du plutonium IV - Schéma opératoire :
  - a) Réducteur extractible par le solvant
  - b) Réducteur non extractible par le solvant.
- 4 - Photos de l'ensemble MD 2.
- 5 - Photo d'une batterie de mélangeurs-décanteurs.
- 6 - Schéma du réacteur.
- 7 - Schéma de fonctionnement de l'ensemble.
- 8 - Photo de l'ensemble d'alimentation en réactifs.
- 9 - Résultats d'exploitation.
- 10 - Résultats d'exploitation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. MIQUEL - Utilisation de l'extraction par solvant pour le traitement des combustibles des réacteurs électronucléaires - Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du CEA n°184 septembre 1973, p. 57 à 58.
- [2] J.M. CLEVELAND - The Chemistry of plutonium - PARIS GORDON and BREACH.
- [3] A. CHESNE - L'oxydo-réduction du plutonium dans le traitement des combustibles irradiés - Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du CEA - 127 - juin 1968, p. 27 à 33.
- [4] P. PASCAL - Nouveau traité de chimie générale, Vol. XV - PARIS MASSON, 1962.
- [5] V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN - Traité de Chimie Organique, Vol. VI - PARIS - MASSON.
- [6] V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN - Traité de Chimie Organique, Vol. XII - PARIS - MASSON.
- [7] I.L. FINAR - Organic chemistry, the fundamental principles, Vol. I - LONDON - LONGMANS.
- [8] V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN - Traité de Chimie Organique, Vol. XV - PARIS - MASSON.
- [9] R. GLICKSMAN - Investigation of the electrochemical characteristics of organic compounds - Journal of Electrochemical Society Octobre 1961, p. 922.
- [10] G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON - Les réactions électrochimiques - PARIS - MASSON - 1959.
- [11] J. BESSON et J. GUITTON - Manipulation d'électrochimie, PARIS - BESSON.

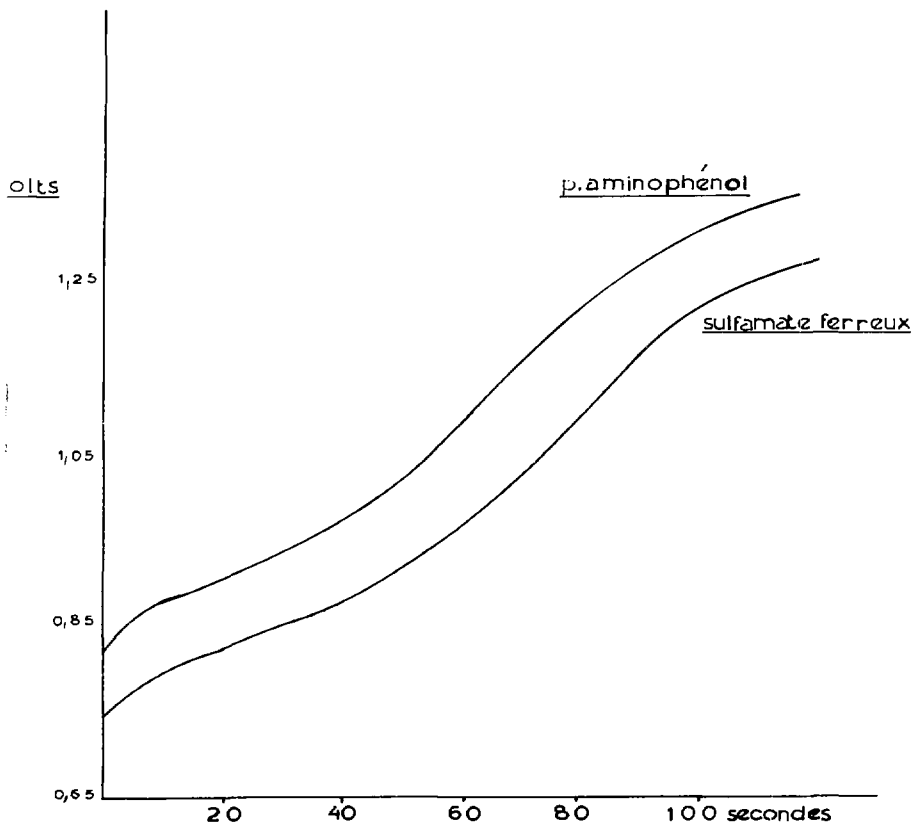


Figure 1 : Comparaison des courbes potentiel - temps du para-aminophénol et du sulfamate ferreux en solution  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{HNO}_3$  2,5 M.  
(électrode de platine;  $i = 6 \cdot 10^{-6}$  A).



pourcent  
Pu résiduel  
dans le solvant

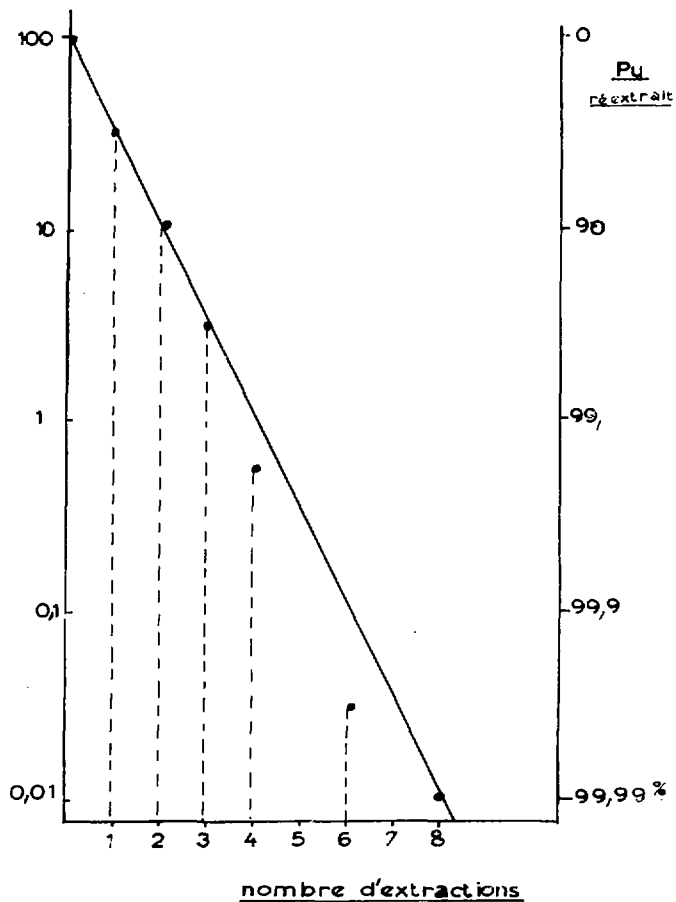


Figure 2 : Réextraction réductrice du plutonium IV par le para-aminophénol  
Représentation graphique des essais de laboratoire décrits page 5 (§ 2.33).

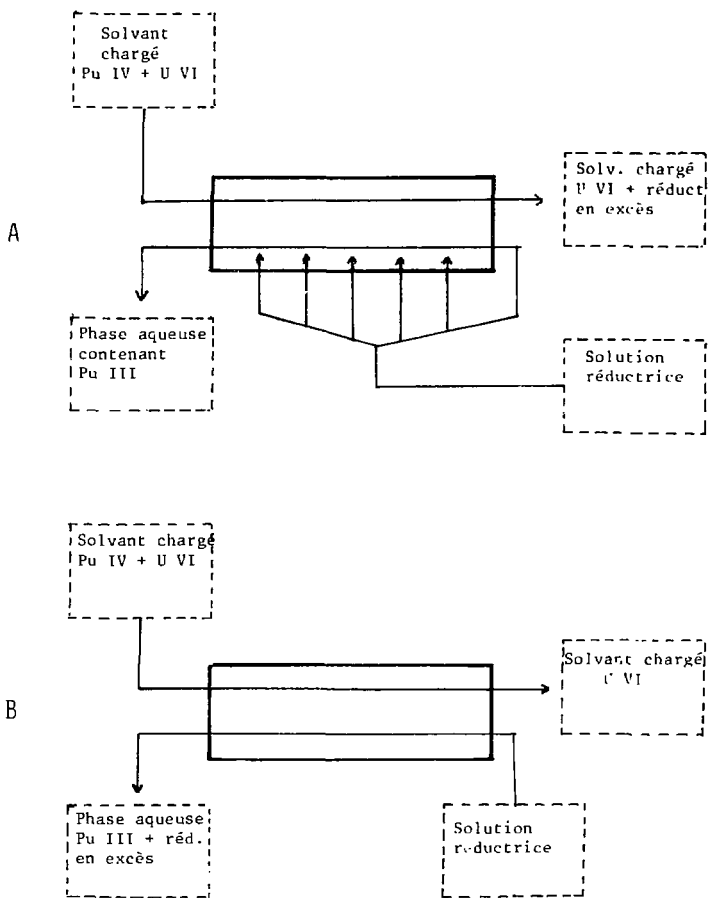


Figure 3 : Réextraction réductrice du plutonium IV

Schéma opératoire

A) - Réducteur extractible par le solvant

B) - Réducteur non extractible par le solvant

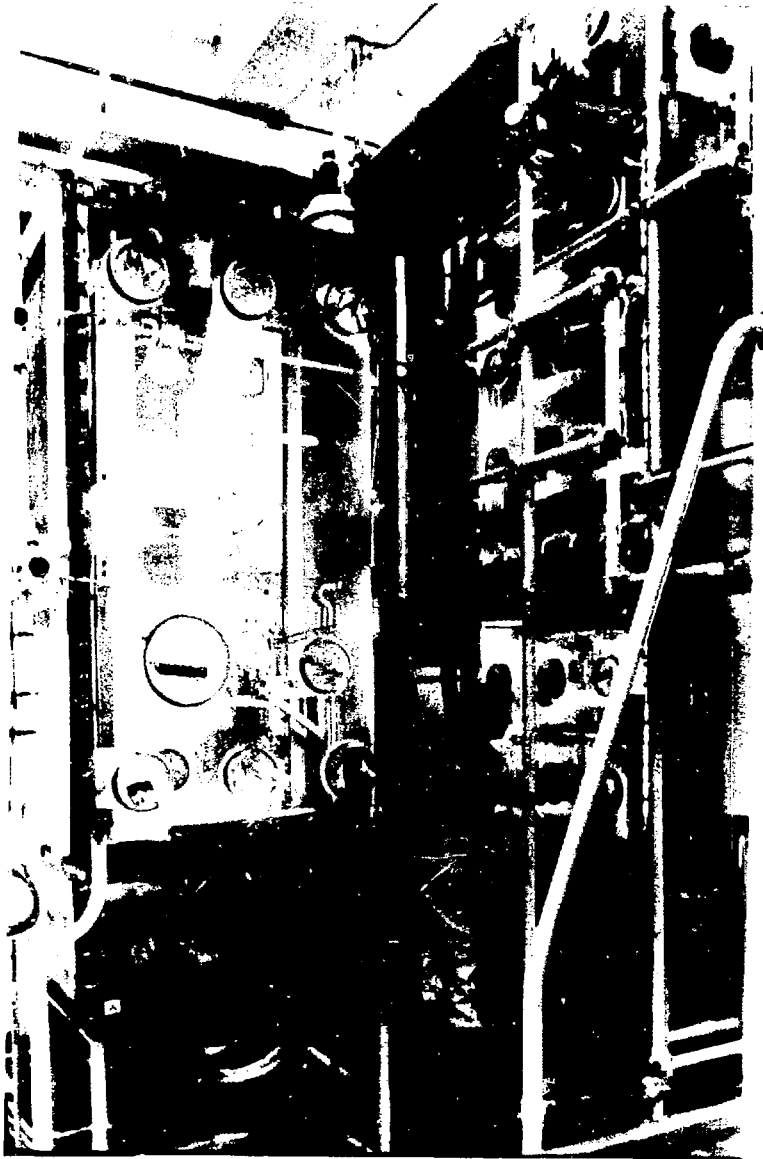


Figure 4 : Vue générale de l'installation

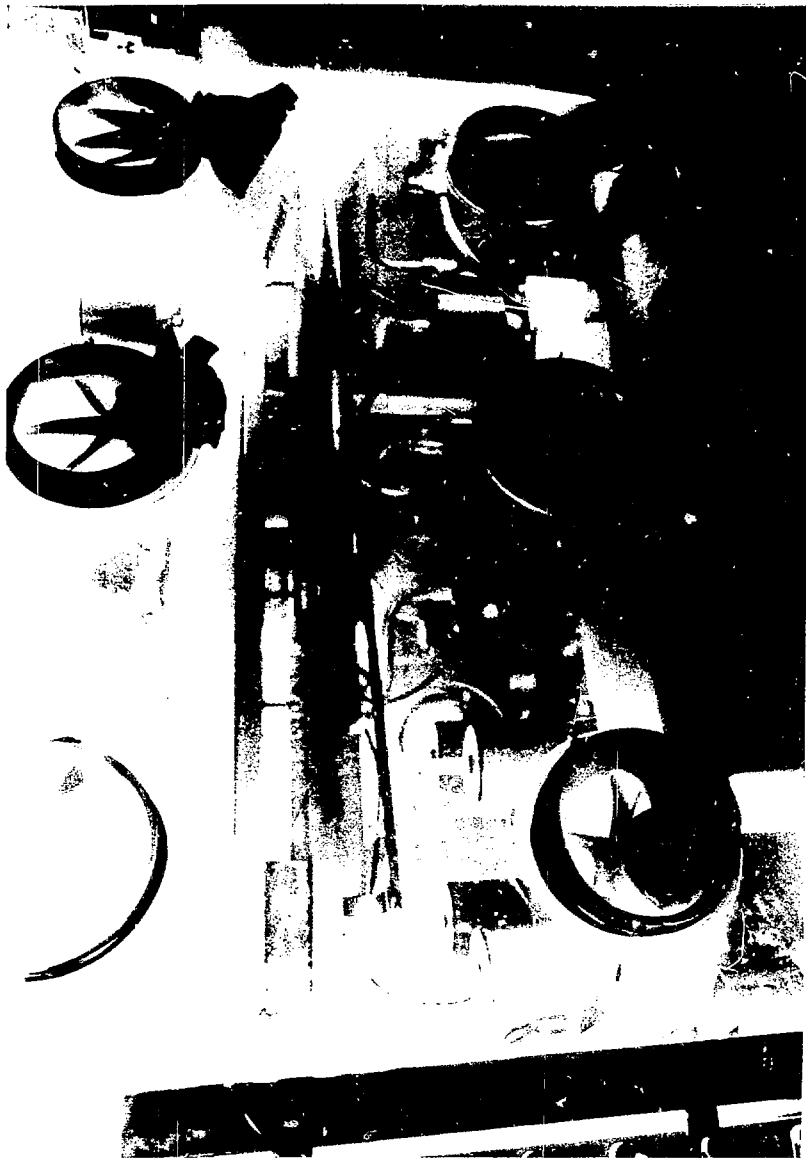
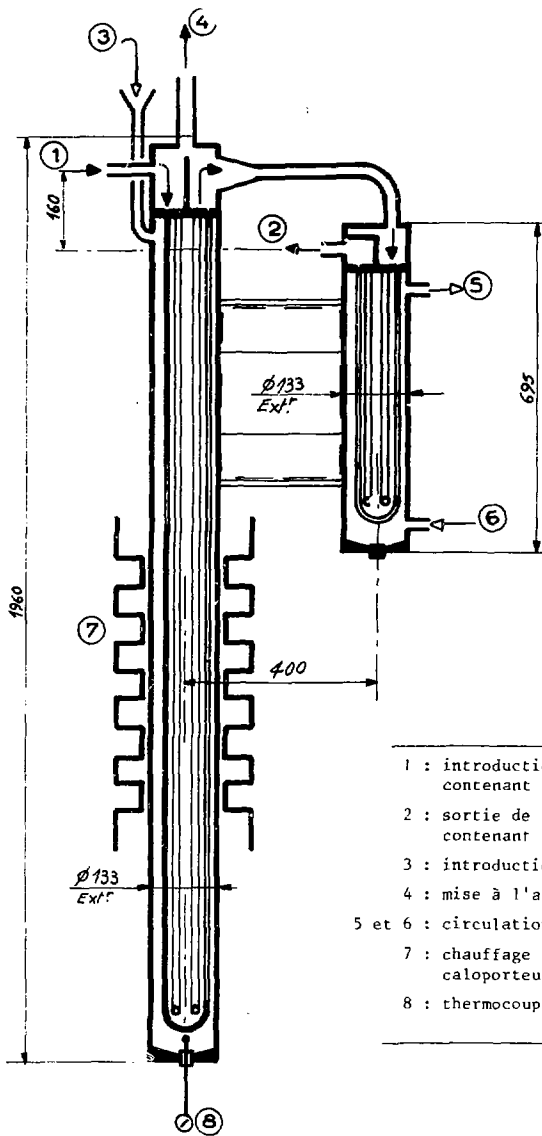


Figure 5 : Vue d'une batterie de mélangeurs-décanteurs



- 
- 1 : introduction de la phase aqueuse contenant Pu IV
  - 2 : sortie de la phase aqueuse contenant Pu III
  - 3 : introduction du fluide caloporteur
  - 4 : mise à l'air
  - 5 et 6 : circulation d'eau de réfrigération
  - 7 : chauffage électrique du fluide caloporteur
  - 8 : thermocouple
- 

Figure 6 - Schéma du réacteur

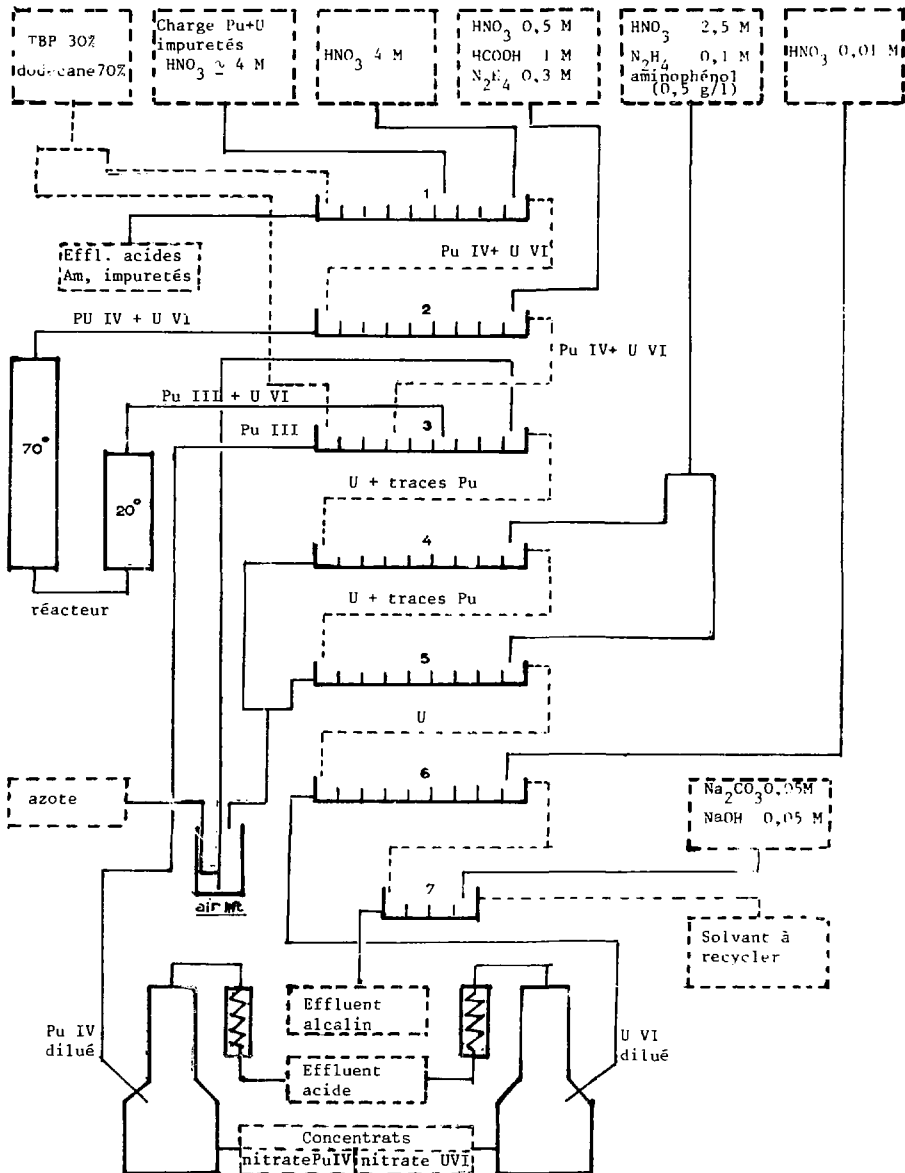


Figure 7 - Schéma de fonctionnement de la chaîne de mélangeurs-décanteurs

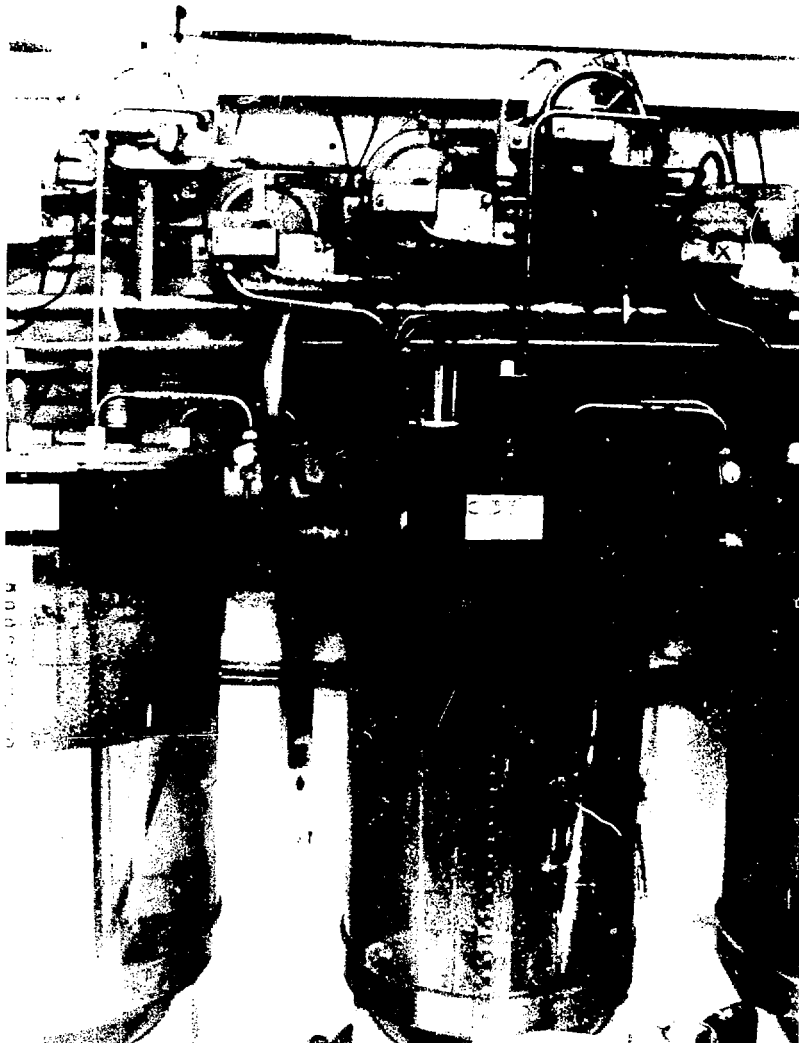


Figure 8 : Vue générale de l'alimentation en réactifs

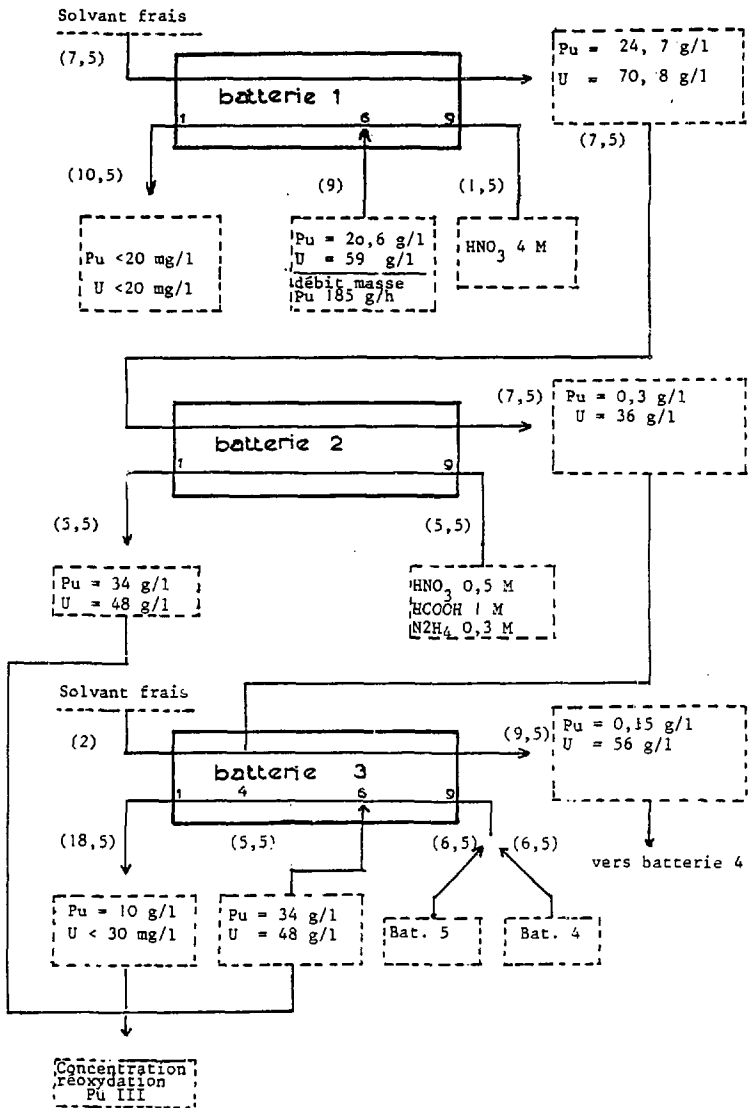


Figure 9 - Résultats d'exploitation batteries 1, 2, 3  
(les chiffres entre parenthèse indiquent le débit de la phase, en litre/heure)



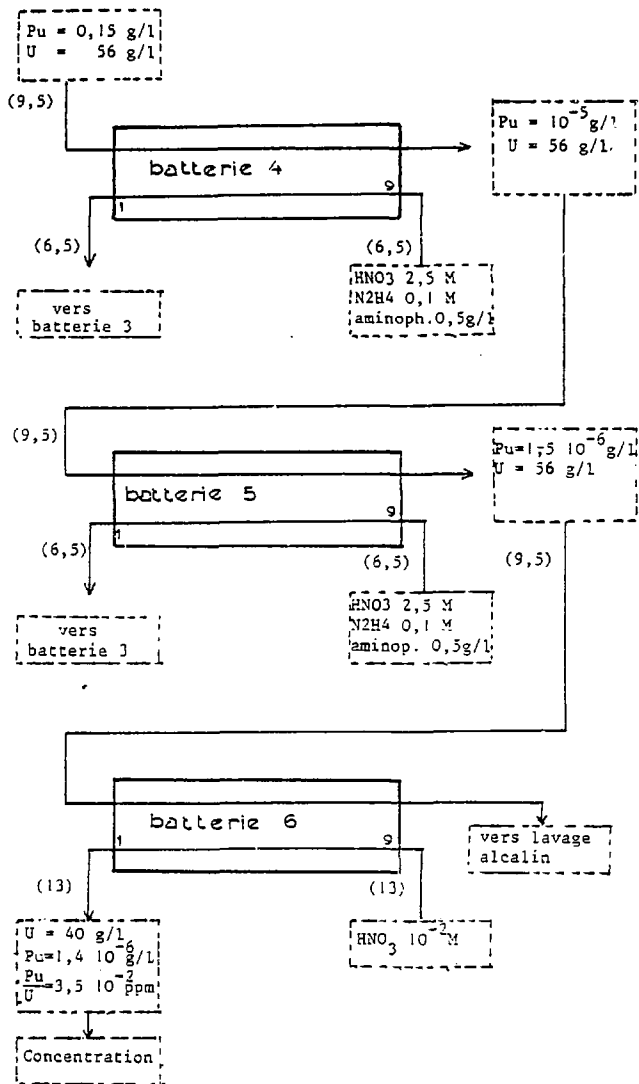


Figure 10 - Résultats d'exploitation batteries 4,5,6  
 (les résultats entre parenthèse indiquent le débit de la phase, en litre/heure)



Achévé d'imprimer

par

le C. E. A., Bureau de Documentation, Cadarache  
NOVEMBRE 1978

Dépôt Légal

4<sup>e</sup> 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)*