

FR 880 3011

CEA CEN-SACLAY
Service de Documentation
Groupe "Traductions"
91191 GIF sur YVETTE CEDEX

CEA-TR- 2242

M1

Cette traduction est fournie à titre bénévole et strictement réservée à l'usage privé du destinataire pour les besoins de sa documentation. Il ne peut la reproduire, ni la publier sans l'accord de l'auteur. La responsabilité du Commissariat à l'Energie Atomique ne saurait être engagée en cas de non respect des conditions ci-dessus définies.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS ZIRCONIUM
DANS DES SYSTÈMES D'EXTRACTION MODÈLES
TBP - DILUANTS - Zr^{+4} - HNO_3

ROGOZ F., TLALKA M.

TRADUCTION DE : 22 pages

TRADUIT DU : Polonais en juillet 1967

A PARTIR DE : Rapport INP-1226-C, pp. 1-12, 1983

Traducteur : C.N.R.S.

N° D'ENREGISTREMENT : 3.280.7

Traduit du polonais

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS ZIRCONIUM

DANS DES SYSTEMES D'EXTRACTION MODELES :

TBP - DILUANTS - Zr^{+4} - HNO_3

F. Rogoź, M. Tlałka

Rapport IFJ (INP) N° 1226/C Krakow 1983, pp. 1-12.

15 figures.

Nous avons étudié des systèmes d'extraction modèles, dans lesquels se forment des émulsions.

Dans les systèmes renfermant des mélanges de TBP, de MBP, de DBP et d'alcool n-butylique, il se forme des émulsions et des précipités très stables, qui se séparent difficilement, dans des domaines déterminés de concentration en ions zirconium.

La présence de MBP et de DBP entraîne une forte augmentation de la stabilité de l'émulsion primaire, aussi bien dans le pétrole lampant que dans CCl_4 , mais à des concentrations différentes en HNO_3 .

L'addition d'alcool n-butylique diminue légèrement la stabilité de l'émulsion primaire.

INTRODUCTION.

Dans la deuxième partie de l'étude intitulée : "Influence de la concentration en ions zirconium dans des systèmes

d'extraction modèles TBP - diluants - Zr^{+4} - HNO_3 " (Rapport N° 12150), nous avons rassemblé les résultats expérimentaux d'études sur des systèmes renfermant des mélanges de TBP et les additifs suivants : DBP, MBP ainsi que l'alcool n-butylique. Le phosphate de di-n-butyle (DBP), le phosphate de monobutyle (MBP) et l'alcool n-butylique se forment en tant que produits de décomposition lorsque l'on extrait à l'aide d'une solution de TBP dans des diluants, de l'U et du Pu du combustible nucléaire usé, mis en solution dans l'acide nitrique. Nous avons introduit des quantités déterminées des additifs en question, afin d'établir des conditions modèles tenant compte de la présence des produits de décomposition du TBP.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les systèmes d'extraction modèles que nous avons utilisés étaient constitués d'une phase organique et d'une phase aqueuse. Composition volumique des différents constituants de la phase organique : 30% vol. TBP dans le pétrole lampant ou CCl_4 , 0,4% vol. MBP dans le pétrole lampant ou CCl_4 , 1,6% vol. DBP dans le pétrole lampant ou CCl_4 ainsi que 2% vol. d'alcool n-butylique dans le pétrole lampant ou CCl_4 .

La phase aqueuse était constituée par H_2O , 0.1M et 2M HNO_3 avec des quantités variables de sel de zirconium, dont la concentration est comprise entre 10^{-5} et 1M Zr^{+4} . Les études ont été effectuées dans des conditions de rapport des phases, de vitesse d'agitation et de température, identiques à celles utilisées pour les systèmes décrits dans la première partie de l'étude (voir : rapport IFJ N° 1215/C, 1983).

Les résultats des études portant sur les systèmes dont la phase organique renferme les mélanges :

- a) TBP, MBP et DBP
- b) TBP, MBP, DBP et alcool n-butylique

c) TBP et alcool n-butylique.

sont rassemblés dans les parties suivantes :

I. Influence de la concentration en ions zirconium sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles.

II. Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire.

III. Influence de la nature du diluant sur la stabilité de l'émulsion primaire.

PARTIE I

N°1 :

Influence de la concentration en ions Zr^{+4} sur la stabilité de l'émulsion primaire dans les systèmes :

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant - Zr^{+4} - H_2O (I)

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} - H_2O (II)

TBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} - H_2O (III)

La figure 1 présente les résultats obtenus pour les systèmes ci-dessus renfermant de l'eau pure. L'augmentation de la concentration en Zr^{+4} s'accompagne de faibles variations de la durée de séparation des systèmes en question. Pour les systèmes du type III, la durée de séparation est pratiquement constante. Quant aux systèmes des types I et II, il se produit une augmentation de la stabilité de l'émulsion pour une concentration en ions Zr^{+4} comprise entre 0.01 et 0.5 M/l. L'augmentation de la stabilité de l'émulsion est due à la présence de MBP dans le système.

N°2 :

Influence de la concentration en ions Zr^{+4} sur la stabilité de l'émulsion primaire dans les systèmes :

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant - Zr^{+4} - 0.1 M HNO_3 /I/

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} -
 HNO_3 /II/

TBP + alc; n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} -
 - 0.1M HNO_3 /III/

La figure 2 présente les résultats obtenus pour les systèmes dont la composition est décrite ci-dessus, et dont la phase aqueuse renferme 0.1 M HNO_3 . Les stabilités des émulsions pour le système du type III sont les mêmes que dans le système avec l'eau. Pour les types I et II on remarque une faible augmentation de la stabilité des émulsions qui se forment. On observe un maximum pour le type I à une concentration d'environ 0.1M et pour le type II à une concentration d'environ 0.01M en ions Zr^{+4} .

N°3 :

Influence de la concentration en ions Zr^{+4} sur la stabilité de l'émulsion primaire dans les systèmes :

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /I/

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} -
 - 2M HNO_3 /II/

TBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /III/

Dans les systèmes modèles dont la phase aqueuse renferme 2M HNO_3 , il se forme des émulsions très stables - ayant une durée de séparation infiniment longue - qui apparaissent dans le domaine de concentrations en Zr^{+4} compris entre environ 10^{-3} et 0.1M, à l'exception des systèmes du type III. Dans ces systèmes, la durée de séparation des émulsions est courte (environ 100 s) et ne dépend pas de la concentration en sels de zirconium,

de la composition de la phase aqueuse (de la concentration en HNO_3) et de la nature du diluant (voir figures 4, 5 et 6).

N°4 :

Influence de la concentration en ions Zr^{+4} sur la stabilité de l'émulsion primaire dans les systèmes :

TBP + MBP + DBP - CCl_4 - Zr^{+4} - H_2O	/I/
TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - H_2O	/II/
TBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - H_2O	/III/

Dans les systèmes des types I et II, il y a formation d'émulsions épaisses, qui ne se séparent pratiquement pas, dans le domaine de concentrations en Zr^{+4} compris entre environ 0.01 et 0.5 M/l.

Pour des concentrations inférieures, on observe une séparation rapide des émulsions qui se sont formées. Pour les systèmes du type III, nous n'avons pas constaté de variations dans la stabilité de l'émulsion primaire dans le domaine tout entier de concentrations en sel de zirconium.

N°5 :

Influence de la concentration en ions Zr^{+4} sur la stabilité de l'émulsion primaire dans les systèmes :

TBP + MBP + DBP - CCl_4 - Zr^{+4} - 0.1M HNO_3	/I/
TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - - 0.1M HNO_3	/II/
TBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 0.1M HNO_3	/III/

Dans les systèmes modèles des types I et II, il se forme des émulsions très stables, se séparant difficilement, pour des concentrations en Zr^{+4} comprises entre 0.01 et 0.5 M/l. Le système

III ne présente pas de variations dans le domaine tout entier de concentrations en sel de zirconium qui a été étudié.

N°6 :

Influence de la concentration en ions Zr^{+4} sur la stabilité de l'émulsion primaire dans les systèmes :

TBP + MBP + DBP - CCl_4 - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /I/

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /II/

TBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /III/

en présence de 2M HNO_3 dans la phase aqueuse, et ceci pour les systèmes de tous les types, il se produit une séparation rapide des phases, et la durée de ségrégation des émulsions se séparant le plus difficilement ne dépasse pas environ 10 minutes. La stabilité des émulsions est maximale dans le cas des systèmes renfermant une teneur en Zr^{+4} comprise entre environ 0.1 et 1M/l.

PARTIE II

Dans la partie II de la présente étude, nous avons rassemblé les résultats des recherches relatives à l'influence de l'acide nitrique sur la stabilité de l'émulsion primaire dans divers systèmes modèles.

Nous avons comparé les résultats de systèmes ayant des concentrations différentes en HNO_3 .

N°7 :

Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant - Zr^{+4} - H_2O /I/

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant - Zr^{+4} - 0.1 M HNO_3 /II/

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /III/

La figure 7 présente les résultats pour des systèmes renfermant, dans la phase organique, un mélange TBP, MBP et DBP, ainsi que du pétrole lampant en tant que diluant. Quant à la phase aqueuse, elle contient une concentration variable en HNO_3 .

Dans les systèmes des types I et II, où la phase aqueuse était constituée successivement par de l'eau pure et 0.1M HNO_3 , les émulsions formées se séparent rapidement. Leurs stabilités sont voisines pratiquement dans tout le domaine de concentrations en ions de sel de zirconium. Par contre, dans les systèmes du type III renfermant 2 M HNO_3 , il se forme des émulsions et des précipités très stables pour les concentrations en Zr^{+4} représentées sur la figure. La présence de 2M HNO_3 contribue à la forte croissance de la stabilité des émulsions qui se forment.

N°8 :

Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4}
- H_2O /I/

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4}
- 0.1M HNO_3 /II/

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique-pétrole lampant - Zr^{+4}
- 2M HNO_3 /III/

La figure 8 présente les résultats comparatifs obtenus pour les systèmes dont la composition est présentée ci-dessus. L'addition d'alcool n-butylique n'a pas d'influence notable sur les variations de la stabilité de l'émulsion fondamentale, en comparaison des systèmes décrits au point N°7. Les émulsions

les plus stables se forment dans les systèmes du type III, pour des concentrations en Zr^{+4} comprises entre environ 0.001 et 0.1M/l. On observe de légères variations dans le sens d'une augmentation de la stabilité des émulsions dans le système du type II, aux environs d'une concentration en Zr^{+4} de 0.1M.

N°9 :

Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

- TBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} - H_2O /I/
 TBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} - 0.1M HNO_3 /II/
 TBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - Zr^{+4} - 2 M HNO_3 /III/

Dans le cas des trois systèmes ainsi définis, les émulsions formées se séparent très vite et, à l'interface phase organique - phase liquide, il se forme des pellicules de précipités en quantités très faibles.

N°10 :

Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

- TBP + MBE + DBP - CCl_4 - Zr^{+4} - H_2O /I/
 TBP + MBP + DBP - CCl_4 - Zr^{+4} - 0.1M HNO_3 /II/
 TBP + MBP + DBP - CCl_4 - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /III/

Dans les systèmes modèles où CCl_4 est utilisé comme diluant de la phase organique, l'allure des courbes définissant la stabilité de l'émulsion primaire est un peu différente de ce que l'on observe pour des systèmes semblables renfermant du pétrole lampant. Dans les systèmes des types I et II, on a constaté

nettement la formation d'émulsions et de précipités stables (que l'on n'observe pas dans les systèmes renfermant du pétrole lampant) pour des concentrations en Zr^{+4} comprises entre 0.01 et 1M/l. Par contre, en présence d'une concentration en HNO_3 de 2M (type III) et de CCl_4 , les émulsions qui se forment n'ont pas un caractère durable et se séparent très vite.

N° 11 :

Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

- TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - H_2O /I/
 TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 0.1 M HNO_3 /II/
 TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 2M HNO_3 /III/

La figure 11 présente l'allure des courbes définissant l'influence de l'eau pure, de 0.1M HNO_3 et 2M HNO_3 sur la formation d'émulsions et de précipités dans des systèmes modèles renfermant un mélange de TBP, de MBP, de DBP et d'alcool n-butylique dans CCl_4 , en fonction de la concentration en ions zirconium.

L'augmentation de la concentration en acide nitrique influe sur la diminution de la stabilité des émulsions primaires. Par ailleurs, à mesure que la concentration en Zr^{+4} augmente, la durée de séparation des différentes émulsions augmente fortement à partir d'une concentration en Zr^{+4} de 0,01 M.

La présence de n-butanol dans les systèmes influe légèrement sur la formation d'émulsions et de précipités, et ceci plutôt dans le sens de l'accroissement du degré de stabilité.

N° 12 :

Influence de la concentration en HNO_3 sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles

constitués de :

TBP + Alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - H_2O	/I/
TBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 0.1M HNO_3	/II/
TBP + alc. n-butylique - CCl_4 - Zr^{+4} - 2M HNO_3	/III/

Les résultats expérimentaux obtenus pour ces trois systèmes sont rassemblés sous forme graphique sur la figure 12. L'addition d'alcool n-butylique à une solution de TBP à 30% dans les systèmes ci-dessus, entraîne une légère diminution de la stabilité des émulsions primaires (durée de séparation de l'ordre de 50 s). Dans tout le domaine de concentrations en Zr^{+4} il se produit une séparation très rapide des émulsions et, à l'interface, il y a formation de très faibles quantités de précipités.

PARTIE III

Dans la troisième partie, nous avons comparé la vitesse de séparation de tous les systèmes, du point de vue de la nature du diluant : le pétrole lampant et le tétrachlorure de carbone. Les deux diluants sont utilisés lorsqu'il s'agit de préparer les solutions de TBP qui sont mises en oeuvre lors de la régénération du combustible nucléaire usé.

N° 13 :

Influence de la nature du diluant sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

TBP + MBP + DBP - pétrole lampant ou CCl_4 - Zr^{+4} - 1/ H_2O	
	2/0.1 M HNO_3
	3/2M HNO_3

Dans le domaine des faibles concentrations en Zr^{+4} (comprises entre environ 10^{-5} et 10^{-3} M/l), la stabilité des

émulsions qui se forment est faible, aussi bien pour les systèmes renfermant du pétrole lampant comme diluant, que pour ceux contenant CCl_4 . Les précipités qui se forment apparaissent en petites quantités, et les durées de séparation sont de l'ordre de 100 s. Les systèmes renfermant du pétrole lampant présentent, dans ce cas, des degrés de stabilité des émulsions légèrement plus élevés que les systèmes avec CCl_4 . Par contre, pour des concentrations en Zr^{+4} comprises entre 0.01 et 1M/l, la stabilité des émulsions se formant dans les systèmes avec CCl_4 augmentent très fortement, à l'exception du système TBP + additifs - 2M HNO_3 - CCl_4 , où il ne se forme pratiquement pas d'émulsions dans tout le domaine de concentrations en Zr^{+4} (voir figure 10). Ce qui est caractéristique également, c'est la formation d'émulsions et de précipités très stables, qui ne se séparent presque pas, dans un système identique à celui mentionné ci-dessus, mais renfermant du pétrole lampant. Des émulsions stables se forment à des concentrations en Zr^{+4} comprises entre 10^{-3} et 0.1M/l.

Sur la base des résultats obtenus, on peut éliminer les systèmes modèles dans lesquels il se forme de grandes quantités d'émulsions et de précipités stables.

N°14 :

Influence de la nature du diluant sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant

ou CCl_4 - Zr^{+4} - $1/\text{H}_2\text{O}$

2/ 0.1M HNO_3

3/2M HNO_3

Dans les systèmes dont la composition est indiquée ci-dessus, on observe la formation d'émulsions et de précipités très

stables, se séparant difficilement, pour des concentrations en Zr^{+4} comprises entre 10^{-3} et $0.5M/l$, dans les cas suivants :

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - pétrole lampant - $2M HNO_3$

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - $CCl_4 - H_2O$

TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique - $CCl_4 - 0.1M HNO_3$

Comme le montre la figure 14, dans les autres systèmes la stabilité des émulsions primaires augmente légèrement avec la concentration en ions zirconium, et les durées de séparation ne dépassent pas une valeur d'environ 17 minutes.

N° 15 :

Influence de la nature du diluant sur la stabilité de l'émulsion primaire dans des systèmes d'extraction modèles constitués de :

TBP + alc. n-butylique - pétrole lampant ou

$CCl_4 - Zr^{+4} - 1/H_2O$

$2/0.1M HNO_3$

$3/2M HNO_3$

La comparaison des résultats obtenus pour tous les systèmes modèles étudiés (tenant compte de l'utilisation de pétrole lampant ou de CCl_4) met en évidence l'absence d'influence de l'alcool n-butylique dans le sens d'une augmentation de la stabilité des émulsions.

Dans ces systèmes, on constate même une diminution de la stabilité des émulsions par rapport aux systèmes renfermant seulement TBP dans la phase organique (voir rapport N° 1215 c, figure 4, 5, 6).

CONCLUSIONS.

Les études qui ont été effectuées sur les systèmes décrits dans ce qui précède, ont permis de constater que :

1. Il n'y a pas formation d'émulsions primaires dans le domaine des très faibles concentrations en ions zirconium (10^{-5} à 10^{-3} M/l indépendamment de la concentration en HNO_3 et de la nature du diluant (pétrole lampant, CCl_4)

2. Dans les systèmes constitués de mélanges TBP + MBP + DBP ainsi que TBP + MBP + DBP + alc. n-butylique et renfermant :

a) pétrole lampant - 2M HNO_3

b) CCl_4 - H_2O

c) CCl_4 - 0.1M HNO_3

il y a formation d'émulsions et de précipités stables pour des concentrations en Zr^{+4} comprises entre environ 10^{-3} et environ 0.5 M/l.

3. L'addition d'alcool n-butylique entraîne une diminution très faible de la stabilité des émulsions primaires formées.

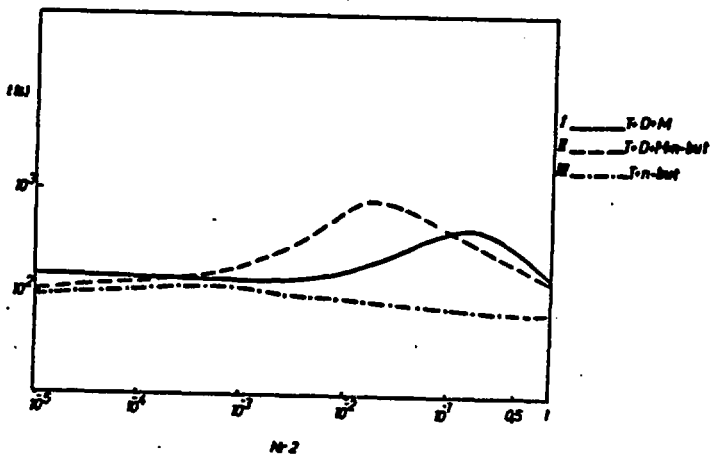
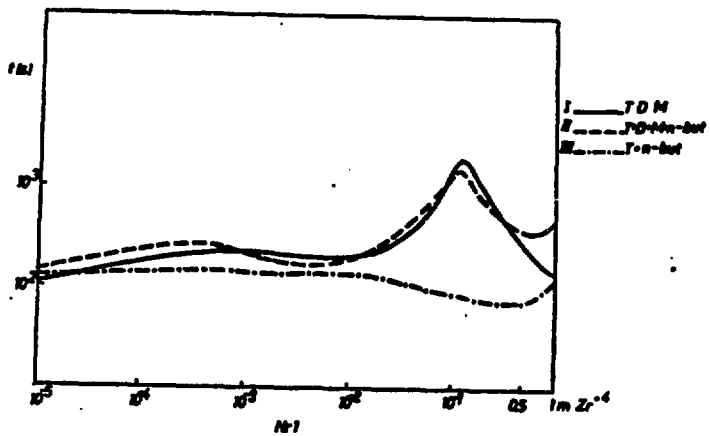
LEGENDES DES FIGURES.

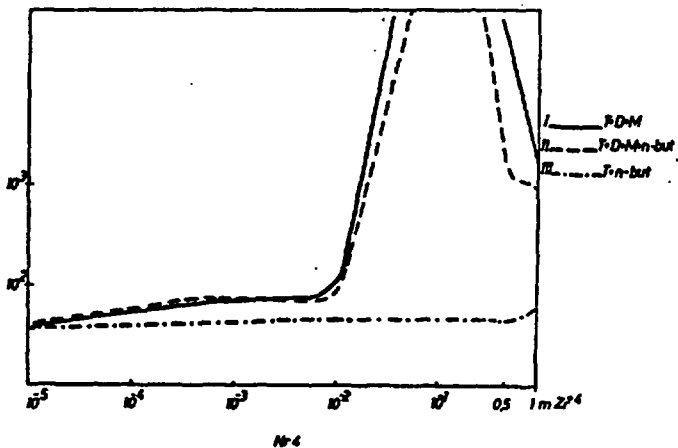
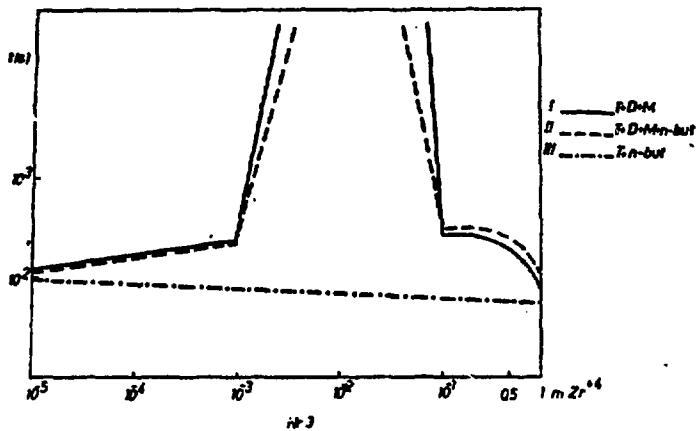
Figures 13, 14 et 15.

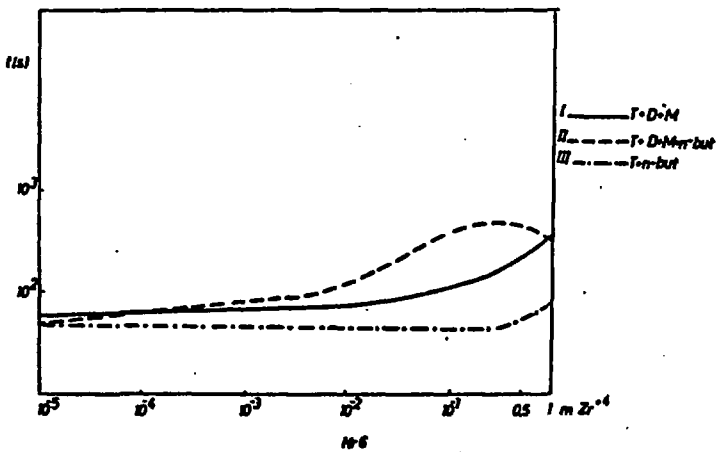
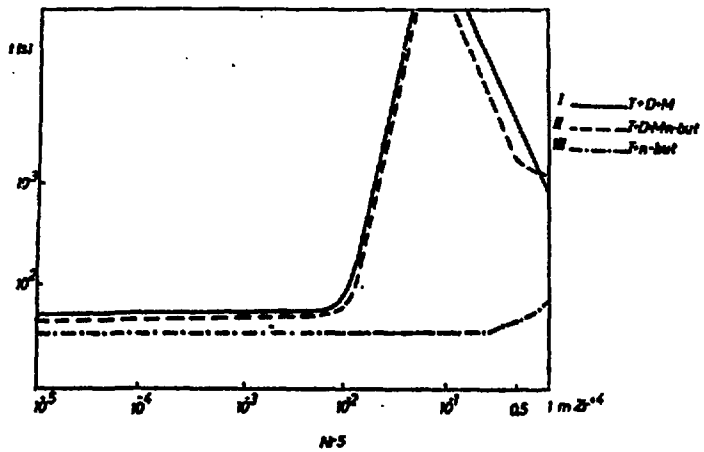
nafta = pétrole lampant.

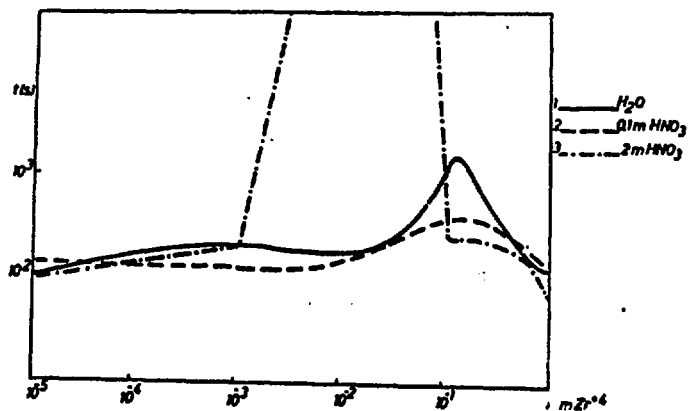
LITERATURA

1. Rogoź F., Raport IZJ Kr 1215/C, Kraków 1983, Poland

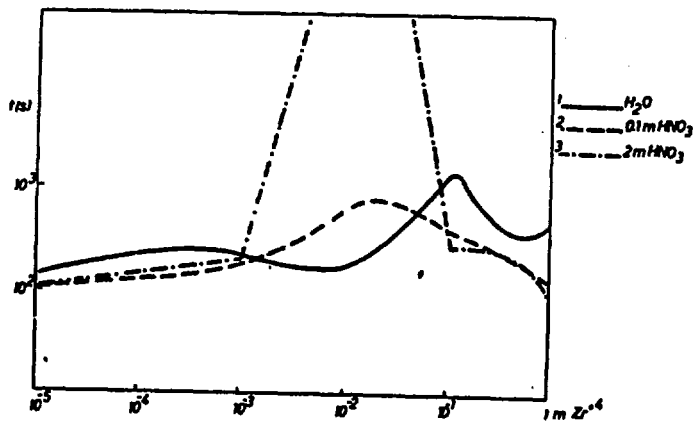








№ 7



№ 8

