

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 22153

⑤④ Procédé pour l'enrichissement et la séparation d'isotopes lourds de l'hydrogène, à partir de courants de matière les contenant, par échange d'isotopes.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 8). B 01 D 59/32, 59/24, 59/30; C 01 B 4/00.

②② Date de dépôt..... 30 décembre 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : DE, 28 janvier 1982, n° P 32 02 776.1.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 29-7-1983.

⑦① Déposant : Société dite : KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH. — DE.

⑦② Invention de : Arndt Knöchel, Ingo Eggers, Bernd Klatte et Rolf Dieter Wilken.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

" Procédé pour l'enrichissement et la séparation d'isotopes lourds de l'hydrogène, à partir de courants de matière les contenant, par échange d'isotopes ".

5 L'invention concerne un procédé pour l'enrichissement et la séparation d'isotopes lourds de l'hydrogène (Deutérium et/ou tritium) à partir de courants de matières les contenant, où chaque isotope d'hydrogène présent est échangé suivant un équilibre chimique.

10 Un procédé pour l'enrichissement d'isotopes de l'hydrogène par échange d'isotopes est décrit dans le document DE-AS 27 28 576. L'échange d'isotopes s'effectue ici entre de l'eau liquide et de l'hydrogène gazeux, en présence d'une masse de catalyseur, qui est
15 constituée par un support approprié, au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique, et un polymère hydrophobe perméable à la vapeur d'eau et à l'hydrogène gazeux. Il se passe d'abord un échange catalytique d'isotopes entre l'hydrogène gazeux et la vapeur
20 d'eau, puis dans une étape non catalytique, un échange d'isotopes entre la vapeur d'eau et l'eau liquide. Ce procédé emploie une masse de catalyseur qui contient des charges additionnelles, et qui est utilisable pour l'enrichissement en deutérium, mais aussi en tritium.

25 Un procédé de purification des solutions de tritium obtenues dans le retraitement des combustibles nucléaires irradiés, selon le procédé Purex, a été décrit

dans la demande de brevet européen n° 0023530. Ce procédé de purification est basé sur une pluralité de cycles d'extraction connectés en série comportant un solvant organique, et se caractérise en ce que pour l'extraction
5 du tritium, il est prévu plusieurs cycles intermédiaires de purification des phases aqueuses. La récupération de l'uranium et/ou du plutonium lors du retraitement des combustibles nucléaires irradiés s'effectue en plusieurs cycles d'extraction et d'extraction en retour, où l'on
10 obtient des solutions résiduelles aqueuses, contenant du tritium sous forme de HTO. Un cycle intermédiaire de purification de la phase aqueuse servant à l'extraction du tritium, met en oeuvre les actinides dans la deuxième étape d'extraction et retourne à la première étape d'ex-
15 traction. La phase aqueuse est soutirée dans la deuxième phase d'extraction et amenée à une évaporation. On prélève à ce moment, le concentré contenant le HTO et l'élimine du cycle intermédiaire. On ajoute alors au distillat une solution fraîche contenant les produits chimiques
20 nécessaires, mais ne contenant pas encore de tritium, on l'introduit dans la première étape d'extraction en retour et ferme ainsi le cycle de purification.

Le procédé d'échange d'isotopes mentionné en premier, est lié à des coûts élevés aussi bien pour son
25 contrôle, que pour les dimensions des installations nécessaires et que pour les frais de consommation d'énergie et d'appareillage, il fonctionne avec un courant d'hydrogène, et ne peut s'appliquer directement à un procédé qui devrait par exemple s'intégrer à un pro-
30 cédé comme le procédé Purex pour le retraitement des combustibles nucléaires irradiés. Le deuxième procédé mentionné pour la purification du tritium n'apporte qu'un enrichissement relativement faible en HTO et nécessite une consommation importante d'énergie pour l'éva-
35 poration de la phase aqueuse de la deuxième étape d'ex-

traction.

L'invention a pour objet de réaliser un procédé pour l'enrichissement et la séparation d'isotopes lourds de l'hydrogène (deutérium et/ou tritium) à partir de courants de matière les contenant, en particulier dans les procédés de retraitement de matières combustibles nucléaires et/ou fertiles, irradiées, qui puisse être exécuté simplement, avec mise en oeuvre d'équilibres d'échanges, avec un coût relativement faible en investissements, consommation d'énergie et main d'oeuvre.

A cet effet, l'invention propose un procédé caractérisé par des étapes de :

- a) mise en contact d'une solution acide protonique contenant le deutérium et/ou le tritium, avec une matière du groupe des polyéthers ou aminopolyéthers à chaîne droite, des polyéthers ou aminopolyéthers macro-monocycliques ou macro-polycycliques, et des mélanges de ces matières sous forme libre ou protonée, l'enrichissement en deutérium et/ou tritium s'effectuant sur le produit de la réaction du cation d'hydrogène lourd avec la matière précieuse (sel de la matière),
- b) séparation du sel de matière précieuse de la solution et
- c) libération du ou des isotopes d'hydrogène à accumuler sous forme d'oxyde de deutérium (HDO) et/ou d'oxyde de tritium (HTO) par régénération de la matière précieuse ou de son sel, et recyclage de la matière précieuse pour réutilisation.

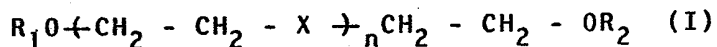
Dans le procédé de l'invention, exploitant un processus d'échanges chimiques, les isotopes lourds d'hydrogène se trouvent, en raison d'effets d'isotopie, liés de préférence sous forme de sel onium ou ammonium d'une des matières précieuses mentionnées. Le sel d'onium ou d'ammonium de la matière précieuse se répartit

entre deux phases qui ne sont pas, ou peu, miscibles entre elles. Entre les deux phases se produit alors l'échange de cations des isotopes d'hydrogène.

En tenant compte de cette étape d'inversion des phases, il devient alors possible d'établir un système à contre-courant, dans lequel on arrive, à chaque étape, à un échange d'isotopes entre les sels d'onium ou d'ammonium de la matière précieuse, inégalement chargés d'isotopes d'hydrogène. Ce système est constitué d'un nombre relativement peu élevé d'étapes, en raison de l'efficacité élevée des étapes individuelles. Pour réaliser ce système, on peut faire appel à des installations, usuelles dans l'industrie pour les cas d'extraction à contre-courant à partir d'une répartition liquide/liquide, par exemple du type "Mixer-Settler" (mélangeur-décanteur), ou des colonnes d'extraction.

Les solutions aqueuses de départ ou d'alimentation, où se trouvent les isotopes d'hydrogène sous forme cationique ou sous forme d'eau, sont amenées au contact de la matière précieuse ou de son sel d'onium ou d'ammonium.

Comme matière précieuse, on utilise un sel ou un mélange de plusieurs polyéthers ou aminopolyéthers à chaîne droite, avec une structure correspondant à la formule générale :

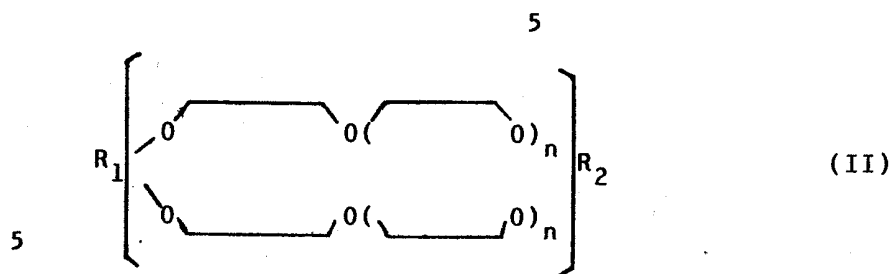


ou $X = O, NH$;

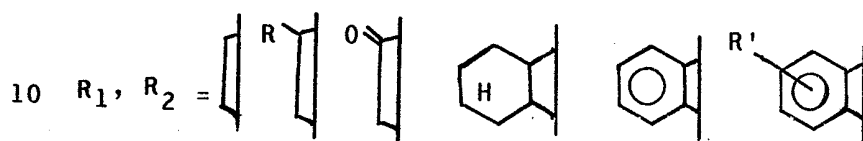
$n =$ un nombre de 0 à 5 ; et

$R_1, R_2 =$ un groupe alcoyle, aryle ou un polymère.

Selon une autre possibilité, comme matière précieuse, on utilise un seul ou un mélange de plusieurs polyéthers macrocycliques avec une structure correspondant à la formule générale :

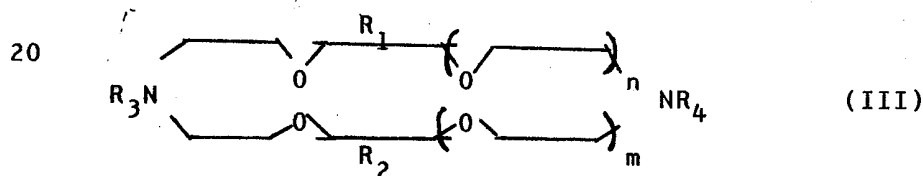


où n = un nombre de 0 à 6 ;

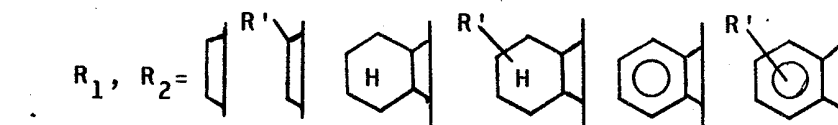


R' = un polymère ou un groupe alcoyle, alcoyle-0-,
alcoyle $-\text{CH}_2-\text{NH}-$.

Le procédé selon l'invention peut être
également réalisé avec succès lorsque comme matière pré-
cieuse, on utilise un seul ou un mélange de plusieurs
amino-polyéthers macro-monocycliques avec une structure
correspondant à la formule générale :



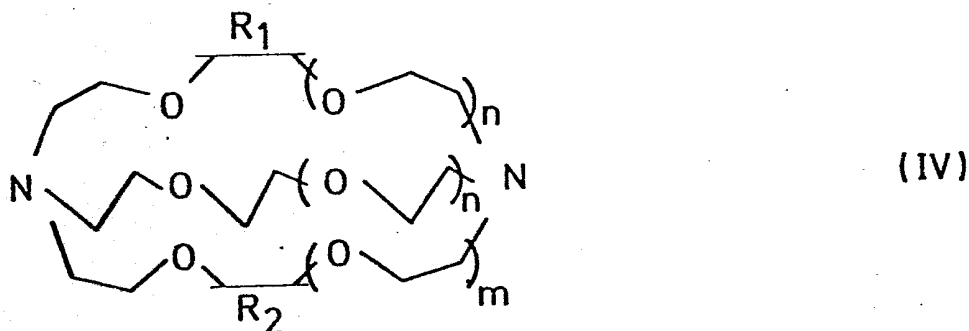
où $m, n = 0, 1, 2$
25 $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$, un akcoyle avec 1 à 20 atomes de C.



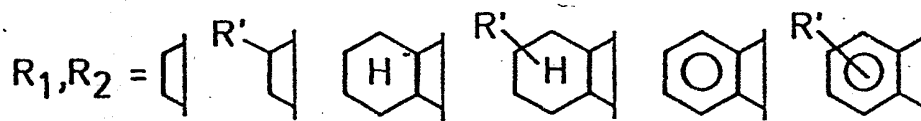
R' = un polymère, un groupe-alcoyle, -0-alcoyle- $\text{NH}-\text{CH}_2-$ -
alcoyle.

Une autre variante de l'invention prévoit
que comme matière précieuse, on utilise un sel ou un
35 mélange de plusieurs aminopolyéthers macro-bicycliques,

avec une structure correspondant à la formule générale :



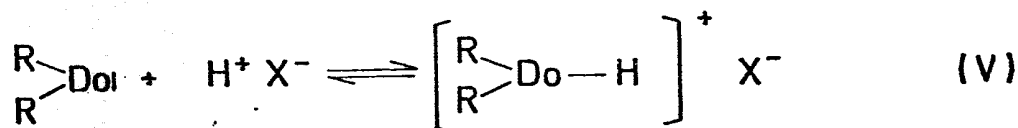
où $m, n = 0, 1, 2$



$R' =$ un polymère, un groupe alcoyle, -O-alcoyl, -NH-CH₂-alcoyl.

Enfin, il est également possible que comme matière précieuse, on utilise un seul, ou un mélange de plusieurs amino-polyéthers macro-polycycliques.

Dans l'étape a), la matière précieuse réagit comme une base de Lewis avec les isotopes cationiques de l'hydrogène pour donner un sel d'onium ou d'ammonium, suivant l'équation V :

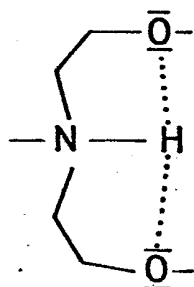


Do : N, O (= donneur).

Les cations hydrogène combinés se trouvent de leur côté impliqués, dans un échange rapide, avec les isotopes (lourds) d'atomes d'hydrogène liés à l'eau. Le plus

35

intéressant dans la matière précieuse utilisée, c'est que l'isotope d'hydrogène amené à réagir parvient dans la zone d'interaction d'un autre donneur et forme avec celui-ci des liaisons additionnelles avec pont d'hydrogène, par exemple suivant :



(VI)

10

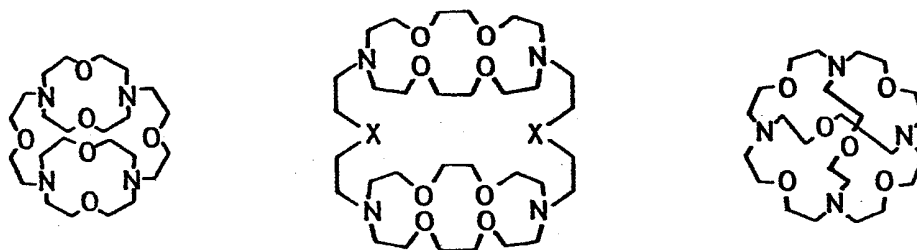
Ces liaisons permettent d'obtenir deux sortes de résultats :

15

- Un système de liaisons polyfonctionnel, qui réagit de façon particulièrement sensible aux comportements légèrement différents des isotopes cationiques de l'hydrogène.
- Une protection au moins partielle des cations hydrogène liés, face à l'attaque des molécules d'eau environnantes, hydratantes bloquant l'effet d'isotopie. Comme représentants des groupes aminoéthers macropolycycliques, on peut indiquer ici trois types différents de ces composés

20

25

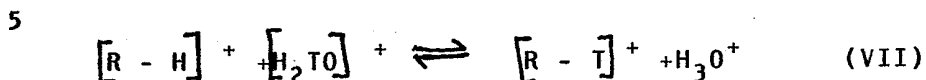
(X=O, NH, CH₂)

30

Au cours de la réalisation des isotopes cationiques de l'hydrogène avec la matière précieuse, on arrive ici en conséquence à des liaisons préférentielles

35

d'un isotope lourd de l'hydrogène. Il en résulte des effets d'isotopie thermodynamiques particulièrement élevés, qui peuvent s'écrire par exemple comme l'équilibre d'échange :



Grâce à la constante d'équilibre (effet isotopique d'équilibre) de la réaction d'échange isotopique.

10 Un autre avantage de l'utilisation de ces matières précieuses selon l'invention consiste en ce que, en raison de leur grande souplesse, elles permettent d'ajuster l'équilibre d'échange isotopique avec des durées compatibles avec des installations à étages multiples (voir figure 1).

15 Il faut distinguer de ces opérations, la séparation de phases subséquente nécessaire. Elle est liée à une séparation de la matière précieuse pourvue d'un isotope d'hydrogène enrichi, et de l'eau servant aussi de solvant ou de support de phase (étape b)).

20 Une mesure du taux d'utilisation de l'effet isotopique d'équilibre, en tenant compte de la séparation du sel de matière précieuse et de l'eau y adhérente, est constituée par le facteur de séparation. 25 Il est défini comme le rapport isotopique dans les phases impliquées, par exemple

$$TF = \frac{(H/T)_{\text{Solution aqueuse de départ}}}{(H/T)_{\text{Phase contenant la matière précieuse après la séparation}}} \quad (VIII)$$

30 Les facteurs de séparation obtenus à l'aide de diverses variantes du procédé, sont les grandeurs de base pour les déplacements isotopiques observés et exploitables. Comme ils tiennent également compte du H_2O 35 réparti avec eux, il faut les distinguer de l'effet

isotopique d'équilibre, c'est-à-dire de l'état d'équilibre chimique de la réaction d'échange (VII), au cours de laquelle un isotope lourd de l'hydrogène se lie, en solution aqueuse acide, de préférence à la matière précieuse.

En réitérant cette étape sur plusieurs étages, il devient possible d'obtenir l'isotope d'hydrogène en question avec une pureté quelconque.

A cet effet, pour toute libération d'oxyde de deutérium et/ou d'oxyde de tritium à partir du sel de matière précieuse, (étape c)), un courant partiel du courant de produit obtenu précédemment, contenant de l'oxyde de deutérium et/ou de l'oxyde de tritium est reconduit dans l'étape c).

La séparation des sels contenant du D ou du T s'effectue par évaporation de la solution acide protonique ou alors la solution protonique est une solution aqueuse, et que la séparation des sels contenant du D et du T s'effectue par extraction de la solution aqueuse acide à l'aide d'un solvant organique, non miscible à l'eau, et séparation des deux phases.

Comme solvant organique pour l'extraction de la matière précieuse, ou de ses sels, on peut utiliser les matières figurant dans le tableau suivant :

Tableau 1 :

25	Pentane
	Hexane
	Heptane
	Dichlorométhane
30	Chloroforme
	Tétrachlorure de carbone
	1,1-Dichlororéthane,
	Trichloréthylène
	1,1,1,-Trichloréthane
35	1,1,2-Trichloréthane

Tétrachloréthane

1,1,-Dichlorobutane

Diéthyléther

Benzène

5 Nitrobenzène

Toluène

Acétate d'éthyle

Tributylphosphate

Acide Bis(2-éthylhexyl)-phosphorique

10 La séparation des sels deutérés ou tritiés s'effectue à l'aide d'un échangeur de cations acide et par séparation de l'échangeur et de la solution protonique.

15 Les échangeurs cationiques appropriés sont constitués par des résines synthétiques réticulées comportant des groupes acides, notamment celles mentionnées dans le tableau 2 ; les échangeurs de diverses provenance y sont désignés par leur nom commercial, et contiennent des groupes d'acides sulfoniques ou carboxyliques.

20 Tableau 2 : Echangeurs cationiques

Echangeurs cationiques à		Capacité observée
groupes $-SO_3H-$, par exemple		
25	Amberlyst-15	1,20
	Dowex 50 W X 2	1,23
	Dowex 50 W X 4	1,23
	Dowex HCR-W	1,23
	Dowex HGR-W	1,23
30	Dowex 50 W X 12	1,23
et échangeurs d'autres fabricants		

Tableau 2 : (suite)

Echangeur cationique à		
groupes $-CO_2H-$ par exemple		
5	-----	
	Dowex CCR-1	
	Echangeur d'ions IV-Merck	0,80
	Lewatite CNP	0,82
	Amberlite IRC 50	≤ 0,05
10	IRC 84	0,70

Etant donné que les sels onium ou ammonium formés, de même que les groupes acides portés par l'échangeur cationique, sont "faibles" dans le sens du principe HSAB (R.G. Pearson [Journal of the American Chemical Society, Vol. 85, No. 22 (Nov. 20, 1963), pp. 3533-3539]), la tendance à se lier du produit réactionnel est élevée. Pour la réalisation du procédé en plusieurs étapes, un coefficient de répartition d'environ 1 est optimum. L'ajustement s'effectue par l'acidité de la solution, mais il faut veiller, lorsqu'on recycle des courants d'eau enrichie, à ce qu'il ne se produise pas des effets de dilution.

Une autre variante de l'étape b) se caractérise en ce que la séparation des sels de matière précieuse s'effectue par précipitation à partir de la solution protonique à l'aide de substances dont les anions forment chacun avec au moins une matière précieuse, des sels ou composés peu solubles.

Comme substance de précipitation, on utilise au moins un des membres du groupe :

- Acide tétraiodobismutique (TIBA)
- Acide perchlorique
- Acide picrique

Acide hexafluorophosphorique

Acide hexafluoroantimonique

Acide tétrafluoroborique

La réaction de précipitation peut s'effectuer aussi bien en phase aqueuse qu'en phase organique, après addition d'un solvant organique. Le précipité produit est séparé de la solution de façon habituelle ; en cas d'addition d'un solvant organique, ce dernier peut être récupéré après séparation du précipité pour être réutilisé.

Une séparation du produit d'échange (la matière précieuse, ou son sel, deutéré ou tritié) par évaporation, on obtient après une durée de contact d'environ 10 minutes pendant laquelle l'équilibre isotopique s'instaure, le facteur de séparation TF :

$$TF = \frac{(H/T) \text{ Solution de départ}}{(H/T) \text{ Résidu}} \quad (IX)$$

La grandeur de ce facteur dépend du degré de réduction possible de la teneur en atomes d'hydrogène échangeables, par exemple la teneur en eau, dans le résidu.

Il est donc possible de perfectionner le procédé en ce que pour faciliter et améliorer la deshydratation, on ajoute à la solution à évaporer un ou plusieurs produits auxiliaires appartenant au groupe des liquides organiques formant avec H_2O un azéotrope ayant un point d'ébullition compris entre 70 et 90°C.

De préférence, comme produit auxiliaire de deshydratation, on utilise un ou plusieurs des membres du groupe acétone, benzène, toluène, xylène.

On obtient également de bons résultats, lorsque, comme produit auxiliaire de deshydratation, on utilise un ou plusieurs des membres du groupe acétoni-

trile, t-butanol, 1,2-dichloréthane, éthanol, heptane, méthanol, méthyl-vinyl-cétone, propionitrile, 1,1,2-trichloréthane, triéthylamine, vinyl-butyl-éther.

5 Les facteurs de séparation obtenus en faisant varier la matière précieuse et la matière auxiliaire (teneur résiduelle en eau) sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Effet isotopique en cas d'évaporation avec ou sans matière auxiliaire

Matière précieuse	Matière Auxiliaire	Teneur en eau (Mol H ₂ O/Mol matière précieuse)	TF _{H₂O}	TF _{H₂O}
Aminopolyether 2.2.2.	-	12	1,03	1,04
	-	2	1,26	1,4
	Benzène	4	1,20	1,3
	Toluène	chacun		
	Ethanol	7	1,07	1,1
Aminopolyether 2.2.1.	Méthanol	5	1,13	1,2
	Acétone			
	-	11	1,3	1,33
	-	2	1,6	1,8
	Benzène	4	1,4	1,6
Aminopolyether mono- cyclique 2.2.	Méthanol	7	1,3	1,4
	-	10	1,02	1,02
	Ether en couronne 18-6	8	1,08	1,1

Si l'on utilise un système d'extraction en deux phases à l'étape b), il est possible, après ajustement de l'équilibre d'échange et de répartition, d'amener les deux phases liquides à des étages de contact adjacents
5 suivant le principe du contre-courant.

Dans le cas le plus simple, la phase organique se compose d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques. Mais il est également possible, qu'à la solution aqueuse et/ou organique, on ajoute un
10 ou plusieurs produits auxiliaires du groupe de substances en présence desquelles la solubilité des sels de matière précieuse dans les liquides organiques est accrue et qui facilite ou améliore le passage du sel dans la phase organique, c'est-à-dire qui influencent favorablement le
15 bilan. Les matières auxiliaires appropriées sont les substances qui forment, avec le sel onium ou ammonium de la matière précieuse un composé qui est plus facile à extraire que le sel de matière précieuse formé en premier. Ces substances contiennent de préférence des anions
20 "faibles" (selon le principe HSAB), et forment avec les sels onium et ammonium "faible" de la matière précieuse, par échange d'ions, des composés plus faciles à extraire.

De préférence, comme produit auxiliaire d'extraction, on utilise un ou plusieurs des acides très
25 faible du groupe :

- acide mono-(2-éthylhexyl)-phosphorique (H_2MEHP)
- acide bis-(2-éthylhexyl)-phosphorique (HDEHP)
- acide 2-éthylhexyl/hydrogène-2-éthylhexylphosphonique
[HEH(EHP)]
- 30 -acide dibutyl-butyl-phosphonique (DBBP)
- acide bis-dodécyl-naphtaline-sulfonique (HDDNS).

On obtient également de bons résultats lorsque, comme produit auxiliaire d'extraction, on utilise un ou plusieurs des acides faibles du groupe

acide iodhydrique
acide thiocyanique
acide thiosulfurique
acide p-toluène-sulfonique
5 acide trifluoro-méthyl-sulfonique
acide 2,4,6-triméthyl-benzoïque.

Il est aussi avantageux qu'à la solution organique, on ajoute un ou plusieurs produits auxiliaires du groupe de substances qui améliorent les propriétés de dissolution de l'agent d'extraction organique
10 pour le sel de matière précieuse, notamment du groupe :
dibutylphosphite
dibutylphosphate (HDBP)
tributylphosphate (TBP)
15 trioctylphosphinoxyde (TOPO)
théonyltrifluoroacétone (HTTA).

Une autre possibilité permettant d'améliorer l'extraction, consiste en ce qu'à la solution aqueuse, on ajoute un ou plusieurs produits auxiliaires du
20 groupe des substances de relargage, qui réduisent la solubilité du sel de matière précieuse dans la phase d'extraction aqueuse, sans provoquer la formation d'un produit concurrent de cette matière.

La phase aqueuse est modifiée ici de façon
25 que la matière précieuse ou son sel d'onium ou d'ammonium se répartisse de préférence dans la phase organique, sans qu'il se forme un complexe avec cette matière précieuse.

Il est avantageux d'utiliser comme auxiliaires d'extraction, un ou plusieurs sels du groupe :
30 chlorure de lithium, nitrate de lithium, sulfate de lithium, chlorure de magnésium, nitrate de magnésium, sulfate de magnésium.

Les agents d'extraction et produits auxiliaires sélectionnés sont rassemblés dans le tableau 4
35

avec les coefficients d'extraction déterminés pour eux
et les facteurs de séparation, ainsi que les durées
d'extraction nécessaires.

Tableau 4 : Systèmes d'extraction sélectionnés

Système d'extraction		Durée d'extraction <i>Ch</i>	V K	Facteurs de séparation	
Solvant	Produit auxiliaire			HDO	HTO
1,1-Dichlorethane	---	Aminopolyether 2.2.2.	6	5 x10 ⁻⁴	1,8 2,1
1,1-Dichlorobutane	---	2.2.2.	6	5 x10 ⁻⁴	1,9 2,5
Chloroforme	---	2.2.2.	4	3 x10 ⁻⁴	2,0 3,0
Diéthyléther	---	2.2.1.	6	1 x10 ⁻⁴	2,2 3,04
Tributylphosphate	---	2.2.2.	3	2,6 x10 ⁻³	1,8 2,6
HDEHP	---	2.2.2.	4	1,2 x10 ⁻²	1,8 2,6
1,1,2-Trichlorethane	---	2.2.1.	6	1,6 x10 ⁻³	2,3 3,2
1,1,2-Trichlorethane	---	2.2.2.	6	1,6 x10 ⁻³	2,0 2,9
1,1,2-Trichlorethane	Tributylphosphate	2.2.2.	4	7,2 x10 ⁻³	1,85 2,5
1,1,2-Trichlorethane	HDEHP	2.2.DD	4	4,9 x10 ⁻³	1,2 1,3
1,1,2-Trichlorethane	HDEHP	2.2.1.	4	2,61x10 ⁻²	1,8 2,35
1,1,2-Trichlorethane	HDEHP	2.2.2.	4	2,35x10 ⁻²	1,75 2,3
Hexane	---	2.2.2.	4	2,2 x10 ⁻⁴	1,7 2,4
Hexane	HDEHP	éther en couronne DC18-6	4	2,4 x10 ⁻²	1,15 1,25
Hexane	HDEHP	Aminopolyether 2.2.2.	4	1,3 x10 ⁻²	1,9 2,4

Pour séparer le sel de matière précieuse deutéré ou tritié, à l'aide d'un échangeur de cations acide, dans l'étape b), on ajoute à la solution aqueuse un ou plusieurs produits auxiliaires du groupe des sels de lithium qui facilitent ou améliorent la fixation du sel sur l'échangeur de cations.

Dans ce cas, comme produit auxiliaire, on utilise un ou plusieurs des sels du groupe : chlorure de lithium, nitrate de lithium, sulfate de lithium, acétate de lithium.

La capacité de l'échangeur d'ions utilisé peut être exploitée ainsi par le produit auxiliaire plus rapidement et plus complètement, que sans cet auxiliaire. Dans le tableau 5 sont rassemblés les facteurs de séparation pour diverses matières précieuses, en relation avec les types d'échangeur ionique déjà mentionnés.

Tableau 5 : Facteurs de séparation pour diverses combinaisons matière
précieuse-échangeur d'ions.

Matière Précieuse	Echangeur d'ions (nom commercial)	Facteur de séparation	
		HDO	HTO
Aminopolyéther	2.2 Dowex 50 WX 4	6	12
	2.2.1. Dowex 50 WX 4	8	20,5
	NCR-W	8,5	22
	Amberlite IRC 50	8	20
	2.2.2. Dowex HCR-W	7	16
	Dowex CCR-1	5	10
	Amberlyst 15	4,8	9,8
	Lewatit SPC 108	6	14
	18-6 Dowex 50 WX 4	4,8	9,6
	éther en couronne		

Après séparation de la matière précieuse ou de son sel, contenant le D et/ou le T, de la solution de départ, la matière précieuse ou son sel se trouvent, si l'extraction a été faite, en solution dans la phase
5 organique, et en cas d'utilisation d'un échangeur d'ions, sous forme solide, liés à cet échangeur.

Dans le premier cas, la séparation des sels extraits de la phase organique s'effectue par distillation du solvant organique.

10 Une autre possibilité de séparation de la phase aqueuse consiste en ce que la phase organique est amenée au contact d'un acide aqueux, dont la concentration spécifique en isotope lourd est ajustée, par recyclage d'un courant partiel de produit, à la proportion
15 d'enrichissement qui règne dans le sel de matière précieuse, et que cette matière contenant l'isotope lourd passe dans la phase aqueuse (réaction de "stripping" ou extraction en retour).

Pour la réaction d'extraction en retour,
20 on utilise un acide minéral de 1 à 5 M. Dans le dernier cas, où la matière précieuse ou son sel sont fixés sur un échangeur d'ions, en ce que l'échangeur d'ions est amené au contact ou élué avec un acide aqueux dont la concentration en isotope lourd est ajustée, que la ma-
25 tière précieuse contenant l'isotope lourd passe dans la phase aqueuse, et que l'échangeur d'ions est régénéré.

Dans les derniers étages de l'installation à contre-courant, on obtient d'une part de l'eau enrichie en D et/ou en T, et d'autre part, de la matière pré-
30 cieuse libre (étape c)).

La libération de l'oxyde de deutérium et/ou de l'oxyde de tritium à partir du sel de matière précieuse ou de sa solution protonique s'effectue par traitement avec une base.

35 Si le sel de matière précieuse se trouve

dans ou sur une phase de support (solution organique ou échangeur de cations), la libération de l'oxyde de deutérium et/ou de l'oxyde de tritium à partir du sel de matière précieuse contenu dans ou sur une phase de support

5 (solution organique ou échangeur de cations) et la séparation de l'oxyde de deutérium et/ou l'oxyde de tritium de la matière précieuse s'effectue par traitement avec une base. Comme base, on utilise une substance dont le cation n'est pas, ou n'est que faiblement complexé par la

10 matière précieuse. En particulier comme base, on utilise un hydroxyde de tétraalcoylammonium et/ou un hydroxyde d'ammonium d'amine cyclique et/ou de l'hydroxyde de lithium et/ou de l'hydroxyde de césium.

Comme hydroxyde de tétraalcoylammonium, on

15 utilise un ou plusieurs des composés du groupe :

- hydroxyde de tétraméthylammonium
- hydroxyde de tétraéthylammonium
- hydroxyde de tétrapropylammonium
- hydroxyde de tétra-n-butylammonium

20 hydroxyde de tétra-t-butylammonium.

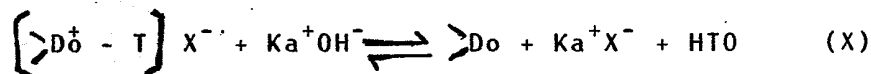
Comme hydroxyde d'ammonium d'amine cyclique, on utilise l'un ou plusieurs des produits du groupe: pyrrol, pyrrolidine, pyridine, benzopyrrol et quino-

25 leine.

De préférence, la solution aqueuse de la base contient l'isotope lourd d'hydrogène à enrichir dans une même concentration que le sel de matière précieuse (avant la libération).

Le traitement par une base donne lieu à une

30 réaction de neutralisation suivant équilibre :



(Do = donneur ; X^{-} = anion du sel ; Ka^{+} = cation de la

35 base).

Au cours de cette réaction, il se forme de manière uniforme de l'eau enrichie, avec accroissement volumétrique qui peut être évacuée comme le produit attendue.

5 Si l'on utilise, pour la séparation du sel de matière précieuse contenant le D et/ou le T, la variante "évaporation de la solution aqueuse", alors l'obtention de l'eau enrichie en D et/ou en T s'effectue par dissolution du résidu salin dans la solution aqueuse
10 d'une base, qui contient l'isotope enrichi dans la même concentration que le sel d'onium ou d'ammonium. Selon l'équilibre (X), il se produit une réaction de neutralisation et un accroissement volumétrique de l'eau enrichie. Celle-ci peut être séparée des sels dissous par évapora-
15 tion.

A partir du résidu d'évaporation, la matière précieuse peut être extraite par traitement avec des solvants organiques et, après évaporation du solvant, celui-ci peut être réutilisé. Les solvants organiques
20 appropriés sont indiqués dans le tableau 1.

Mais, on peut aussi dissoudre le résidu solide d'évaporation restant après la séparation de l'eau enrichie dans de l'eau fraîche (H_2O) et séparer la matière précieuse du sel de la base, sur une colonne rem-
25 plie d'échangeur cationique (forme alcaline). Le cation de la base est retenu ici de préférence, et la matière précieuse est éluée. Enfin, la matière précieuse peut être séparée de la solution aqueuse du résidu, par extraction avec un des solvants organiques indiqués
30 dans le tableau 1, récupérée après évaporation, et réutilisée.

Lorsque, pour la séparation du sel de matière précieuse contenant le D et/ou le T, on utilise la variante "Extraction à partir de la solution aqueuse de
35 départ", après avoir traversé le dernier étage du système

de répartition multiétagé, le sel d'onium ou d'ammonium de la matière précieuse se trouvant dans la phase organique ou aqueuse est séparé du support de phase en question, puis décomposé en matière précieuse réutilisable et en eau enrichie en hydrogène lourd.

La phase aqueuse appauvrie sera traitée avec la solution d'une base, qui contient un cation non complexant, et dont la concentration en isotopes de l'hydrogène est ajustée au degré d'appauvrissement souhaité, par recyclage d'un courant partiel de produit. Ainsi se déroule la réaction de neutralisation (X). On obtient de la matière précieuse libre et de l'eau appauvrie. Pour séparer la matière précieuse à recycler, il existe différentes possibilités. Une possibilité consiste à évaporer la matrice aqueuse, extraire la matière précieuse du résidu à l'aide d'un solvant du tableau 1, et la préparer ainsi au recyclage. Les résidus de l'extraction de matière précieuse et d'eau évaporée sont rejetés comme déchets.

Une autre possibilité consiste à séparer le mélange sur une colonne d'échangeur de cations de façon que la matière précieuse se fixe de préférence sur l'échangeur, et que de là, elle soit éluée séparément à l'aide d'un acide du tableau 6, et rendue apte au recyclage. L'éluat primaire est rejeté comme déchet.

Une troisième possibilité consiste à extraire la phase aqueuse à l'aide d'un solvant organique du tableau 1. La matière précieuse passe dans la phase organique et est ainsi apte au recyclage. La phase aqueuse est rejetée comme déchet.

Dans un autre mode de séparation, on fait passer la solution aqueuse sur une colonne d'échangeur de cations. La matière précieuse se fixe ici sur l'échangeur. L'éluat est rejeté comme déchet. Lors de l'éluat subséquente par une base qui contient un

cation non complexant, la matière précieuse libre reste sur l'échangeur. La figure 2 représente une courbe d'élution caractéristique de HT0, qui a été obtenue avec une solution de KOH 2N. La matière précieuse, marquée au
 5 carbone 14, est restée sur la colonne, et on n'a pas décelé d'activité de C-14 dans l'éluat. La matière précieuse a été éluee à l'aide d'un des acides du tableau 6, puis protonée pour le recyclage.

Tableau 6 : Acides pour l'élution de la matière précieuse.
 10 se.

- Acide chlorhydrique
- Acide sulfurique
- Acide nitrique
- Acide phosphorique
- 15 Acide bromhydrique
- Acide trifluoroacétique
- Acides aryl-sulfoniques, en particulier :
 - acide benzène-sulfonique
 - acide toluène-sulfonique
- 20 Acides aryl-sulfiniques, en particulier :
 - acide benzène-sulfinique
- Acides alcoyl-sulfoniques, en particulier :
 - acide méthane-sulfonique
 - acide éthane-sulfonique
- 25 Acides alcoyl-sulfiniques, en particulier :
 - acide méthane-sulfinique
 - acide éthane-sulfinique

Enfin, il est possible de précipiter le sel de matière précieuse contenu dans la phase aqueuse
 30 ou organique, à l'aide de réactifs appropriés.

L'agent d'extraction organique est récupéré après séparation du précipité, pour réutilisation. Le précipité est repris par une base, dont le cation ne peut complexer la matière précieuse, et dont la concentration en isotopes lourds de l'hydrogène est ajustée,
 35

en utilisant une partie du courant de produit, au degré d'enrichissement souhaité. Cette solution aqueuse est soumise à un traitement ultérieur, comme décrit précédemment.

- 5 Pour le traitement de la phase organique de l'extraction, enrichie en D et/ou en T, on dispose également de diverses possibilités.

 L'une consiste par exemple à évaporer le solvant et le rendre ainsi apte à la réutilisation. Le
10 traitement du résidu et donc l'obtention de l'eau enrichie en isotopes lourds de H s'effectue comme décrit plus haut.

 Une autre possibilité consiste à faire passer lentement la solution sur une colonne d'échangeur de cations que l'on a fait gonfler dans le solvant
15 organique utilisé. Le sel de matière précieuse est retenu. L'éluat contient l'agent d'extraction réutilisable. Le sel de matière précieuse est décomposé comme décrit plus haut, la matière précieuse recyclée, et l'eau enrichie
20 soutirée comme produit.

 Un autre mode de traitement de la phase organique d'extraction consiste à mettre en contact la phase organique contenant le sel d'anion et d'ammonium de la matière précieuse avec une phase liquide de composition
25 différente, permettant d'effectuer une extraction en retour (stripping).

 Cela s'effectue par exemple par traitement avec un acide aqueux, dont la concentration en isotopes de l'hydrogène est ajustée, en utilisant une partie du
30 courant de produit, au degré d'enrichissement souhaité.

 Les acides appropriés sont rassemblés en commun avec les coefficients de répartition mesurés et les durées de contact, comme exemples dans le tableau 7. En général, il suffit d'une extraction en 5 à 10 étapes
35 pour réaliser l'extraction en retour (stripping) du sel

de matière précieuse.

On fait réagir la solution aqueuse d'extraction avec une base. Suivant l'équation de neutralisation (X), on obtient la matière précieuse libre et de l'eau enrichie. L'eau est évaporée. Le résidu est extrait par un solvant organique du tableau 1, et la matière précieuse contenue dans la phase d'extraction est réutilisée. Le sel de base restant est rejeté comme déchet.

Une autre possibilité consiste à extraire la phase organique avec la solution aqueuse d'une base, dont le cation n'est pas complexé par la matière précieuse, et dont la concentration en isotopes de l'hydrogène est ajustée, en utilisant une partie du courant de produit, au degré d'enrichissement souhaité. Les bases appropriées sont rassemblées sous forme d'exemples dans le tableau 8, en commun avec les coefficients de répartition et les durées de contact mesurés. L'extraction en retour complète des isotopes d'hydrogène enrichis, s'effectue en général dans une extraction en 5 à 10 étapes. La matière précieuse reste alors dans la phase organique. Elle est envoyée à la réutilisation sous la forme où elle se trouve.

Cette phase aqueuse est évaporée et ainsi, l'eau enrichie est séparée du sel de la base, qui est rejeté comme déchet.

Tableau 7 : Réaction d'extraction acide en retour (stripping) sur l'exemple des aminopoly-éthers 2.2.2.

	Acide	Conc.	Durée d'extraction (h)	VK	$\frac{C_{\text{aqueuse}}^*}{C_{\text{org.}}}$
35	HCl	1 M	1,0		4×10^2
	HCl	5 M	1,0		$2,5 \times 10^3$
	HNO ₃	1 M	1,0		$3,5 \times 10^2$
	H ₂ SO ₄	1 M	1,0		7×10^2

* VK = coefficient de partage.

Tableau 8 : Réaction d'extraction basique en retour- sur l'exemple des aminopolyéthers 2.2.2.

5	Base	Durée d'ex- traction	VK _{APE}	$\frac{C_{aqueuse}}{C_{org.}}$
10	hydroxyde de tétraéthyl- ammonium	1	$1,7 \times 10^{-1}$	
	hydroxyde de tétraéthyl- ammonium	1	$1,6 \times 10^{-1}$	
	hydroxyde de lithium	0,5	$2,3 \times 10^{-2}$	
	carbonate de lithium	5	$2,4 \times 10^{-2}$	

15 Si, pour la séparation du sel de matière précieuse contenant du D et/ou du T, de la solution de départ, on utilise la variante "échangeur d'ions", alors dans la dernière étape, après la séparation des phases par filtration sur une colonne, on décompose le
20 sel d'onium ou d'ammonium de la matière précieuse, pour obtenir de l'eau enrichie et pour récupérer la matière précieuse.

L'obtention d'eau enrichie et de matière précieuse libre, c'est-à-dire la régénération de
25 l'échangeur d'ions, s'effectue par élution de l'échangeur chargé avec une base.

On arrive ici, suivant l'équilibre (X), déjà durant l'élution, à la décomposition du sel d'onium ou d'ammonium.

30 Lors de la préparation de la solution basique, il faut veiller à ce que :

- le cation de la base n'entre pas avec la matière précieuse en réaction concurrente de formation de complexe,
- 35 - la matière précieuse reste fixée sur l'échangeur d'ions,

- la solution aqueuse de base soit ajustée, en ce qui concerne la proportion d'isotopes d'hydrogène, avec le rapport d'isotopes obtenu dans l'étape d'enrichissement, afin d'éviter une redilution.

5 L'eau enrichie est soutirée comme produit final. L'échangeur d'ions chargé de matière précieuse neutre, peut être réutilisé sous cette forme dans les étapes de séparation appropriées. Mais on peut aussi
10 séparer la matière précieuse de l'échangeur d'ions et régénérer celui-ci, par élution avec de l'acide comportant un rapport d'isotopes déterminé (voir figure 2).

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples ci-après qui ne doivent être en aucun cas considérés comme limitatifs.

15 Exemple 1.

Séparation du produit d'échange par évaporation.

A 10 ml d'une solution contenant de l' H_2O ,
0,69 ml d'une solution à 30 % d' HCl et 25 MBq de tritium sous forme de HTO , on ajoute 6,13 m mole de l'aminopolyéther monocyclique 2.2. On agite ce mélange durant
20 environ 5 minutes. La phase aqueuse est éliminée totalement par évaporation sous vide, à la température ambiante, avec addition préalable de 0,50 ml d'acétone comme produit auxiliaire.

25 La phase aqueuse a été recueillie dans un piège à froid.

Pour l'obtention du tritium enrichi sur l'aminopolyéther, on a ajouté au sel d'aminopolyéther sec 9 ml d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure de
30 tétraéthylammonium, et l'aminopolyéther libre a été extrait à l'aide de 10 ml de 1.1.2-trichloréthane. Cette extraction a été répétée trois fois pour éliminer l'aminopolyéther.

A partir des 30 ml de la solution d'ex-
35 traction au 1.1.2-trichloréthane, l'aminopolyéther a été

récupéré par évaporation du solvant.

La solution aqueuse restante, contenant du sel de triéthylammonium enrichi en tritium, a été également évaporée sous vide pour obtenir le HT0, et l'eau enrichie en tritium a été capturée dans un piège à froid. Son activité spécifique se montait à 2,8 MBq/ml. Le résidu a été rejeté.

Exemple 2.

Séparation du produit d'échange par évaporation.

10 1,5g (5,67 mmole) d'éther en couronne 18-6 ont été dissous dans 10 ml d'acide chlorhydrique 2 N, avec une activité de tritium (sous forme de HT0) de 25 MBq et agités par secousses durant 15 minutes.

15 La phase aqueuse a été réduite à la température ambiante par évaporation sous vide créé par une pompe à huile.

Pour récupérer les tritons enrichis sur l'éther en couronne, le résidu sirupeux a été repris par 10,5 ml d'une solution à 30 % d'hydroxyde de tétraéthyl-
20 ammonium (activité spécifique de T : 2,75 MBq/ml), réduit par évaporation sous vide, et l'eau enrichie en tritium a été recueillie dans un piège à froid. Son activité spécifique se montait à 2,75 MBq/ml.

Pour séparer l'éther en couronne du chlorure de tétraéthylammonium, le résidu a été repris par
25 100 ml d'eau, puis envoyé sur une colonne d'échangeur d'ions. La colonne était constituée de 20 g d'échangeur cationique fortement acide, le DOWEX 50 WX 4, sous la forme Li^+ . Le cation de tétraéthylammonium s'est alors
30 fixé sur la résine et l'éther en couronne a été élué en commun avec le chlorure de lithium.

La colonne a été lavée avec environ 100 ml de H_2O . A partir de la solution d'environ 200 ml, l'éther a été récupéré à l'aide de plusieurs extractions, par
35 25 ml d'hexane à chaque fois, puis évaporation de l'agent

d'extraction.

Exemple 3.

Séparation du produit d'échange par évaporation.

2g (5,4 mmole) d'un sel de l'aminopoly-
5 éther 2.2.2. contenant 2 ml de HCl ont été dissous dans
10 ml d'eau avec une activité de tritium de 2,5 MBq.
Pour établir l'équilibre H/T, la solution a été agitée
durant 10 minutes environ. La phase aqueuse a été complè-
tement éliminée par évaporation à la température ambian-
10 te, sous le vide d'une pompe à huile.

Pour obtenir les tritons enrichis sur
l'aminopolyéther, le sel sec a été repris par 5 ml d'une
solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de tétraméthylammo-
nium, évaporé sous vide, et l'eau enrichie en tritium,
15 avec une activité spécifique de T de 0,35 MBq/ml, a été
recueillie dans un piège à froid.

Pour séparer l'aminopolyéther 2.2.2. du
chlorure de tétraméthylammonium, le résidu sec a été
repris par environ 150 ml de H₂O, puis passé sur une
20 colonne d'échangeur d'ions.

La colonne était constituée par 20 g
d'échangeur cationique fortement acide, le DOWEX 50 WX 4,
sous la forme Li⁺. Le cation de tétraméthylammonium
s'est fixé sur la résine. L'aminopolyéther 2.2.2. a été
25 élué en commun avec Li Cl.

La colonne a été lavée avec environ 100 ml
d'H₂O. A partir de la solution d'environ 250 ml, l'amino-
polyéther a été récupéré par trois extractions successi-
ves avec chaque fois 25 ml de 1,1,2-trichloréthane, et
30 transféré ainsi dans la phase organique, puis libéré par
élimination du solvant et recyclé. La solution aqueuse a
été rejetée.

Exemple 4.

Séparation du produit d'échange par évaporation.

35 1,92 g (10 mmole) de diméthyléther du tri-

éthylèneglycol sont introduits dans 10 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique avec une activité spécifique du T de 2 MBq/ml et un pH de 1, et soumis à une agitation vigoureuse durant 15 minutes.

5 On sèche la phase aqueuse par congélation. La solution aqueuse condensée est jetée.

 Pour libérer les tritons accumulés sur le support, le résidu obtenu est repris par 10 ml d'hydroxyde de tétrapropylammonium 2M (activité spécifique de
10 T : 2 MBq/ml). L'eau formée est encore éliminée par séchage par congélation. Elle est enrichie en tritium avec une activité spécifique de 2,05 MBq/ml.

 Pour séparer le sel de tétrapropylammonium du support, le résidu est extrait trois fois avec du
15 chloroforme. Le résidu est rejeté. Le solvant est éliminé de la phase d'extraction organique, et le diméthyléther de triéthylenglycol est recyclé.

Exemple 5.

Séparation du produit d'échange par précipitation.

20 1,5g (7,06 μ Mole) d'aminopolyéther 2.1. sont dissous dans 15 ml d'acide chlorhydrique 1 N avec une activité du tritium de 43,5 MBq.

 Pour établir l'équilibre H/T, on agite la solution durant 10 minutes environ.

25 Par addition d'acide tétraiodobismuthique, on précipite le sel d'aminopolyéther et l'élimine de la solution par filtration sous aspiration. L'obtention des tritons accumulés sur l'aminopolyéther s'est effectuée par dissolution du sel dans 9,5 ml d'une solution aqueuse
30 à 30 % d'hydroxyde de tétraéthylammonium. L'aminopolyéther libre est extrait par 10 ml de 1.1.2-trichloréthane. L'extraction est répétée trois fois pour éliminer l'aminopolyéther.

 On récupère l'aminopolyéther à partir des
35 30 ml de solution d'extraction au 1.1.2-trichloréthane

par évaporation du solvant, puis le recycle.

La solution aqueuse enrichie en tritium et contenant du chlorure de triéthylammonium est évaporée sous vide pour obtenir le HTO, et l'eau enrichie en tritium, avec une activité spécifique de 3 MBq/ml est recueillie dans un piège à froid.

Le résidu est rejeté.

Exemple 6.

Séparation du produit d'échange par précipitation.

1,8 g (5,41 mMole) d'aminopolyéther 2.2.1 sont dissous dans 12,5 ml d'acide chlorhydrique 1 N, avec une activité du tritium de 31,3 MBq. Pour établir l'équilibre H/T, on agite la solution pendant 10 minutes environ.

Le sel d'aminopolyéther précipité par addition d'acide tétradobismuthique, et le précipité est séparé de la solution par filtration sous aspiration. L'obtention des tritons accumulés sur l'aminopolyéther s'effectue par dissolution du sel dans 9,5 ml d'une solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de tétraméthylammonium. L'aminopolyéther libre est extrait à l'aide de 10 ml de 1.1.2-trichloréthane. L'extraction est répétée trois fois pour éliminer l'aminopolyéther. On récupère l'aminopolyéther à partir des 30 ml de la solution d'extraction au 1.1.2-trichloréthane, par évaporation du solvant. Le solvant est prêt pour le recyclage.

La solution aqueuse, enrichie en tritium contenant du sel de tétraméthylammonium, est évaporée sous vide pour obtenir le HTO, et l'eau enrichie en tritium est recueillie dans un piège froid. Son activité spécifique était de 2,6 MBq/ml. Le sel restant est rejeté.

Exemple 7.

Séparation du produit d'échange sur un échangeur d'ions.

A 10 ml d'une solution aqueuse contenant

0,69 ml d'une solution d'HCl à 30 % et 2,5 mMole de deutérium sous forme de HDO, on ajoute 6,13 mMole d'aminopolyéther 2.2.2 bicyclique. Pour dissoudre l'aminopolyéther, on agite la solution pendant une courte durée, et l'on ajoute 10 g d'un échangeur d'ions DOWEX 50 WX 4, sous sa forme H^+ .

On agite la solution avec l'échangeur cationique environ 10 minutes à la température ambiante. Par filtration, on sépare la phase échangeur d'ions, contenant l'aminopolyéther 2.2., de la phase liquide.

L'échangeur d'ions est introduit dans une colonne et lavé avec précautions avec 45 ml d'une solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de tétraéthylammonium, avec une concentration en D d'environ 2 mMole/ml. L'élu- tion fournit une solution enrichie en deutérium (1,7 mMole d'oxyde de deutérium par litre). L'aminopolyéther 2.2.2 se trouve encore sur l'échangeur cationique. Il est éliminé de la matrice de l'échangeur en envoyant sur l'échangeur d'ions du HCl 4 N, puis il est conduit sur une colonne d'échangeur d'ions (environ 10 g de DOWEX 1 X 4 sous la forme OH^-). On élimine l'aminopolyéther libre de l'éluat par évaporation de la solution aqueuse, puis estrecyclé.

Exemple 8.

25 Séparation du produit d'échange par échangeur d'ions.

A 10 ml d'une solution aqueuse contenant 0,69 ml d'une solution à 30 % d'HCl, et 2,5 MBq de tritium sous forme de HT0, on ajoute 6,48 mMole de polyéther bicyclique 2.2.1. Après avoir agité la solution pendant une courte durée, on introduit 10 g d'échangeur d'ions Amberlyst 15 sous la forme H^+ .

On agite la solution avec l'échangeur d'ions environ 10 minutes, puis filtre. La phase solide d'échangeur d'ions qui se sépare alors est amenée sur une colonne, et on l'élué avec 45 ml d'une solution aqueuse à 30 % d'hydroxyde de tétraméthylammonium, avec

une activité spécifique de T d'environ 5 MBq/ml.

L'éluat est enrichi ici en tritium (activité spécifique de 4,8 MBq/ml). L'aminopolyéther 2.2.1 se trouve encore sur l'échangeur de cations. On le sépare
5 par élution avec une solution de Li Cl 1 N. L'éluat est extrait avec du 1,1,2-trichloréthane. L'aminopolyéther 2.2.1 passe alors dans la phase organique. Il est libéré par élimination du solvant, puis recyclé. La phase aqueuse est rejetée.

10 Exemple 9.

Séparation du produit d'échange par échangeur d'ions.

A 10 ml d'une solution aqueuse contenant 0,7 ml d'une solution concentrée d'HCl (à 36 %) et 2,5 MBq de tritium, on ajoute 5,88 mmole d'aminopoly-
15 éther 2.3 monocyclique. Pour dissoudre l'aminopolyéther, on agite la solution environ 20 minutes, et introduit dans cette solution 10 g d'échangeur d'ions DOWEX HCR-W sous sa forme H^+ . On agite la solution avec l'échangeur de cations à la température ambiante environ 20 minutes.
20 On sépare la phase échangeur d'ions de la phase liquide par filtration. Le cation aminopolyéther se trouve sur l'échangeur d'ions.

L'échangeur d'ions est amené sur une colonne et lavé avec 50 ml d'une solution aqueuse à 30 %
25 d'hydroxyde de tétraéthylammonium, avec une activité spécifique de tritium de 3,5 MBq/ml. L'éluat obtenu ici est enrichi en tritium (activité spécifique 3,5 MBq/ml). L'aminopolyéther 2.3 est resté sur l'échangeur de cations. On l'élimine, par élution avec du HCl 4 N, de la matrice
30 d'échangeur, et la solution est amenée sur une colonne d'échangeur d'anions (environ 10 g de DOWEX 1 X 2 sous la forme OH^-). L'aminopolyéther libre est récupéré à partir de l'éluat par évaporation de la solution aqueuse et recyclé.

Exemple 10.

Séparation du produit d'échange par extraction.

Dans 1 l d'une solution aqueuse acide d'une activité spécifique de 1,5 MBq/ml, on introduit
5 1 mole (262 g) d'aminopolyéther 2.2, puis le pH est ajusté à 1 avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique (conc.).

A cette phase aqueuse, on ajoute trois litres d'une solution à environ 20 % (0,8 M) d'acide
10 bis-(2-éthylhexyl)-phosphorique (HDEHP) dans le 1.1.2-trichloréthane. Les deux phases sont mises en contact l'une avec l'autre, par agitation et par secousses vigoureuses pendant 4 heures, pour établir l'équilibre de répartition et l'équilibre d'échange.

15 Après la séparation des phases, la phase aqueuse contenant encore environ 94 % de l'aminopolyéther mis en oeuvre, est soumise au traitement suivant :

On introduit dans la solution une quantité double de solution 2 M d'hydroxyde de tétrabutylammonium
20 dans de l'eau appauvrie. L'eau formée est évaporée après 10 minutes d'agitation. Le résidu est repris par du 1.1.2-trichloréthane, après quoi il restait le chlorure ou le nitrate de tétrabutylammonium. Le solvant organique est éliminé, et l'aminopolyéther recyclé. L'eau évaporée et le résidu sont rejetés.

La phase organique de l'extraction est agitée pendant 1 heure avec de l'acide chlorhydrique 5 M. Après la séparation des phases, le solvant organique est recyclé. La phase aqueuse obtenue, qui contient
30 le sel d'aminopolyéther, est neutralisée avec une solution 2 M d'hydroxyde de tétrabutylammonium, avec une activité spécifique d'environ 2 MBq/ml. On fait évaporer l'eau. Le condensat est enrichi en tritium, avec une activité spécifique de 2 MBq/ml. Le résidu est repris
35 avec du 1.1.2-trichloréthane, séparé du chlorure de tétra-

butylammonium non dissous et le solvant éliminé. La matière précieuse libre est recyclée. Le filtrat est rejeté.

Exemple 11.

- 5 Séparation du produit d'échange par extraction.

A un litre d'une solution aqueuse acide avec une activité spécifique de 1,5 MBq/ml, on ajoute 2,1 moles de HCl ou HNO_3 .

- 10 A cette phase aqueuse, on ajoute trois litres d'une solution organique, qui contient 0,33 M en 2.2.2.D et 0,8 M en HDEHP, dissous dans le 1.1.2-trichloréthane. Les deux phases sont vigoureusement mélangées et séparées 4 heures après. Il s'est établi alors un coefficient de partage du tritium de $2,5 \cdot 10^{-2}$.

- 15 Comme l'aminopolyéther est insoluble dans l'eau, la phase aqueuse appauvrie en T peut être rejetée.

La phase organique est secouée pendant 1 heure avec une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium (2 M ; activité spécifique de T environ 3,5 MBq/ml).

- 20 L'aminopolyéther reste dans la phase organique et est prêt au recyclage sous cette forme. De cette phase aqueuse formée, on sépare par évaporation l'eau enrichie en tritium avec une activité spécifique de 3,5 MBq/ml. Le chlorure de tétraéthylammonium restant est rejeté.

- 25 Exemple 12.

Séparation du produit d'échange par extraction.

A un litre d'une solution aqueuse acide d'activité spécifique 1,5 MBq/ml, on ajoute une mole d'éther en couronne 18 couronne-6 et le pH est ajusté à 1
30 avec du HCl.

- On ajoute, comme phase d'extraction, 10 l d'hexane. Après quatre heures de mélange, on sépare les phases. Il reste environ 97 % du sel d'onium du polyéther dans la phase aqueuse. On fait passer la phase
35 aqueuse sur une colonne avec un échangeur d'ions DOWEX

50 WX 4 (50-100 mailles ; hauteur de la colonne 3 m, Ø 10 cm). L'éther protoné est retenu, l'éluat est rejeté. Dans l'élution subséquente avec de l'hydroxyde de tétraméthylammonium, ayant une activité (tritium) d'environ 1,9 MBq/ml, il est obtenu comme éluat une eau enrichie en T avec une activité spécifique de 2 MBq/ml. L'éther en couronne lié est élué avec du HCl 1 N. La solution d'éther en couronne acide est prêt au recyclage.

On agite la phase organique avec une solution environ 0,1 M d'hydroxyde de tétraméthylammonium pendant 1 heure, la base devant présenter une activité spécifique de T d'environ 2 MBq/ml. La phase aqueuse est évaporée. Le condensat ayant une activité spécifique de 2 MBq/ml est réuni avec la solution aqueuse obtenue auparavant, pour former le produit attendu.

Le chlorure de tétraméthylammonium restant est rejeté. L'éther en couronne restant dans la phase organique est débarrassé du solvant et recyclé en solution aqueuse acide.

20 Exemple 13.

Séparation du produit d'échange par extraction.

Une solution aqueuse acide ayant une concentration en deutérium de 2,5 mMole/l est ajustée avec du HCl de façon à devenir 2,1 M en H^+ . On ajoute alors 0,1 mole d'une solution fraîchement préparée d'acide triocyanhydrique.

A cette phase aqueuse, on ajoute une solution 0,2 M d'aminopolyéther $2D_2D$ dans le 1.1.2. trichloréthane. Les deux phases sont agitées ensemble pendant 6 heures, puis on les sépare. La phase aqueuse est appauvrie en D et est rejetée.

Le solvant organique est évaporé de la phase organique et recyclé. Le résidu est repris par une solution 2 M d'hydroxyde de tétraméthylammonium avec un enrichissement en deutérium d'au moins 0,0015 Mol %.

L'eau formée est évaporée. Le condensat est constitué par de l'eau enrichie en D avec une concentration en D de 3 mMble/l. Le résidu constitué par du chlorure de tétraméthylammonium est rejeté.

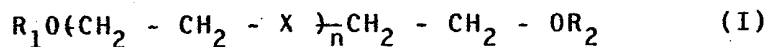
RE V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé pour l'enrichissement et la
séparation d'isotopes lourds de l'hydrogène (deutérium
et/ou tritium) à partir de courants de matières les con-
5 tenant, où chaque isotope d'hydrogène présent est échan-
gé suivant un équilibre chimique, procédé caractérisé
par les étapes de :

- a) mise en contact d'une solution acide protonique con-
tenant le deutérium et/ou le tritium, avec une ma-
10 tière du groupe des polyéthers ou aminopolyéthers à
chaîne droite, des polyéthers ou aminopolyéthers
macromonocycliques ou macro-polycycliques, et des
mélanges de ces matières sous forme libre ou protonée,
15 l'enrichissement en deutérium et/ou tritium s'effec-
tuant sur le produit de la réaction du cation d'hydro-
gène lourd avec la matière précieuse (sel de la ma-
tière),
- b) séparation du sel de matière précieuse de la solution
et
- 20 c) libération du ou des isotopes d'hydrogène à accumuler
sous forme d'oxyde de deutérium (HDO) et/ou d'oxyde
de tritium (HTO) par régénération de la matière pré-
cieuse ou de son sel, et recyclage de la matière pré-
cieuse pour réutilisation.

25 2°) Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que comme matière précieuse, on utilise
un seul ou un mélange de plusieurs polyéthers ou amino-
polyéthers à chaîne droite, avec une structure corres-
pondant à la formule générale :

30

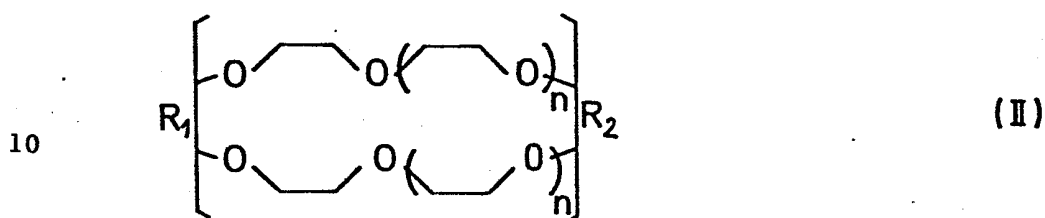


ou $X = O, NH$;

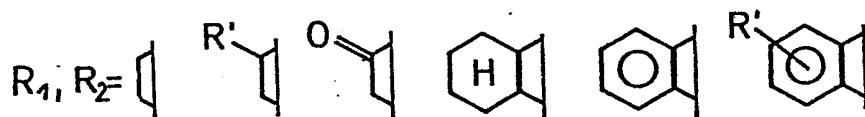
$n =$ un nombre de 0 à 5 ; et

35 $R_1, R_2 =$ un groupe alcoyle, aryle, ou un polymère.

3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme matière précieuse, on utilise un seul ou un mélange de plusieurs polyéthers macrocycliques avec une structure correspondant à la formule générale :

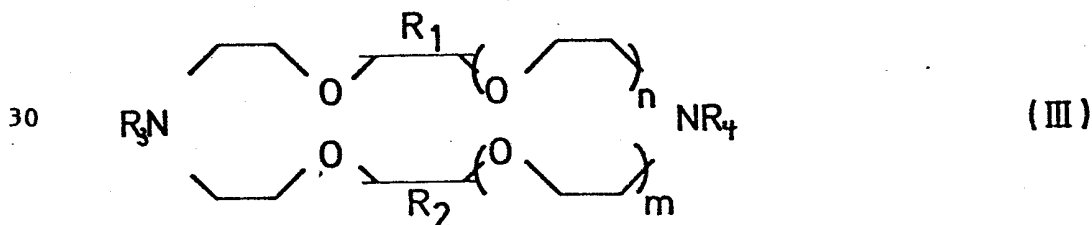


15 où n = un nombre de 0 à 6 ;



20 R' = un polymère ou un groupe alcoyle, alcoyle -O-,
alcoyle -CH₂NH-.

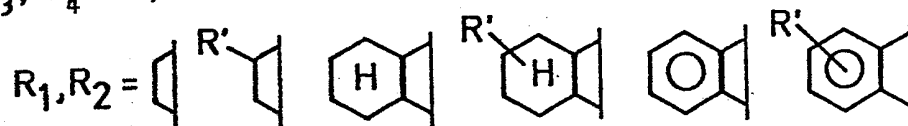
4°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme matière précieuse, on utilise un seul ou un mélange de plusieurs amino-polyéthers macro-monocycliques avec une structure correspondant à la formule générale :



où $m, n = 0, 1, 2$

42

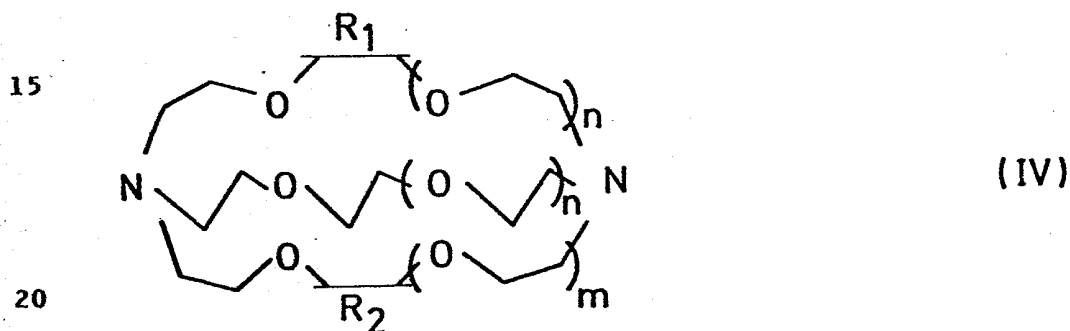
$R_3, R_4 = H$, un alcoyle avec 1 à 20 atomes de C



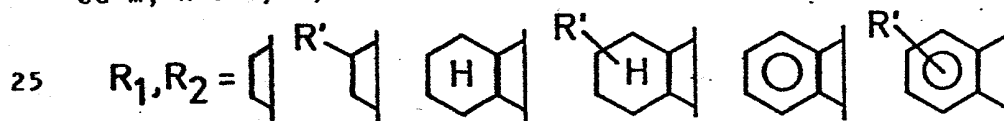
5

$R' =$ un polymère, un groupe-alcoyle, -O-alcoyle,
-NH-CH₂- alcoyle.

5°) Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que comme matière précieuse, on uti-
lise un seul ou un mélange de plusieurs aminopolyéthers
macro-bicycliques, avec une structure correspondant à
la formule générale :



où $m, n : 0, 1, 2$



$R' =$ un polymère, un groupe alcoyle, -O-alcoyle
-NH-CH₂-alcoyl.

30

6°) Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que comme matière précieuse, on uti-
lise un seul, ou un mélange de plusieurs amino-poly-
éthers macro-polycycliques.

7°) Procédé selon la revendication 1,
35 caractérisé en ce que pour toute libération d'oxyde de

deutérium et/ou d'oxyde de tritium à partir du sel de matière précieuse, (étape c)), un courant partiel du courant de produit obtenu précédemment, contenant de l'oxyde de deutérium et/ou de l'oxyde de tritium est re-
5 conduit dans l'étape c).

8°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation des sels contenant du D ou du T s'effectue par évaporation de la solution acide protonique.

10 9°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution protonique est une solution aqueuse, et que la séparation des sels contenant du D ou du T s'effectue par extraction de la solution aqueuse acide à l'aide d'un solvant organique, non mis-
15 cible à l'eau, et séparation des deux phases.

10°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation des sels deutérés ou tritiés s'effectue à l'aide d'un échangeur de cations acide et par séparation de l'échangeur et de la solution
20 protonique.

11°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation des sels de matière précieuse s'effectue par précipitation à partir de la solution protonique à l'aide de substances dont les
25 anions forment chacun avec au moins une matière précieuse, des sels ou composés peu solubles.

12°) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que comme substance de précipitation, on utilise au moins un des membres du groupe :

- 30 acide tétraiodobismutique (TIBA)
 acide perchlorique
 acide picrique
 acide hexafluorophosphorique
 acide hexafluoroantimonique
35 acide tétrafluoroborique.

13°) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que pour faciliter et améliorer la deshydratation, on ajoute à la solution à évaporer un ou plusieurs produits auxiliaires appartenant au groupe
5 des liquides organiques formant avec H_2O un azéotrope ayant un point d'ébullition compris entre 70 et 90°C.

14°) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que comme produit auxiliaire de deshydratation, on utilise un ou plusieurs des membres du
10 groupe acétone, benzène, toluène, xylène.

15°) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, comme produit auxiliaire de deshydratation, on utilise un ou plusieurs des membres du groupe acétonitrile, t-butanol, 1,2-dichloréthane, éthanol, heptane, méthanol, méthyl-vinyl-cétone, propionitrile, 1,1,2-trichloréthane, triéthylamine, vinyl-butyl-
15 éther.

16°) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'à la solution aqueuse et/ou organique, on ajoute un ou plusieurs produits auxiliaires du
20 groupe de substances en présence desquelles la solubilité des sels de matière précieuse dans les liquides organiques est accrue et qui facilitent ou améliorent le passage du sel dans la phase organique.

17°) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que, comme produit auxiliaire d'extraction, on utilise un ou plusieurs des acides très faibles du groupe :

30 acide mono-(2-éthylhexyl)-phosphorique (H_2MEHP)
acide bis-(2-éthylhexyl)-phosphorique ($HDEHP$)
acide 2-éthylhexyl/hydrogène-2-éthylhexylphosphonique
[$HEH(EHP)$]
acide dibutyl-butyl-phosphonique ($DBBP$)
acide bis-dodécyl-naphtaline-sulfonique ($HDDNS$).

18°) Procédé selon la revendication 16,

caractérisé en ce que, comme produit auxiliaire d'extraction, on utilise un ou plusieurs des acides faibles du groupe acide iodhydrique :

- acide thiocyanique
- 5 acide thiosulfurique
- acide p-toluène-sulfonique
- acide trifluoro-méthyl-sulfonique
- acide 2,4,6-triméthyl-benzoïque

19°) Procédé selon la revendication 9,
10 caractérisé en ce que, à la solution organique, on ajoute un ou plusieurs produits auxiliaires du groupe de substances qui améliorent les propriétés de dissolution de l'agent d'extraction organique pour le sel de matière précieuse, notamment du groupe :

- 15 dibutylphosphite
- dibutylphosphate (HDBP)
- tributylphosphate (TBP)
- trioctylphosphinoxyde (TOPO)
- théonyltrifluoroacétone (HTTA).

20 20°) Procédé selon la revendication 9,
caractérisé en ce que, à la solution aqueuse, on ajoute un ou plusieurs produits auxiliaires du groupe des substances de relargage, qui réduisent la solubilité du sel de matière précieuse dans la phase d'extraction aqueuse,
25 sans provoquer la formation d'un produit concurrent de cette matière.

21°) Procédé selon la revendication 20,
caractérisé en ce que comme produit auxiliaire d'extraction, on utilise un ou plusieurs sels du groupe :
30 chlorure de lithium, nitrate de lithium, sulfate de lithium, chlorure de magnésium, nitrate de magnésium, sulfate de magnésium.

22°) Procédé selon la revendication 10,
caractérisé en ce que pour séparer le sel de matière
35 précieuse deutéré ou tritié, à l'aide d'un échangeur de

cations acide, on ajoute à la solution aqueuse un ou plusieurs produits auxiliaires du groupe des sels de lithium qui facilitent ou améliorent la fixation du sel sur l'échangeur de cations.

5 23°) Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que, comme produit auxiliaire, on utilise un ou plusieurs des sels du groupe : chlorure de lithium, nitrate de lithium, sulfate de lithium, acétate de lithium.

10 24°) Procédé selon l'une des revendications 1 et 9, caractérisé en ce que la séparation des sels extraits de la phase organique s'effectue par distillation du solvant organique.

15 25°) Procédé selon l'une des revendications 1 et 9, caractérisé en ce que la phase organique est amenée au contact d'un acide aqueux, dont la concentration spécifique en isotope lourd est ajustée, par recyclage d'un courant partiel de produit, à la proportion d'enrichissement qui règne dans le sel de matière
20 précieuse, et que cette matière contenant l'isotope lourd passe dans la phase aqueuse (réaction de "stripping" ou extraction en retour).

25 26°) Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que pour l'extraction en retour, on utilise un acide minéral de 1 à 5 M.

30 27°) Procédé selon l'une des revendications 10 ou 22, caractérisé en ce que l'échangeur d'ions est amené au contact, ou élué avec un acide aqueux dont la concentration en isotope lourd est ajustée, que la matière précieuse contenant l'isotope lourd passe dans la phase aqueuse, et que l'échangeur d'ions est régénéré.

35 28°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la libération de l'oxyde de deutérium et/ou de l'oxyde de tritium à partir du sel de matière précieuse ou de sa solution protonique s'effectue

par traitement avec une base.

29°) Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que la libération de l'oxyde de deutérium et/ou de l'oxyde de tritium à partir
5 du sel de matière précieuse contenu dans, ou sur une phase de support (solution organique ou échangeur de cations) et la séparation de l'oxyde de deutérium et/ou l'oxyde de tritium de la matière précieuse s'effectue par traitement avec une base.

10 30°) Procédé selon l'une des revendications 28 ou 29, caractérisé en ce que comme base, on utilise une substance dont le cation n'est pas, ou n'est que faiblement complexé par la matière précieuse.

15 31°) Procédé selon l'une des revendications 28 ou 29, caractérisé en ce que comme base, on utilise un hydroxyde de tétraalcoylammonium et/ou un hydroxyde d'ammonium d'amine cyclique et/ou de l'hydroxyde de lithium et/ou de l'hydroxyde de césium.

20 32°) Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que comme hydroxyde de tétraalcoylammonium, on utilise un ou plusieurs des composés du groupe :

hydroxyde de tétraméthylammonium
hydroxyde de tétraéthylammonium
25 hydroxyde de tétrapropylammonium
hydroxyde de tétra-n-butylammonium
hydroxyde de tétra-t-butylammonium.

33°) Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que comme hydroxyde d'ammonium d'amine
30 cyclique, on utilise l'un ou plusieurs des produits du groupe : pyrrol, pyrrolidine, pyridine, benzopyrrol et quinoléine.

34°) Procédé selon l'une des revendications 28 ou 29, caractérisé en ce que la base contient l'isotope
35 lourd d'hydrogène à enrichir dans une même concentration que le sel de matière précieuse (avant la libération).

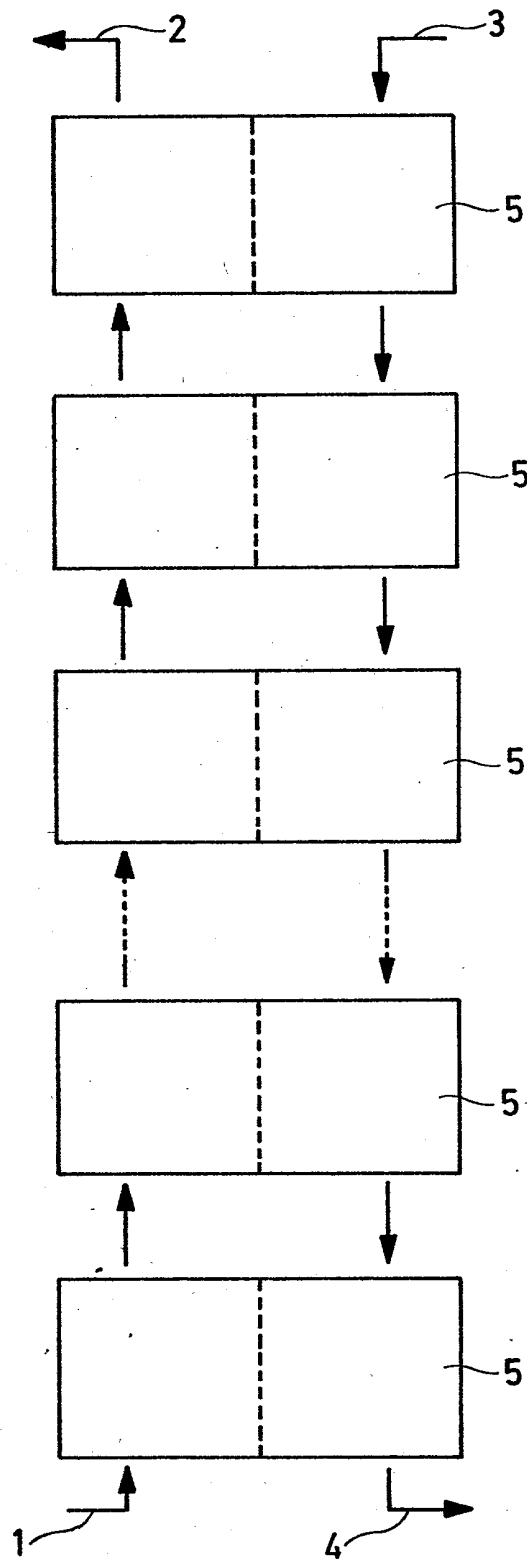


Fig. 1

Fig. 2

