

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 13758

⑤④ Procédé d'enrichissement d'un isotope dans un mélange d'isotopes d'uranium.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). B 01 D 59/50.

②② Date de dépôt..... 20 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 22 juin 1979, n° 78069/79.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

⑦① Déposant : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Tetsuya Miyake, Kunihiko Takeda et Hatsuki Onitsuka.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour séparer chimiquement des isotopes d'uranium par chromatographie d'oxydation-réduction en utilisant un échangeur d'anions.

5 On sait que les isotopes d'uranium peuvent être séparés en développant une zone d'adsorption de l'uranium sur un échangeur d'anions comme à son état de déplacement, tout en oxydant la zone d'adsorption d'uranium à sa région frontale et en
10 réduisant la zone d'adsorption d'uranium à sa région arrière (voir brevet britannique n° 1 443 962, brevets US n° 4 049 769, 4 092 398, 4 112 044 et 4 118 457). Selon ces procédés, on peut obtenir une efficacité relativement élevée pour la séparation des isotopes
15 d'uranium.

La présente invention a pour objet une plus ample amélioration de l'efficacité de la séparation des isotopes d'uranium.

Cet objet est réalisé selon la présente invention
20 qui permet d'atteindre une amélioration de la séparation des isotopes d'uranium en faisant passer une solution dans un agent solvant des isotopes d'uranium à travers un échangeur d'anions afin de former ainsi sur l'échangeur d'anions une limite (A) entre une zone
25 d'adsorption de l'uranium et une zone adjacente d'un agent réducteur et/ou une limite (B) entre une zone d'adsorption de l'uranium et une zone adjacente d'un agent oxydant, la zone d'adsorption de l'uranium avançant à travers l'échangeur d'anions et en entreprenant la
30 réduction à la limite (A) et/ou l'oxydation à la limite (B). Selon ce perfectionnement, on emploie, comme agent solvant, une composition comprenant (a) un solvant ayant une constante diélectrique d'au moins 80 à 20°C, (b) de l'acide chlorhydrique et (c) au moins de
35 l'acide bromhydrique ou de l'acide sulfurique, l'agent solvant ayant une concentration en ion hydrogène de l'ordre de 0,1 M/l à environ 10 M/l, une concentration totale en ion de chlore de l'ordre de 0,1 M/l à environ

12 M/l, au moins l'ion brome ou sulfate étant présent à raison d'environ 0,01 M/l à environ 10 M/l, l'autre étant présent à raison de 0 à 10 M/l, les matériaux passant à travers l'échangeur d'ions a une allure telle
5 que la vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium à travers l'échangeur d'ions soit d'au moins environ 1 cm par minute.

Selon la présente invention, l'utilisation du solvant ci-dessus décrit avec l'acide chlorhydrique et au moins de
10 l'acide bromhydrique ou de l'acide sulfurique, sert à stabiliser la concentration en uranium dans une zone d'adsorption de l'uranium ce qui, à son tour, améliore l'enrichissement et améliore simultanément les
15 sélectivités de l'ion U (IV) et de l'ion U(VI) sur un échangeur de chaleur par rapport à leurs solutions en contact avec cet échangeur. De même, quand la zone d'adsorption de l'uranium avance à la vitesse de migration de l'ordre de 1 cm par minute ou plus, il y a une perturbation minimale de la zone d'adsorption
20 de l'uranium avec des limites nettes, avec pour résultat une forte efficacité de la séparation des isotopes d'uranium.

Le solvant utilisé ici désigne un agent solvant à l'exclusion de l'acide chlorhydrique, de l'acide
25 bromhydrique, de l'acide sulfurique et de leurs sels de métaux, l'agent oxydant, l'agent réducteur et les ions uranium.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et sulfurique comprennent les acides ajoutés tels quels ainsi que ceux
30 formés dans l'agent solvant. Par exemple, dans un agent solvant obtenu en mélangeant HCl avec NaBr, HBr se forme et cela peut constituer l'un de (c) ci-dessus tandis que HCl ajouté peut constituer (b) ci-dessus.

35 Afin de maintenir stable les ions métalliques dans l'agent solvant pour la séparation des isotopes d'uranium et de maintenir la concentration en uranium dans une zone d'adsorption de l'uranium, la concentration en

ion hydrogène est comprise entre environ 0,1 M/l et environ 10 M/l, la concentration totale en ion de chlore est comprise entre environ 0,1 M/l et environ 12 M/l, l'ion de brome ou de sulfate étant présent à raison d'environ 0,1 M/l à environ 10 M/l, l'autre étant présent à raison de 0 à 10 M/l. Du point de vue sélectivité vis-à-vis d'une résine échangeuse d'anions, il est préférable que la concentration totale en ion de chlore soit de l'ordre de 1,6 M/l à environ 7 M/l et que la concentration totale en ion de brome soit de l'ordre de 0,3 M/l à environ 6 M/l, et/ou qu'une concentration totale en ion sulfate soit de 0,1 M/l à environ 2,2 M/l. La concentration totale en ion de chlore dans le cas présent signifie une quantité totale d'ion de chlore dans l'agent solvant et d'ion de chlore en coordination avec les ions d'hydrogène ou d'un métal. En ce qui concerne l'ion total de brome et/ou l'ion total de sulfate, on peut employer la même définition qu'avec l'ion de chlore.

La concentration en ion hydrogène dans la solution peut être contrôlée en employant de l'acide chlorhydrique, de l'acide bromhydrique ou de l'acide sulfurique ou, si nécessaire ou si on le souhaite, tout mélange d'entre eux. De même, afin de contrôler la concentration en ion de chlore, ion de brome et ion sulfate indépendamment de l'ion hydrogène, il est possible d'employer des sels des acides inorganiques ci-dessus décrits, c'est-à-dire des sels d'un ion d'un métal ayant une adsorbabilité faible sur un échangeur d'anions comme des chlorures, bromures et sulfates de sodium, potassium, calcium, ammonium, lithium, beryllium, nickel (II), chrome (III) ou cobalt (II), ou des sels d'un ion d'un métal pouvant être employé comme l'agent réducteur et l'agent oxydant dans la présente invention.

Le terme "constante diélectrique" employé ici est décrit dans "Organic Solvents" de John A. Riddick et William B. Bunger, 3ème édition, Wiley-Interscience, New York, Janvier 1970.

On peut citer comme solvants ayant une constante diélectrique d'au moins 80, que l'on peut employer, l'eau, le formamide, le N-méthylacétamide, le N-méthylformamide, le N-méthylpropionamide, le N-méthylbutylamide, le carbonate d'éthylène et leurs mélanges.

La vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium est principalement déterminée par des facteurs tels que le rapport de la quantité d'écoulement d'une solution de développement à l'aire en section transversale d'une colonne de développement, l'adsorbabilité de l'uranium dans la zone d'adsorption de l'uranium sur la résine échangeuse d'anions, la concentration de l'agent réducteur utilisé pour le développement, l'adsorbabilité de l'agent oxydant sur la résine échangeuse d'anions, et autres.

La vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium que l'on peut employer dans l'invention est typiquement d'au moins environ 1 cm par minute et sa limite supérieure est déterminée par la chute de pression dans la colonne de développement employée. Dans des buts pratiques, une vitesse préférée de migration de la zone d'adsorption de l'uranium est comprise entre environ 1 cm par minute et environ 500 cm par minute, et mieux entre environ 3 cm par minute et environ 100 cm par minute.

Les agents réducteurs préférés que l'on peut utiliser avec la solution ci-dessus décrite comprennent des composés de Cr(II), Cu(I), V(II), V(III), Mo(III), Sn(II) et Ti(III).

Les agents oxydant préférés que l'on peut utiliser en combinaison avec la solution ci-dessus décrite comprennent des composés de V(V), Fe(III), Ce(IV), Tl(III), Mo(VI) et Mn(VII).

Avec les conditions ci-dessus décrites de la solution et les agents réducteurs et agents oxydants ci-dessus décrits, la concentration de l'agent solvant peut être maintenue constante indépendamment de la vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium.

Il y a trois types de modes de réalisation pour les systèmes de séparation des isotopes d'uranium que l'on peut employer dans la présente invention, c'est-à-dire une méthode de passage ou d'affleurement par réduction, une
5 méthode de passage ou d'affleurement par oxydation et une méthode en bande.

La méthode de passage ou d'affleurement par réduction consiste à faire passer une solution acide à travers une colonne de développement garnie d'un échangeur pour
10 conditionner l'échangeur, à amener une solution d'uranyle ou une solution mélangée d'uranyle et uraneuse à la colonne pour adsorber l'uranium sur l'échangeur, à introduire une solution d'un agent réducteur dans la colonne pour réduire l'uranium et faire avancer la zone
15 d'adsorption de l'uranium afin d'obtenir ainsi une région proche de la limite de réduction de la zone d'adsorption de l'uranium qui est enrichie en uranium 235.

La méthode de passage ou d'affleurement par oxydation consiste à faire passer une solution acide à travers
20 une colonne de développement garnie d'un échangeur pour conditionner l'échangeur, à amener une solution d'un agent oxydant à la colonne pour adsorber l'agent oxydant sur l'échangeur, à introduire une solution uraneuse ou uraneuse et d'uranyle mélangée dans la colonne
25 pour effectuer l'oxydation avec formation d'une limite d'oxydation et migration de la zone d'adsorption de l'uranium, pour obtenir ainsi une région proche de la limite d'oxydation de la zone d'adsorption de l'uranium épuisée en uranium 235.

La méthode en bande consiste à faire passer une solution d'acide chlorhydrique à travers une colonne de développement garnie d'un échangeur pour conditionner
30 l'échangeur, à amener une solution d'un agent oxydant à la colonne pour adsorber l'agent oxydant sur l'échangeur, à amener une solution uraneuse ou mélangée uraneuse et
35 d'uranyle à la colonne pour effectuer l'oxydation avec formation d'une zone d'adsorption de l'uranium, et à amener de plus une solution d'un agent réducteur à la colonne, pour

développer ainsi la zone d'adsorption de l'uranium par déplacement tout en effectuant l'oxydation à l'extrémité en aval de la zone d'adsorption de l'uranium et en effectuant la réduction à l'extrémité amont de la zone d'adsorption de l'uranium. Selon la méthode en bande, on peut obtenir une région ayant une concentration supérieure en uranium 238 à proximité de la limite d'oxydation de la zone d'adsorption de l'uranium et une région ayant une concentration supérieure en uranium 235 à proximité de la limite de réduction de la zone d'adsorption de l'uranium.

Dans ces trois méthodes, la sorte des acides ou les concentrations en ion de chlore, ion de brome et ion de sulfate que l'on peut employer pour la solution d'uranium et la solution de l'agent oxydant peuvent différer de celles pour la solution de l'agent réducteur. Afin de réduire la perturbation aux limites de la zone d'adsorption de l'uranium, il est préférable que ces sortes d'acides et leurs concentrations soient les mêmes.

On peut citer, comme échangeurs d'anions que l'on peut employer dans l'invention, des produits chlorométhylés et aminés d'un polymère réticulé de poids moléculaire élevé préparé par copolymérisation par addition de styrène, vinyltoluène et éthylvinylbenzène avec du divinylbenzène comme composants principaux ; des produits aminés d'un polymère réticulé préparé par copolymérisation par addition, comme composants principaux, d'un monomère ayant un groupe actif comme du chlorométhylstyrène, de la méthyléthyl cétone, de l'époxy butadiène ou de l'acrylamide avec un monomère réticulant tel que du divinylbenzène ou du cyanurate de triallyle ; des polymères réticulés préparés par polymérisation d'un monomère ayant un azote pouvant devenir un groupe d'échange comme un N-vinylsuccinimide, un N-vinylphthalimide, un vinylcarbazole, un vinylimidazole, de la vinylpyridine, du vinyltétrazole, de la vinylquinoline ou de la divinylpyridine comme composant principal ou par copolymérisation d'un tel monomère ayant un azote capable de devenir un

- groupe d'échange avec un monomère réticulant, si on le souhaite, ou des produits réactionnels avec un tel monomère ayant un azote pouvant devenir un groupe d'échange ; un polycondensat réticulé préparé par condensation d'une
- 5 amine comme de la polyéthylèneimine ou de l'hexaméthylène-diamine avec un composé polyfonctionnel ; et ceux où un liquide dont les ions sont échangeables comme un tributylphosphate ou une trioctylamine est supporté sur la surface solide d'un gel de silice ou d'une zéolite.
- 10 La température que l'on peut employer dans la séparation des isotopes d'uranium selon l'invention peut varier fortement, selon la sélectivité de l'uranium pour l'échangeur d'anions qui est déterminée par l'agent
- 15 oxydant, l'agent réducteur, les concentrations des acides inorganiques employés, et la vitesse d'oxydation-réduction de l'uranium, et elle est typiquement comprise entre environ 10 et environ 250°C et mieux entre environ 80 et environ 170°C.
- 20 Le procédé selon l'invention sera maintenant illustré en plus de détail en se référant aux exemples qui suivent, mais ces exemples ne doivent en aucun cas limiter l'invention. Dans les exemples et exemples de comparaison qui suivent, une solution uraneuse concentrée a été
- 25 préparée en dissolvant de l'uranium métallique dans de l'acide chlorhydrique 12N (réactif garanti) pour former une solution de chlorure uraneux, et une solution d'uranyle concentrée a été préparée en ajoutant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à une quantité
- 30 nécessaire de la solution uraneuse concentrée pour oxyder l'uranium (IV) en uranium (VI) et en retirant le peroxyde d'hydrogène en excès en chauffant. Comme agents oxydants et agents réducteurs, on a employé des composés commercialisés et des composés de
- 35 V(II), Cr(II) et Mo(III) ont été préparés en soumettant des solutions des composés de V(III), Cr(III) et Mo(VI) dans de l'acide chlorhydrique à une réduction électrolytique. En utilisant ces solutions préparées on a obtenu des solutions de conditionnement, des solutions d'agents

oxydants, des solutions d'agents réducteurs et des solutions d'uranium. Le rapport des isotopes d'uranium 235/uranium 238 (ci-après rapport des isotopes "U235/U238") dans l'uranium de départ employé dans ces exemples et exemples de comparaison était de 0,007252.

Exemple 1.

Une résine échangeuse d'anions préparée en chlorométhylant un copolymère de styrène-divinylbenzène puis en quaternisant le copolymère avec de la triméthylamine, et ayant une capacité d'échange de 4,3 meq/g-résine sèche, le divinylbenzène étant employé en une quantité de 10% en poids dans la synthèse du copolymère de styrène-divinylbenzène, fut introduite uniformément jusqu'à 900 mm dans une colonne chemisée de développement ayant un diamètre interne de 20 mm et une longueur de 1000 mm. On amena, au sommet de la colonne, par une pompe, 10 litres d'une solution aqueuse de conditionnement contenant un acide et des sels d'acides inorganiques à la quantité indiquée au tableau 1, pour conditionner la couche de la résine échangeuse d'anions. Alors, une solution aqueuse d'un agent oxydant ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus un agent oxydant en une quantité indiquée au tableau 1 fut amenée au sommet de la colonne pour adsorber l'agent oxydant sur la résine échangeuse d'anions jusqu'à ce que la composition de la solution au fond de la colonne devienne égale à la composition de la solution aqueuse amenée de l'agent oxydant. Alors, une solution aqueuse d'uranium ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus l'ion uranium (IV) en une quantité indiquée au tableau 1, fut amenée au sommet de la colonne pour former une zone d'adsorption de l'uranium et subséquemment, une solution aqueuse d'un agent réducteur ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus un agent réducteur à la quantité indiquée au tableau 1, au débit indiqué au tableau 1 pour développer la zone d'adsorption de l'uranium par déplacement à une

vitesse de migration et une distance de migration indiquées au tableau 1. L'éluant au fond de la colonne fut recueilli sous forme de fractions séparées de 2,0 ml, et les concentrations d'uranium dans les régions proche de la limite d'oxydation et proche de la limite de réduction de la zone d'adsorption de l'uranium furent déterminées par spectrophotométrie et les solutions d'uranium dans les régions proche de la limite d'oxydation et proche de la limite de réduction furent recueillies et purifiées, et on mesura le rapport des isotopes U^{235}/U^{238} en utilisant un spectromètre de masse. Les résultats sont indiqués au tableau 1.

Exemples 2 à 21

On répéta les mêmes processus qu'à l'exemple 1 en utilisant une solution aqueuse de conditionnement, une solution aqueuse d'un agent oxydant ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus un agent oxydant, une solution aqueuse d'uranium ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus l'ion uranium (IV) et une solution aqueuse d'un agent réducteur ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus un agent réducteur, à un débit de la solution de l'agent réducteur et une vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium indiqués au tableau 1.

Avec une distance de migration de la zone d'adsorption de l'uranium atteignant 5,5 m, le dispositif pour l'enrichissement des isotopes d'uranium était construit en reliant de façon appropriée l'une des cinq colonnes de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 1000 mm comme à l'exemple 1, une colonne de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 500 mm et une colonne de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 300 mm, chacune étant équipée d'une chemise, par des soupapes de commutation à trois voies, en série, et en introduisant la même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1,

dans ces colonnes.

Avec une distance de migration de la zone d'adsorption de l'uranium plus longue que 5,5 m, le dispositif était construit en reliant trois colonnes chemisées de développement
5 ment ayant un diamètre interne de 20 mm et une longueur de 1000 mm comme à l'exemple 1, par des soupapes de commutation à trois voies en série. D'abord, les trois colonnes remplies de la même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1 furent conditionnées par la solution
10 aqueuse de conditionnement. Deuxièmement, aux première à troisième colonnes on amena la solution aqueuse de l'agent oxydant pour adsorber l'agent oxydant sur la résine échangeuse d'anions. Troisièmement, à la première colonne on amena la solution aqueuse d'uranium pour
15 former une zone d'adsorption de l'uranium. Quatrièmement, la solution aqueuse de l'agent réducteur fut amenée à la première colonne pour effectuer la migration de la bande d'adsorption de l'uranium et à la fin de la migration de la zone d'adsorption de l'uranium de la
20 première colonne à la seconde colonne, le débit liquide de la première colonne à la seconde fut interrompu par la soupape de commutation à trois voies. Cinquièmement, la solution aqueuse de l'agent réducteur fut amenée à la seconde colonne pour effectuer la migration de la
25 zone d'adsorption de l'uranium tandis que la solution aqueuse de l'agent oxydant était amenée à la première colonne pour adsorber l'agent oxydant sur la résine échangeuse d'anions. Alors, on répéta ces processus jusqu'à ce que l'on ait atteint une distance souhaitée
30 de migration de la zone d'adsorption de l'uranium. Avec une distance de migration ayant une fraction inférieure à 1 m, la colonne de développement d'une longueur de 500 mm ou 300 mm est connectée aux trois colonnes de développement ci-dessus décrites d'une
35 longueur de 1000 mm.

[illegible]

Tableau 1. (Suite)

Exemple n°	Solution aqueuse de conditionnement (M/l.)	Agent oxydant (M/l.)	Ion uranium (M/l.)	Agent réducteur (M/l.)	Débit de la solution de l'agent réducteur (ml/minute)	Zone d'adsorption de l'uranium		Rapport des isotopes U235/U238	
						Vitesse de migration (cm/minute)	Distance de migration (m)	Limite d'oxyda- tion	Limite de réduction
13	HCl	2,3	ion U(IV)	ion Ti(III)	228	31,0	18,60	0,006829	0,007700
	H ₂ SO ₄	0,8	0,1	0,2					
	NiCl ₂	1,2							
14	HCl	3,6	ion U(IV)	ion Sn(II)	41,5	5,8	3,48	0,006888	0,007637
	H ₂ SO ₄	1,8	0,1	0,15					
	Li ₂ SO ₄	0,3							
15	HCl	1,0	ion U(IV)	ion V(III)	203	31,0	18,70	0,006760	0,007776
	HBr	0,5	0,3	0,7					
	LiCl	1,8							
16	FeSO ₄	0,7	ion Fe(III)	ion Cr(II)	24	4,1	2,46	0,06932	0,007585
	HCl	1,0	0,2	0,5					
	H ₂ SO ₄	1,3							
17	NiBr ₂	1,0	ion U(VI)	ion Mo(III)	53,4	12,2	7,32	0,006893	0,007629
	Li ₂ SO ₄	0,9	0,2	0,3					
	HCl	0,5							
18	HBr	0,4	ion Ce(IV)	ion Cu(I)	106	17,1	10,20	0,006924	0,007599
	H ₂ SO ₄	1,5	0,2	0,4					
	FeCl ₂	0,4	0,04						
	Li ₂ SO ₄	0,8							

Tableau 1.
(Suite)

Exemple n°	Solution aqueuse de conditionne- ment (M/l)	Agent oxydant (M/l)	Ion uranium (M/l)	Agent réducteur (M/l)	Débit de la solution de l'agent réducteur (ml/minute)	Zone d'adsorption de l'uranium		rapport des isotopes U235/U238 (rapport molaire)	
						Vitesse de migration (cm/minute)	Distance de migration (m)	Limite d'oxyda- tion	Limite de réduction
19	HCl								
	NiCl ₂	ion Ti(III)	ion U(IV)	ion V(II)	98,6	25,2	15,10	0,006784	0,007748
	LiBr	0,01	0,3	0,3					
	FeSO ₄								
20	HCl								
	HBr	ion Fe(III)	ion U(IV)	ion Ti(III)	460	52,5	31,50	0,006741	0,007800
	H ₂ SO ₄	0,01	0,05	0,1					
	LiCl								
21	NiSO ₄								
	HCl								
	HBr	ion V(V)	ion U(IV)	ion Sn(II)	91,6	8,8	5,28	0,006950	0,007563
	H ₂ SO ₄	0,08	0,1	0,2					
	CoBr ₂								
	Li ₂ SO ₄								

Note : 80 ml de la solution d'uranium : exemples 1, 3-12, 14-16, 18 et 20
 70 ml de la solution d'uranium : exemples 2, 13, 17, 19 et 21
 60 ml de la solution d'uranium : exemple 5.

Exemples 22 et 23 et exemples de comparaison 1 et 2.

Le dispositif pour l'enrichissement des isotopes d'uranium fut construit en reliant trois colonnes chemisées de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 1000 mm comme aux exemples 20 et 21, avec des soupapes de connexion à trois voies en série, et en introduisant la même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1 dans ces colonnes. Aux première à troisième colonnes on amena 10 l d'une solution aqueuse de conditionnement contenant un acide et des sels d'acides inorganiques en une quantité indiquée au tableau 2 par une pompe pour conditionner la couche de la résine échangeuse d'anions puis aux première à troisième colonnes on amena une solution aqueuse d'uranium ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus 0,03 M/l d'ion uranium (VI) pour adsorber l'ion uranium (VI) sur la résine échangeuse d'anions dans les première à troisième colonnes jusqu'à ce que la composition de la solution au fond de la troisième colonne devienne égale à la composition de la solution aqueuse d'uranium amenée. Alors, une solution aqueuse d'un agent réducteur ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus 0,3 M/l de l'ion Cr(II) fut amenée aux première à troisième colonnes à un débit indiqué au tableau 2 pour développer la zone d'adsorption de l'uranium par déplacement. L'éluant du fond de la troisième colonne fut recueilli sous forme de fractions séparées de 2,0 ml et la concentration de l'uranium dans la région proche de la limite de réduction de la zone d'adsorption de l'uranium fut déterminée par spectrophotométrie et également la solution d'uranium dans la région proche de la limite de réduction fut recueillie et purifiée, et le rapport des isotopes U235/U238 fut mesuré en utilisant un spectromètre de masse. Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Exemple de comparaison n°3

On répéta le processus de l'exemple 22 pendant la même période de développement qu'à l'exemple 22 mais en employant une colonne chemisée de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 500 mm, et remplie de la même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1, et avec un débit de la solution aqueuse de l'agent réducteur de 3,3 ml/mn. Le rapport des isotopes U235/U238 dans la région proche de la limite de réduction était de 0,007502.

Tableau 2.

Exemple n°	Solution aqueuse de conditionne- ment (M/l)	Débit de la solution de l'agent réducteur (ml/mn)	Zone d'adsorption de l'uranium		Rapport des isotopes U235/U238 (rapport molaire)
			Vitesse de migration (cm/mn)	Distance de migration (m)	
22	HCl 2,0	27,6	4,2	2,52	0,007636
	LiCl 2,8				
	HBr 1,5				
	HCl 2,0				
Essai de comparaison n°	LiCl 2,8	27,3	4,2	2,52	0,007641
	HBr 1,5				
	HCONH ₂ 2,0				
1	HCl 3,5	28,3	4,2	2,52	0,007533
	LiCl 2,8				
2	HCl 3,5	29,1	4,2	2,52	0,007563
	LiCl 2,8				
	CH ₃ OH 5,0				
3	HCl 2,0	3,3	0,5	0,30	0,007502
	LiCl 2,8				
	HBr 1,5				

Exemple 24

Le dispositif pour l'enrichissement des isotopes d'uranium fut construit en reliant cinq colonnes chemisées de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 1000 mm comme à l'exemple 1, avec des soupapes de commutation à trois voies en série, et en introduisant la même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1, dans ces colonnes. Aux première à cinquième colonnes on amena 10 l d'une solution aqueuse de conditionnement contenant 3,1 M/l d'acide chlorhydrique, 1,2 M/l de chlorure d'ammonium et 0,1 M/l d'acide sulfurique, au moyen d'une pompe, pour conditionner la couche de la résine échangeuse d'anions dans les colonnes. Alors, une solution aqueuse d'un agent oxydant ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus 0,03 M/l de l'ion Fe(III), fut amenée aux première à cinquième colonnes pour adsorber l'agent oxydant sur la résine échangeuse d'anions dans les colonnes jusqu'à ce que la composition de la solution au fond de la cinquième colonne devienne égale à celle de la solution aqueuse amenée de l'agent oxydant. Alors, une solution aqueuse d'uranium ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus 0,15 M/l d'ion U(IV) et 0,02 M/l d'ion U(VI) fut amenée à la première colonne pour développer la zone d'adsorption de l'uranium par déplacement tout en formant une limite d'oxydation de la première à la cinquième colonne à une vitesse de migration de 7,9 cm/mn et une distance de migration de 4,74 m. L'éluant du fond de la cinquième colonne fut recueilli sous forme de fractions séparées de 2,0 ml et la concentration en uranium dans la région proche de la limite d'oxydation fut déterminée par spectrophotométrie et la solution d'uranium dans la région proche de la limite d'oxydation fut recueillie et purifiée, et le rapport des isotopes U^{235}/U^{238} fut mesuré en utilisant un spectromètre de masse et se révéla être de 0,00 6898

Exemple 25.

Le dispositif pour l'enrichissement des isotopes d'uranium fut construit en reliant quatre colonnes chemisées de développement d'un diamètre interne de 20 mm et d'une longueur de 1000 mm comme à l'exemple 1, avec des soupapes de commutation à trois voies en série, et en introduisant la même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1, dans ces colonnes. Aux première à quatrième colonnes on amena 10 l d'une solution aqueuse de conditionnement contenant 0,2 M/l d'acide chlorhydrique, 1,0 M/l d'acide bromhydrique, 0,4 M/l de sulfate de nickel et 3,0 M/l de carbonate d'éthylène, au moyen d'une pompe, pour conditionner la couche de la résine échangeuse d'anions dans les quatre colonnes. Alors, une solution aqueuse d'un agent oxydant ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus 0,007 M/l de l'ion Tl (III) fut amenée aux première à quatrième colonnes pour adsorber l'agent oxydant sur la résine échangeuse d'anions dans les colonnes jusqu'à ce que la composition de la solution au fond de la quatrième colonne devienne égale à celle de la solution aqueuse amenée de l'agent oxydant. Alors, une solution aqueuse d'uranium ayant la même composition que la solution aqueuse de conditionnement et contenant de plus 0,10 M/l d'ion U(IV) et 0,01 M/l d'ion U(VI) fut amenée à la première colonne pour développer la zone d'adsorption de l'uranium par déplacement tout en formant une limite d'oxydation de la première à la quatrième colonne à une vitesse de migration de 5,8 cm/mn et une distance de migration de 3,5 m. L'éluant du fond de la quatrième colonne fut recueilli sous forme de fractionsséparéesde 2,0 ml et la concentration en uranium dans la région proche de la limite d'oxydation fut déterminée par spectrophotométrie et la solution d'uranium dans la région proche de la limite d'oxydation fut recueillie et purifiée, le rapport des isotopes U235/U238 étant mesuré en utilisant un spectromètre de masse, comme étant de 0,006894.

Exemple 26.

Dans 1,5 l de formamide, on souffla du chlorure d'hydrogène gazeux et la concentration en chlorure d'hydrogène fut mesurée par titration, pour être de 2,1M/l.

5 A cette solution on ajouta 6 M de bromure de sodium pour former une solution de conditionnement. De même, 120 g d'uranium métallique furent dissous dans 1000 ml de la solution de conditionnement et le liquide surnageant fut séparé par filtration et amené à une bouteille de lavage au gaz.

10 Alors, la bouteille fut placée dans un bain à température constante de 80°C et de l'oxygène gazeux fut introduit dans la bouteille pour oxyder l'ion U(IV) en ion U(VI), pour donner une solution concentrée d'uranium. La concentration de l'ion U(VI) fut mesurée par un spectrophotomètre à enregistrement automatique et était de 0,42 M/l.

15 Subséquemment, on dilua 400 ml de la solution concentrée d'uranium avec la solution de conditionnement pour donner 5 l d'une solution d'uranium. Par ailleurs, 0,3 M d'un trichlorure de titane commercialisé fut dissous dans la solution de conditionnement pour donner 1,5 l d'une solution d'un agent réducteur.

20

La même résine échangeuse d'anions qu'à l'exemple 1 fut séchée dans un séchoir à pression réduite, transformée en bouillie avec la solution de conditionnement et introduite jusqu'à une hauteur de 820 mm dans une colonne chemisée de développement d'une longueur de 1000 mm et d'un diamètre interne de 20 mm. Alors, on amena 5 l de la solution de conditionnement à la colonne pour conditionner la couche de la résine échangeuse d'anions et subséquemment

25 on amena 5 l de la solution d'uranium dans la colonne pour adsorber l'ion uranium (VI) sur la résine échangeuse d'anions. Alors, la solution de l'agent réducteur fut amenée à la colonne à un débit de 12 ml/mn pour développer la zone d'adsorption de l'uranium par déplacement. La

30 vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium était de 1,4 cm/mn. L'éluant du fond de la colonne fut recueilli sous forme de fractionsséparéesde 2,0 ml et la concentration en uranium dans la région proche de la

35

limite de réduction fut déterminée par spectrophotométrie et la solution d'uranium dans la région proche de la limite de réduction fut recueillie et purifiée, le rapport des isotopes U^{235}/U^{238} étant mesuré en utilisant un spectromètre de masse, et se révéla être de 0,007563.

5 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des
10 moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

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

1. Procédé pour l'enrichissement d'un isotope dans un mélange d'isotopes d'uranium par passage d'une solution du mélange dans un solvant à travers un échangeur d'anions, afin de former, sur ledit échangeur d'anions, une limite (A) entre une zone d'adsorption de l'uranium et une zone adjacente d'un agent réducteur et/ou une limite (B) entre une zone d'adsorption de l'uranium et une zone adjacente d'un agent oxydant, ladite zone d'adsorption de l'uranium avançant à travers ledit échangeur d'anions, en effectuant une réduction à la limite (A) et/ou en effectuant une oxydation à la limite (B), afin d'effectuer ainsi un enrichissement à proximité desdites limites, et en séparant une fraction enrichie en l'un des isotopes, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, comme agent solvant, une composition comprenant (a) un solvant ayant une constante diélectrique d'au moins 80 à 20°C, (b) de l'acide chlorhydrique et (c) au moins de l'acide bromhydrique ou de l'acide sulfurique, l'agent solvant ayant une concentration en ion hydrogène de l'ordre de 0,1 M/l à environ 10M/l, une concentration totale en ion de chlore de l'ordre de 0,1 M/l à environ 12 M/l, au moins un ion de sulfate ou de brome étant présent à raison de 0,01 M/l à environ 10 M/l, l'autre étant présent à raison de 0 à 10 M/l, et à faire passer les matériaux à travers l'échangeur d'ions à une allure telle que la vitesse de migration de la zone d'adsorption de l'uranium à travers l'échangeur d'ions soit d'au moins environ 1 cm par minute.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on emploie un agent réducteur contenant au moins un ion d'un métal choisi dans le groupe consistant en Cr(II), Cu(I), V(II), V(III), Mo(III), Sn(II) et Ti(III).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on emploie un agent oxydant contenant au moins un ion d'un métal choisi dans le groupe consistant en

V(V), Fe(III), Ce(IV), Tl(III), Mo(VI) et Mn(VII).

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant ayant une constante diélectrique d'au moins 80 à 20°C est au moins un élément choisi dans le
5 groupe consistant en eau, formamide, N-méthylacétamide, N-méthylformamide, N-méthylpropionamide, N-méthylbutyramide et carbonate d'éthylène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solvant précité ayant une constante diélectrique
10 d'au moins 80 à 20°C est de l'eau.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solvant précité a une concentration totale en ion de chlore de l'ordre de 1,6 M/l à environ 7 M/l, une concentration totale en ion de brome de l'ordre de
15 0,3 M/l à environ 6 M/l et/ou une concentration totale en ion de sulfate de l'ordre de 0,1 M/l à environ 2,2 M/l.