

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.06.91.

③0 Priorité : 29.09.90 DE 4030897.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.04.92 Bulletin 92/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite:
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH
— DE.

⑦2 Inventeur(s) : Bertram-Berg Anne et Dr. Hadi Ali
Sameh Abel.

⑦3 Titulaire(s) :

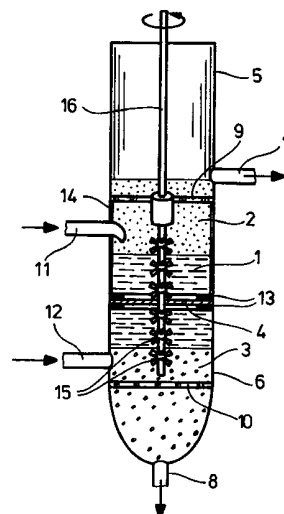
⑦4 Mandataire : Cabinet Herrburger.

⑤4 Procédé et dispositif pour l'extraction et la réextraction simultanées d'ions métal ou de liaisons chimiques solubles dans l'eau.

⑤7 a) L'invention concerne un procédé pour l'extraction et la réextraction simultanée d'ions métal ou de liaisons chimiques solubles dans l'eau et un dispositif pour la mise en œuvre du procédé.

b) L'invention est caractérisée par le fait que l'on place les unes au-dessus des autres en couches une phase aqueuse lourde (3), une phase organique plus légère (2), non soluble dans l'eau, et une deuxième phase aqueuse (1) encore plus légère et on agite, le transport des matières à extraire et à réextraire s'effectuant à partir de l'une des phases aqueuses dans l'autre phase aqueuse.

c) L'invention s'applique aux transports sélectifs de matière tels que des ions métal semblables chimiquement par l'intermédiaire de membranes dites liquides.



" Procédé et dispositif pour l'extraction et la réextraction simultanées d'ions métal ou de liaisons chimiques solubles dans l'eau ".

L'invention concerne un procédé pour
5 l'extraction et la réextraction simultanées d'ions métal ou de liaisons chimiques solubles dans l'eau dans lequel :

- 10 a) les ions métal ou les liaisons chimiques solubles dans l'eau sont dissouts dans une première phase aqueuse,
- b) sont extraits à partir de la première phase aqueuse dans une phase organique liquide,
- c) sont réextraits à partir de la phase organique dans une deuxième phase aqueuse, alors que
- 15 d) la phase organique est choisie de telle façon qu'elle n'est pas soluble dans les phases aqueuses et
- e) il se produit une action d'échange avec les ions métal ou les liaisons chimiques solubles dans
- 20 l'eau,
- f) les densités des phases aqueuses sont différentes et sont réglées de telle façon que la consistance de la phase organique se trouve entre les deux,
- g) les trois phases sont en couches les unes au-dessus
- 25 des autres selon leur densité et

h) sont partiellement mélangées les unes avec les autres

et l'invention concerne un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé avec les éléments suivants :

- 5 a) le dispositif a la forme d'un cylindre pouvant être placé verticalement, fermé avec une extrémité allant en se rétrécissant,
- b) lorsque le cylindre est en position verticale, il est prévu trois sections du cylindre disposées les
10 unes au-dessus des autres verticalement, la section inférieure comprenant aussi l'extrémité inférieure allant en se rétrécissant,
- c) des ouvertures d'alimentation et d'écoulement débouchent chacune dans la section supérieure
15 cylindrique, l'ouverture d'alimentation se trouvant en-dessous de l'ouverture d'écoulement,
- d) des ouvertures d'alimentation et d'écoulement débouchent chacune dans la section inférieure du cylindre, l'ouverture d'écoulement étant disposée à
20 l'endroit le plus bas et l'ouverture d'alimentation étant disposée au-dessus,
- e) un arbre d'agitateur disposé axialement dans le cylindre s'étend jusque dans la section cylindrique inférieure et sort de la partie supérieure du
25 cylindre à travers un guide ménagé dans celle-ci,
- f) l'arbre de l'agitateur porte au moins quatre éléments ou bras d'agitateur dont au moins l'un est disposé dans la section cylindrique supérieure, un autre dans la section cylindrique inférieure et
30 deux au moins dans la section cylindrique médiane,
- g) dans la section cylindrique médiane se trouve un disque poreux, fabriqué en une matière lipophile et hydrophobe, qui est disposé de telle façon que l'un des bras d'agitateur se trouve dans la section
35 cylindrique médiane au-dessus et l'autre au-dessous

du disque, le disque présentant en son centre un guide étanche pour le passage de l'arbre de l'agitateur et étant fixé sur la paroi intérieure du cylindre de façon étanche.

5 L'extraction liquide-liquide avec deux phases en écoulement avec une réextraction faisant suite en une troisième phase est connue en général.

Dans la publication de R.. H Atallah, G. D Christian et S.D Hartenstein, Analyse, Volume 113
10 (Mars 1988) 463-469 une solution mobile aqueuse qui contient des ions à séparer, est acheminée en sens opposé d'une phase organique mobile. Les deux phases sont séparées au moyen d'une membrane poreuse, perméable seulement aux ions à séparer. Dans une
15 deuxième séquence suivante a lieu le passage dans la deuxième phase aqueuse. En outre, il est décrit un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé, dispositif qui contient un extracteur à membrane. Le procédé présente l'inconvénient que deux séquences
20 soient nécessaires.

On connaît par la publication R. W. Baker, M.F. Tuttle, D.J. Kelly et H.K. Lonsdale, Journal of Membran Science, 2 (1977) 213-233, des extractions par membranes, dans lesquelles une membrane est inhibée
25 avec un agent d'extraction et sépare deux phases aqueuses stationnaires. L'agent d'extraction dans la membrane reçoit de la première phase aqueuse un ion à extraire, le fait passer à travers la membrane et le dépose de l'autre côté dans la deuxième phase aqueuse.

30 Le transport de matière selon ce procédé s'opère très lentement. La membrane peut être bouchée par des impuretés solides et devenir inopérante.

On connaît par la publication T. Araki, T.Okazuwa, Y. Kubo, H. Ando et H. ASai, Journal de
35 chromatographie liquide, 11,12 (1988) 2487-2506, un

procédé et un dispositif dans lesquels ont lieu une extraction et une réextraction simultanée, une phase organique et deux phases aqueuses sont en contact les unes avec les autres. Les deux phases aqueuses sont placées côte à côte et sont recouvertes par une phase organique agitée. La phase organique est désignée comme "membrane liquide". Le transport de matière s'effectue à partir de l'une des phases aqueuses vers l'autre solution aqueuse par l'intermédiaire de la membrane liquide .

Dans ce procédé, le transfert de matière s'opère lentement, car les species (nuclides) à extraire à partir d'une phase aqueuse presque stagnante doivent être transportées dans la membrane liquide agitée et à partir de là dans la solution de réextraction également faiblement agitée. La vitesse de transfert de phase dépend essentiellement de processus de diffusion se déroulant lentement. Un autre inconvénient tient à la difficulté de maintenir constante dans le temps la membrane liquide.

L'invention a pour objet d'éviter les inconvénients mentionnés des procédés et des dispositifs selon l'état de la technique et en particulier de proposer un procédé à un étage pouvant être mis en oeuvre simplement, fonctionnant en continu, rapide pour l'extraction et la réextraction sélective simultanée de matières ainsi qu'un dispositif qui soit appliqué à cela.

Avec le procédé proposé, on doit pouvoir séparer des ions métal semblables chimiquement quelques lanthanides et/ou actiniques, au moins en partie les uns des autres.

Le procédé et le dispositif mentionné ci-dessus sont proposés selon l'invention. Les autres revendications portent sur d'autres modes de

réalisation avantageux du dispositif selon l'invention.

Dans le procédé selon l'invention, on stratifie trois phases liquides les unes au-dessus des autres :

- une phase aqueuse avec une densité relativement élevée,
- une phase organique avec une densité plus faible et,
- une phase aqueuse avec une densité plus faible que celle de la phase organique,

Une condition préalable pour une telle stratification des trois phases liquides est que les densités des phases aqueuses se différencient de telle façon que la densité de la phase organique se trouve dans la zone comprise entre les densités des phases aqueuses et que les deux phases aqueuses ne sont pas solubles dans la phase organique. La densité différentielle des phases aqueuses résulte de la technique et de la concentration différentes des matières solubles ou du mélange des liaisons appropriées. Par exemple, on peut augmenter considérablement la densité d'une phase aqueuse en ajoutant au mélange de l'acide sulfurique concentré.

Pour la phase organique, il faut en outre poser l'exigence d'avoir une action d'échange avec les ions d'extraction ou la liaison chimique à extraire, action conduisant à une liaison intermédiaire. La phase organique doit, en conséquence, être en mesure d'extraire la matière à séparer à partir de la première phase aqueuse. Egaleme nt comme dans les procédés selon l'état de la technique, l'action d'échange, c'est-à-dire la liaison de la matière à séparer dans la phase organique, ne doit pas être si forte qu'une réextraction soit impossible dans la deuxième phase aqueuse.

Des liaisons organiques, qui remplissent cette condition pour des ions métal spéciaux ou des liaisons chimiques solubles dans l'eau, ont été proposées en grand nombre pour les procédés selon l'état de la technique. De telles propositions se trouvent par exemple dans les publications mentionnées ci-dessus. Dans la mesure où ces liaisons organiques remplissent les autres conditions mentionnées ci-dessus, à savoir la non solubilité dans l'eau et une densité, qui se trouve entre celles des deux phases aqueuses, elles peuvent être également employées pour la même mission de séparation dans le procédé selon l'invention.

Un avantage essentiel du procédé selon l'invention consiste en ce que le transport de matière et par là la vitesse d'extraction et de réextraction de la matière à séparer peut être fortement accélérée par agitation. Les trois phases stratifiées les unes au-dessus des autres sont alors agitées ensemble.

Si les densités des trois phases sont fortement différentes les unes des autres la stratification est stable et on ne court pas le risque en agitant que des gouttelettes d'une phase aqueuse traversent la phase organique et pénètrent dans l'autre phase aqueuse.

Si les densités des trois phases sont peu différentes les unes des autres, on doit réduire la vitesse de l'agitateur. La vitesse d'extraction et de réextraction s'en trouve d'ailleurs réduite.

En conséquence, il est recommandé dans ce cas de pourvoir la phase organique d'une barrière pour les gouttelettes aqueuses. Une telle barrière peut consister en un treillis poreux en forme de disque en une matière lipophile et hydrophobe comme le polytétrafluoréthylène, (PTFE), le polyéthylène haute

pression (HDPE) ou le polypropylène haute pression. Des structures frittées poreuses réalisées avec les matières que l'on veut d'indiquer conviennent aussi, structures qui en fait laissent passer la phase
5 organique, mais pas les gouttelettes des phases aqueuses. La largeur des pores des structures frittées poreuses dépendent dans une certaine mesure des phases qui sont utilisées et de la nature de la matière à séparer ; elle peut toutefois être facilement connue
10 au cours d'un essai préalable pour chaque objectif de séparation. Les barrières décrites sont placées à l'intérieur de la phase organique, de préférence au milieu de cette phase, et elles évitent également lors d'une forte agitation, que les phases aqueuses se
15 mélangent.

Si le procédé fonctionne en continu, des barrières analogues toutefois hydrophiles empêchent selon les besoins l'entraînement de gouttelettes de phase organique. Pour de telles barrières, on peut
20 utiliser des structures de verre ou de céramique frittées, qui doivent toutefois être disposées dans le sens d'écoulement avant les orifices de décharge.

En principe, le transport de matière peut se produire pendant l'extraction et la réextraction aussi
25 bien de bas en haut que de haut en bas. Le choix de la variante de procédé dépend de la densité de celle des phases, à partir de laquelle des ions métal ou des liaisons chimiques solubles dans l'eau doivent être isolées. La densité des autres phases est alors réglée
30 en conséquence plus haut ou plus bas.

Le procédé selon l'invention et le dispositif développé pour sa mise en oeuvre, qui permet un fonctionnement en continu, va être décrit
ci-après plus en détail à l'aide des figures et des
35 exemples de réalisation. Dessins dans lesquels :

- la figure 1 montre la représentation schématique du dispositif selon l'invention,

5 - la figure 2 est la représentation graphique de l'essai 1. En ordonnées, on a porté le nombre des impulsions de gadolinium par 100 s. En abscisses, on a la durée de fonctionnement en heures à partir de l'introduction d'acide nitrique chargé en gadolinium. Les points en forme de petits cercles ont trait à la concentration des ions Gd^{3+} dans l'écoulement de HNO_3 . Les points noirs concernent la concentration des ions Gd^{3+} dans l'écoulement de H_2SO_4 .

10 - la figure 3 montre une possibilité d'application du dispositif, selon l'invention, pour déterminer la concentration en gadolinium dans la solution aqueuse pendant l'extraction de produits de fission à partir d'une solution de produits de fission contenant de l'uranium.

15 - la figure 4 montre la concentration en gadolinium mesurée avec le dispositif d'essai selon la figure 3 (exprimé en impulsions de gadolinium par 100s) en fonction de la durée de fonctionnement exprimée en heures. Les points en forme de cercles concernent la concentration dans l'écoulement de HNO_3 , les points noirs la concentration dans l'écoulement de H_2SO_4 . Les flèches a, b, et c désignent les instants d'addition de gadolinium dans l'appareil mélangeur (a et b) ainsi que du changement de collecteur (c).

20 - la figure 5 représente la concentration en gadolinium mesurée dans le dispositif d'essai selon la figure 3 (sous forme d'une intensité I_{re1} (0,03 ms) de luminescence du gadolinium) selon l'impulsion d'excitation dans la solution H_2SO_4 qui sort en fonction de la durée de fonctionnement t exprimée en heures. Les flèches a, b, et c ont la même

signification que pour la figure 4.

- la figure 6 montre la variation de la fraction de gadolinium réextraite R' en fonction des conditions d'écoulement des deux phases aqueuses $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. $R' = 200 \%$ correspond à un enrichissement en gadolinium dans la partie réextraite d'un facteur 2.

A la figure 1 est représenté le dispositif utilisé pour les exemples de réalisation.

Le schéma de principe du dispositif consiste à mettre en position verticale une phase organique 1 stationnaire contenant un agent d'extraction entre deux phases aqueuses mobiles 2, 3. Le dispositif fonctionne en continu. Le courant aqueux supérieur 2 contient la matière à extraire, qui après l'extraction passe dans la phase organique lourde 1 par réextraction dans le courant aqueux inférieur 3.

Comme courants aqueux, on emploie 0,5 M HNO_3 (phase 2 plus léger) et 4M H_2SO_4 (phase 3 plus lourde). La phase organique 1 consiste en HDEHP dans du CHCl_3 . HDEHP est l'abréviation pour un bis-(2-éthylhexyl)-ester-phosphorique. Le gadolinium CHCl_3 est écarté de la phase 2.

Le dispositif cylindrique consiste en deux cylindres de verre 5, 6 séparés l'un de l'autre par un disque 4 hydrophobe perméable seulement à la phase organique, cylindres qui sont reliés par deux anneaux étanches 13 à l'aide d'un filetage en plexiglas (non représenté). Les écoulements de sortie 7, 8 de chacune des phases mobiles sont séparés de la zone de mélange par des verres frittés 9, 10 à grains fins. Ils empêchent la sortie de gouttelettes organiques à partir des zones de mélange fortement agitées et leur passage dans les courants aqueux évacués. Les orifices d'entrée 11, 12 des phases aqueuses en circulation

d'addition dosée débouchent en-dessus et en-dessous du disque 4. Pour garantir un mélange si possible intime des solutions chargées introduites avec la phase organique, il faut éviter des effets de fluage des parois. Pour cela, l'orifice d'admission 11 du courant aqueux supérieur est introduit si possible profondément dans le cylindre 5 et un treillis de fil métallique 14 est disposé dans la partie supérieure du cylindre sur la paroi en verre. Le mélange des deux zones est obtenu au moyen de six bras d'agitateur 15, qui sont fixés sur un arbre commun 16 d'agitateur et sont entraînés par un agitateur à vitesse variable de 0 à 2000 tours/min. L'addition dosée des courants aqueux est obtenue au moyen des pompes doseuses avec des débitmètres montés en aval. Le soutirage de la solution inférieure est obtenue au moyen d'une autre pompe doseuse pendant que la solution supérieure sorte de l'appareil par un trop-plein.

1. Exemple de réalisation :

La phase organique employée pour les essais consistant en 63 % en volume de HDEHP mis en solution dans du CHCl_3 . La solution d'alimentation contenait 0,01 M Gd^{3+} et les indicateurs de radioactifs Gd-153 et Ru106 dans 0,5 M de HNO_3 . On avait choisi comme phase de réextraction 4M de H_2SO_4 . Le disque de polyéthylène avait 3,2 mm d'épaisseur et présentait une porosité de 250×10^{-6} m. La vitesse d'agitation était de 1200 tours/min. Les vitesses de dosage d' H_2SO_4 et d' HNO_3 atteignant 150 ml/h.

Pour la mise en fonctionnement de l'appareillage, le dispositif a été rempli au moyen des orifices d'écoulement inférieurs 8 avec 4 M d' H_2SO_4 presque jusqu'au-dessus du verre fritté 10, la solution organique a été introduite par les orifices inférieurs d'addition dosée 12 et la position

de la solution organique a été déterminée par une autre addition d' H_2SO_4 par en bas. Le reste de l'appareillage a été rempli avec 0,5 M d' HNO_3 jusqu'à l'orifice supérieur de sortie 7. Grâce à ce mode de remplissage, on a pu minimiser les coussins d'air perturbantes sous le verre fritté et le disque.

Pour établir des courants stables, on doit brancher simultanément toutes les trois pompes et les pompes d'acide sulfurique ont été accordées lors d'un dosage constant en acide nitrique jusqu'à ce que les appareils de mesure de débit aient indiqué des volumes constants de courant. On a pu en outre poursuivre la stabilité du dosage à l'endroit de la phase organique dans le cylindre. Si elle ne variait pas au cours d'une heure, on commençait alors la mission de la solution contenant du gadolinium. Pour déterminer l'extraction et la réextraction, on a recueilli les solutions sortantes des deux phases aqueuses dans des flacons de 50 ml de polyéthylène, mesuré le volume recueilli et déterminé par gamma spectroscopie la concentration en ions métal.

Dans les conditions choisies, le ruthénium n'est pas extrait et pour cette raison, il convient comme indicateur, pour déterminer si l'acide nitrique est passé goutte à goutte dans la solution aqueuse inférieure de réextraction.

Les données de deux essais dans des conditions identiques sont indiquées ci-après et un essai est représenté graphiquement à la figure 2.

Dans les deux cas, une extraction E de 56 % et une réextraction R de 47 % ont été obtenues. La différence visible entre ces deux valeurs peut s'appliquer par les volumes différents des solutions aqueuses dans le dispositif. Il contient 10 ml d' HNO_3 , 15 ml de phase organique et 10 ml d'acide sulfurique.

Sous l'action de l'arbre en rotation de l'agitateur, il se forme dans la moitié supérieure de l'appareil un coussin d'air, qui déplace une partie de la solution d'acide nitrique et réduit le volume initialement disponible d' HNO_3 . De cette façon, une partie du gadolinium passe d'un volume inférieur à 10 ml à un volume égal à 10 ml et est sous évalué à cet endroit.

Pour une différence de volume de seulement 1 ml, on obtient une réduction visible de la réextraction de 10 %. Le facteur résultant de cet effet a pu être reproduit dans les mêmes conditions. Dans le cas présent, il a atteint 1,19.

Essai 1

Tableau 1 : Impulsions du gadolinium 153/par 100 s dans les phases aqueuses s'écoulant du dispositif selon la figure 1 en fonction de la durée de fonctionnement :

	Temps t (min)	Impulsion Gd par 100 s (HNO_3) Phase 2 aqueuse plus légère	Impulsion Gd par 100 s (H_2SO_4) Phase 3 aqueuse plus lourde
25	10	0	0
	20	600	0
	30	2100	550
	40	2825	1510
	50	3025	2056
30	60	3150	2180
	70	3040	2549
	80	2998	2610
	90	3010	2810
	100	3040	2992
35	110	2956	3350

	120	2978	3057
	<u>Tableau (1) (suite) :</u>		
	130	3020	3153
	140	2880	3150
5	150	2800	3320
	160	3010	3167
	170	2910	3250
	180	2810	3200
	190	2999	3152
10	200	2956	3322
	210	3152	3198
	220	2953	3351
	230	2968	3178
	240	2540	3192

15

Changement de collecteur :

	Temps (min)	Impulsions Gd par 100 s (HNO ₃)	Impulsions Gd par 100 s (H ₂ SO ₄)
20	-----		
	250	1756	2757
	260	1468	2254
	270	1570	1773
	280	1490	1686
25	290	1568	1715
	300	1510	1632
	310	1550	1705
	320	1556	1710
	330	1610	1713
30	340	1570	1713
	350	1496	1759
	360	1515	1876
	370	1493	1691
	380	1510	1710

35

Extraction moyenne après obtention de l'équilibre :

56 % $\pm$ 1,5 %.

Réextraction moyenne après obtention de l'équilibre :

5 47 % $\pm$ 2 %.

Facteur de normalisation : 1,19.

Temps de réponse après oscillations de concentration:

10 minutes.

10

15

20

25

30

35

Essai 2 :

Tableau 2 : Impulsions Gd-153/100 s dans les phases aqueuses s'écoulant à partir de l'appareillage d'extraction en fonction de la durée de fonctionnement.

	Temps (min)	Impulsions Gd par 100 s (HNO ₃) Phase 2 aqueuse plus légère	Impulsions Gd par 100 s (H ₂ SO ₄) Phase 3 aqueuse plus lourde
10	10	0	0
	20	605	0
15	30	1950	610
	40	2610	1730
	50	2908	1988
	60	3010	2350
	70	3120	2879
20	80	3005	2999
	90	3055	3001
	100	2989	3105
	110	3010	3115
	120	2985	3066
25	130	3010	3098
	140	2930	3190
	150	2855	3218
	160	2990	3290
	170	3010	3287
30	180	3000	3198
	190	2987	3172
	200	2990	3295
	210	2899	3200
	220	3000	3301
35	230	2980	3198
	240	2899	3192

Changement de collecteur :

	250	1730	2659
	260	1390	2154
	270	1482	1890
5	280	1499	1650
	290	1501	1710
	300	1515	1698
	310	1546	1705
	320	1556	1755
10	330	1520	1722
	340	1499	1717
	350	1491	1749
	360	1586	1800
	370	1501	1796
15	380	1499	1753

Extraction moyenne : après obtention de l'équilibre :
56 + 1,5 % 2.

Réextraction moyenne : après obtention de l'équilibre:
20 47 % + 2 %.

Facteur de normalisation : 1,19.

Temps de réponse aux oscillations de la concentration:
10 minutes.

2. Exemple de réalisation :

25 Le dispositif selon la figure 1 a été
intégré dans un appareillage d'essai pour la
détermination en continu du gadolinium dans la
solution aqueuse d'une colonne à pulsations.

L'appareillage d'essai consiste en une
30 colonne à pulsations 20 avec plusieurs tamis 21, qui
sont insérés comme colonnes de lavage, un mélangeur
22, qui est relié à la colonne à pulsations 20 par des
canalisations 23, 24, 25 avec un lit fixe HDEHP 26
pour la séparation de la part d'uranium ou de
35 zirconium, lit auquel est envoyé un courant partiel

par la canalisation 27, avec le dispositif 28 selon la figure 1 et avec une colonne 29 remplie d'une matrice polyacrylique pour éliminer les impuretés organiques entraînées.

5 La colonne à pulsations a été mise en service avec 3 M d' HNO_3 , qui contenait de l'uranium, du zirconium et du gadolinium et avec un mélange de kérosène/phosphate tétrabutyle (TBP).

10 La colonne à pulsations employée consistant en trois sections en verre reliées par des unités de prélèvement d'échantillons en acier spécial de chacune 480 mm de long et un diamètre intérieur de 54 mm. Elles étaient pourvues de 10 disques à fond à tamis avec une section libre d'environ 23 %. Aux deux
15 extrémités de la colonne étaient disposées des appareils de décantation en verre avec chacun une contenance de 3,5 l.

 La pulsation nécessaire au mélange des deux phases dans la colonne à pulsation 20 était obtenue au moyen d'une unité en acier spécial hydraulique à double membrane avec entraînement externe d'amplitude et la fréquence pouvaient être réglées par l'unité d'entraînement. Pendant toutes les séries d'essai, on avait réglé à l'appui des expériences pertinentes une
25 fréquence de pulsation de 60 pulsations/minute et une amplitude de 4 mm. La phase organique et la phase aqueuse ont été mises en circuit pendant les essais par des pompes réglables à membranes. Le prélèvement du courant partiel aqueux s'est effectué sur l'unité
30 de prélèvement d'échantillon entre la deuxième et la troisième section de la colonne à pulsations au moyen d'une autre pompe à membrane. Elle était pourvue du côté sortie d'un clapet de non retour s'ouvrant à 3,7 bars, pour être sûr que la colonne à pulsations
35 n'était pas vidée par la pression de la hauteur élevée

du liquide. Le courant partiel aqueux 23 3M d' HNO_3 prélevé au moyen de l'unité de prise d'échantillon a été introduit dans le mélangeur 22 à un étage pour réduire la teneur en uranium de la solution, mélangeur
5 auquel a été ajouté par dosage un agent d'extraction de la composition de TBP à 30 % en volume dans du kérosène. Sa contenance totale était de 100 ml, le rapport des flux phase aqueuse par rapport à phase organique était réglé dans la proportion de 1 à 2. La
10 phase organique chargée 25 et la partie prépondérante de la solution aqueuse 24 étaient renvoyées par le réservoir de trop plein branché en aval à l'aide de pompes à membrane dans la colonne de lavage, des pompes étant pourvues également du côté sortie de
15 clapets de non retour réglés à 3,7 bars.

Un courant partiel plus petit 27 de la solution aqueuse était prélevé à partir du réservoir de trop plein à l'aide d'une pompe de précision à membrane et envoyé pour l'élimination complète des
20 fractions d'uranium ou de zirconium dans une colonne 26 à lit fixe chargée en HDEHP dans du CHCl_3 . Cette solution complètement exempte d'uranium et de zirconium a été réglée dans la séquence suivante par l'addition dosée d'eau à une concentration en HNO_3 de
25 0,5 M et introduite dans le dispositif 28 selon la figure 1. La solution d' HNO_3 sortante, appauvrie en Gd a été recueillie dans des flacons en plastique et sa teneur en gadolinium a été suivie par gamma spectroscopie à l'aide du Gd-153 ajouté. La solution
30 d' H_2SO_4 31 contenant du gadolinium a été purifiée pour éliminer les impuretés organiques entraînées dans une colonne remplie d'une matrice polyacrylique et la teneur en Gd a été déterminée par fluorimètre et gamma spectroscopie.

35 Au début de l'essai, on a établi l'équilibre

d'extraction dans la colonne à pulsations 20 au moyen du mélange intime de la solution organique chargée et de la solution aqueuse non chargée, en pouvant maintenir un rapport entre les phases organiques et aqueuses de 6,66 à 1. La concentration en uranium déterminée par photométrie de la solution aqueuse se situait alors à 53,2 g/l, les teneurs du gadolinium, ruthénium et zirconium déterminées par gamma spectroscopie à 0,0192 g/l, 0,007 g/l, 0,064 g/l.

De la colonne à pulsations était continuellement retiré un courant partiel de 100 ml/h, et alimente le mélangeur 22, le rapport entre phase organique et phase aqueuse était alors ici de 3 à 1. Le rapport élevé des phases devrait être choisi, pour obtenir lors d'un temps de contact court une extraction d'uranium suffisamment élevée. Après l'extraction, la teneur en uranium dans la solution aqueuse était tombée à 2,1 g/l, celle du gadolinium à 0,0178 g/l. La concentration en zirconium était de 0,059 g/l, celle du ruthénium de 0,0061 g/l. Un courant partiel 27 de 45 ml/h de cette solution était refoulé à travers la colonne à lit fixe HDEHP et le reste du courant renvoyé dans la colonne à pulsations, l'uranium et le zirconium étaient retenus massivement dans la colonne, tandis que les concentrations en Gd et Ru demeuraient inchangées.

Avant l'admission de la solution d'acide nitrique exempte d'uranium, 32 dans le dispositif 28 selon la figure 1, la concentration molaire d' HNO_3 a été établie à environ 0,5 M par l'addition d'eau 33. On a fait varier l'écoulement d'eau jusqu'à ce que soit obtenu une concentration molaire en HNO_3 constante de 0,51 M. L'établissement de la concentration molaire a été suivie à de petits intervalles de temps de titrages. Au moyen de l'eau

ajoutée par dosage de cette manière, la vitesse de dosage de la solution aqueuse chargée en Gd a atteint une valeur de 300 ml/h, si bien que la concentration en Gd est tombée par éclaircissement à 0,0027 g/l et celle du ruthénium à 0,0009 g/l. La vitesse de dosage des 4M d'H₂SO₄ 34 a été établie à 150 ml/h, si bien que dans la phase de réextraction, on a pu observer un enrichissement d'un facteur 2. Ci-après sont résumées les conditions générales d'essai.

10	Colonne à pulsations 20	30 % en volume de TBP dans du kérosène
	Phase organique	53,2 g/l d'uranium 0,0192 g/l de gadolinium
15		0,002 g/l de ruthénium 0,014 g/l de zirconium
	Fréquence de pulsation	60 pulsations/min
	Amplitude	4 mm
20	Vitesse de dosage d'HNO ₃	2,1 l/h
	Rapport des phases organique/aqueuse	6,66 : 1
	Mélangeur 22 :	
	Phase organique	30 % en volume de TBP dans du kérosène
25	Phase aqueuse	3,4 M d'HNO ₃ 2,1 g/l d'uranium 0,0178 g/l de gadolinium
30		0,0061 g/l de ruthénium 0,059 g/l de zirconium
	Rapport des phases organique/aqueux	3 à 1
	Prélèvement d'HNO ₃ à partir de la colonne à pulsations	100 ml/n

	Vitesse de dosage de la phase organique	100 ml/h
5	Courant partiel aqueux dans la colonne à pulsations en retour	55 ml/h
	Courant partiel aqueux vers la colonne à lit fixe	45 ml/h
10	Colonne à lit fixe 26 Remplissage	Lewatit ; Diamètre des grains : 0,06-0,1 mm
	Agent d'extraction	50 % en vol d'HDEHP dans du CHCl_3
	Charge de la matrice	50 % en poids
15	Teneur en uranium dans du HNO_3 par colonne	non décelable
	Teneur en gadolinium dans du HNO_3 par colonne	0,0178 g/l
20	Teneur en ruthénium dans du HNO_3 par colonne 26	0,0068 g/l
	Teneur en zirconium dans du HNO_3 par colonne 26	non décelable
25	Dispositif 28 selon la figure 1 Solution d'alimentation	0,51 M de HNO_3 0,0027 g/l de gadolinium 0,00093 g/l de ruthénium
30	Vitesse de dosage	300 ml/h
	Solution de réextraction	4 M de H_2SO_4
	Vitesse de dosage	150 ml/h
	Phase organique	63 M en vol. d'HDEHP dans du CHCl_3
35	Vitesse d'agitation	1200 tours/mn

Fluorimètre 25

	Longueur d'onde d'excitation	273 nm
	Longueur d'onde d'émission	312 nm
	Largeur de fente d'excitation s (ex)	2,5 nm
5	Largeur de fente d'émission s (em)	20,0 nm
	Temporisation	0,03 ms
	Fenêtre	0,1 ms
	Renforcement	1-50

10 A la figure 4, on ajouté le nombre des impulsions de gadolinium de la phase aqueuse sortant de l'appareillage d'extraction, à la figure 5, les intensités de luminescence du gadolinium de la solution de réextraction à base d'acide sulfurique en fonction de la durée de fonctionnement.

15 Au début de l'essai, c'est-à-dire après l'établissement de la vitesse d'extraction dans la colonne à pulsations 20, on a rempli les canalisations, la colonne à lit fixe 26 et le dispositif selon la figure 1 avec une solution
20 inactive de 0,5 M d' HNO_3 . Après la mise en route de l'ensemble du dispositif celui-ci est parcouru par la solution active du mélangeur 22, ce qui est observable sous forme d'un accroissement des nombres d'impulsions Gd dans l'écoulement de sortie 31 en acide nitrique du
25 dispositif. Une partie du gadolinium est extraite et avec un décalage dans le temps réextraite, si bien qu'après 50 min, la luminescence GD et en parallèle à celle-ci, les nombres d'impulsions Gd de la solution 31 d'acide sulfurique augmentent. Après 160 min
30 l'équilibre était atteint dans le dispositif 28, les nombres d'impulsions Gd des deux solutions aqueuses 30, 31 et la solution à luminescence Gd du H_2SO_4 demeurant constantes.

35 L'intensité de la luminescence obtenue correspondait à une concentration Gd de 0,00068 g/l.

Elle était obtenue par relèvement d'une norme de teneur connu en Gd. Les nombres d'impulsions Gd de la solution aqueuse reflétaient leur pourcentage. La solution 32, 33, entrant dans le dispositif 28 avait
5 une teneur de 0,0027 g/l et un nombre de traceurs de 1913 impulsions par 100 s. Les nombres moyens d'impulsion dans l'écoulement d' HNO_3 étaient de 1330 impulsions par 100 s, ce qui correspond à une extraction de 30,5 %. La solution d'acide sulfurique
10 31 présentait des nombres moyens d'impulsion de 980 impulsions par 100 s. Ceci correspondait, en prenant en considération un facteur d'enrichissement de 2, à une réextraction de 25,6 %. La concentration en Gd était alors dans la solution 31 d'acide sulfurique à
15 0,0007 g/l. Ceci correspondait à une diminution de la valeur obtenue par fluorimétrie d'environ 3 %.

Pour mettre en oeuvre le temps de réponse on a, après avoir obtenu l'équilibre, augmenté la concentration Gd dans l'écoulement 27 du mélangeur 22
20 par addition de 10 ml d'une solution concentrée en Gd avec une proportion plus élevée de traceurs. On a pu observer alors que la réaction, selon les évaluations était de même grandeur sur les trois courbes. La croissance en Gd et traceurs a pu être observée de
25 façon significative à travers une augmentation de l'intensité de la luminescence a des nombres d'impulsion. Ces nombres retombèrent aux valeurs initiales, après que l'onde de concentration ait traversé le dispositif 28. Egalement dans le second
30 cas, l'addition d'une quantité plus petite de solution Gd concentrée permit d'observer cet effet.

Les valeurs de solution Gd obtenues par fluorimétrie reflétaient correctement ainsi ce qui s'était produit dans la solution d' HNO_3 .

35 Dans la dernière partie de l'essai, on

devait montrer en outre qu'on pouvait observer une variation de la concentration dans la colonne à impulsions 20 par fluorimétrie. Pour cela, la solution aqueuse chargée en uranium et en gadolinium de la

5 colonne à pulsations 20 a été échangée par une solution ayant la même teneur en uranium mais une concentration en gadolinium cinq fois plus grande, la quantité absolue de traceurs demeurant constante. L'échange fut réalisé sans interruption de l'essai.

10 L'addition par dosage de la nouvelle solution fut opérée dans l'appareil à décanter supérieur, pendant que la vieille solution aqueuse était retirée de l'appareil à décanter inférieur.

Comme cela ressort de la figure 4, le

15 système d'extraction se trouve également en équilibre après l'échange. Les nombre d'impulsions des deux courants aqueux 30, 31 demeurent constants, car la capacité du HDEHP n'est pas épuisée lors de la concentration plus élevée Gd dans la solution de traitement. La légère progression des nombres

20 d'impulsions est à mettre sur le compte de la concentration molaire un peu plus élevée de la solution HNO_3 , qui après l'échange se trouve à 0,54 M, si bien que l'extraction diminue légèrement.

25 Comme on le voit à la figure 5, le remplacement par contre de la solution Gd à faible concentration dans le mélangeur 22 par la colonne à pulsations 20 à concentration élevée conduit déjà après 30 minutes à une croissance continue de

30 l'intensité Gd dans la solution 31 d' H_2SO_4 . On a pu observer l'obtention de la concentration finale par la trajectoire constante de la courbe de luminescence.

Tableau 3 : Impulsions Gd-153/par 11 s dans les phases s'écoulant à partir du dispositif 28 et intensités

35 I_{rel} de luminescence Gd de la phase d'acide sulfurique 31, 0,03 ms après la pulsation d'activation en fonction du temps de fonctionnement t.

25

	Temps de fonction- nement t (min)	Impulsions Gd par 100 s (HNO ₃)	Impulsion Gd par 100 s (H ₂ SO ₄)	I _{rel} (Gd) (H ₂ SO ₄)
5	10	63	0	0
	20	71	0	1,5
	30	75	0	1,0
	40	99	0	1,3
10	50	162	0	1,9
	60	257	15	2,9
	70	509	27	4,9
	80	701	53	7,1
	90	835	97	9,8
15	100	1015	116	11,2
	110	1132	197	14,3
	120	1140	328	18,8
	130	1232	502	21,6
	140	1287	674	26,2
20	150	1392	845	27,8
	160	1316	927	28,7
	170	1376	926	30,6
	180	1322	955	29,1
	190	1305	961	30,8
25	200	1327	938	31,0
	210	1331	974	29,5
	220	1319	978	30,8
	230	1351	944	29,2
	240	1320	937	30,8
30	250	1401	1011	31,6
	260	1407	987	31,7
	270	1385	972	31,6

35

26

Addition de Gd après le mélangeur

5	280	1399	1022	31,0
	290	1438	1020	30,8
	300	1587	1043	30,8
	310	1877	1283	35,1
	320	1933	1405	48,2
	330	1861	1532	57,1
	340	1687	1431	57,4
	350	1502	1362	48,0
10				
	Temps de fonctionne- ment t (min)	Impulsions Gd par 100 s (HNO ₃)	Impulsions Gd par 100 s (H ₂ SO ₄)	I _{rel} (Gd) (H ₂ SO ₄)
15	-----			
	360	1400	1205	36,1
	370	1344	1067	32,0

Addition de GD après le mélangeur

20	380	1395	1041	29,0
	390	1371	995	28,2
	400	1400	1041	28,5
	410	1484	1039	28,5
25	420	1642	1200	33,7
	430	1771	1295	42,3
	440	1765	1362	44,1
	450	1609	1253	38,1
	460	1489	1113	33,5
30	470	1395	995	31,8

changement de collecteur

	480	1400	957	29,8
	490	1375	959	29,7
5	500	1431	961	29,9
	510	1392	973	31,7
	520	1387	1003	36,4
	530	1409	1000	42,3
	540	1421	1008	49,7
10	550	1412	973	56,1
	560	1400	1043	63,1
	570	1387	982	77,0
	580	1375	968	90,1
	590	1400	1003	101,7
15	600	1368	1103	111,3
	610	1384	975	123,0
	620	1390	1019	130,8
	630	1395	1017	139,6
	640	1401	980	148,2
20	650	1408	1011	151,7
	660	1387	1041	149,9
	670	1369	968	151,7
	680	1375	1009	150,7
	690	1402	989	152,4
25	700	1413	943	148,8
	710	1425	975	150,3
	720	1400	980	148,9
	730	1405	1015	151,3
	740	1389	1009	150,8
30				

3. Exemple de réalisation :

Les temps de réponse extrêmement courts aux oscillations de concentration qui peuvent être atteints dans la solution d'alimentation, leur stabilité au cours de longs temps de fonctionnement et

la possibilité d'employer le dispositif selon l'invention à n'importe quelle échelle permettent d'entreprendre des travaux analytiques en combinaison avec des méthodes d'analyse fonctionnant en circuit
5 continu telle que la gamma spectroscopie, la photométrie et la fluorimétrie par exemple pour la surveillance et la commande de procédés.

Grâce aux variations des conditions d'écoulement des phases depuis la solution à traiter
10 jusqu'à la solution de réextraction, on peut résoudre les situations préparatoires telles que la séparation lors de l'enrichissement simultané d'un ion dans le milieu de réextraction, comme cela ressort à la figure 6. Un autre avantage important pour la mise en oeuvre
15 pratique réside dans la possibilité de compléter sans problème de façon possible la phase organique extraite pendant le fonctionnement.

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1°) Procédé pour l'extraction et la réextraction simultanée d'ions métal ou de liaisons chimiques en solution aqueuse dans lequel :

- 5 a) les ions métal ou les liaisons chimiques en solution aqueuse sont mis en solution dans une première phase aqueuse,
 - b) sont extraits à partir de la première phase aqueuse dans une forme phase organique liquide et,
 - 10 c) sont réextraits à partir de la phase organique dans une deuxième phase aqueuse,
- caractérisé en ce que :
- d) la phase organique est choisie de telle façon qu'elle n'est pas soluble dans les phases aqueuses
 - 15 et,
 - e) il se produit avec les ions métal ou les liaisons chimiques solubles dans l'eau une action d'échange,
 - f) les densités des phases aqueuses sont différentes et réglées de telle façon que la densité de la
 - 20 phase organique se trouve dans une zone intermédiaire,
 - g) les trois phases sont en couche les unes au-dessus des autres en fonction de leurs densités et,
 - h) elles se mélangent partiellement les unes aux
 - 25 autres.

2°) Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- 30 a) le dispositif a la forme d'un cylindre (5) pouvant être placé verticalement, fermé avec une extrémité inférieure allant en se rétrécissant ;
- b) lorsque le cylindre (5) est en position verticale, il est prévu trois sections disposées verticalement les unes au-dessus des autres, la section
- 35 inférieure comprenant aussi l'extrémité inférieure

allant en se rétrécissant ;

- c) un orifice d'admission et un orifice d'évacuation débouchent chacun dans la section supérieure du cylindre, l'orifice d'admission (11) étant disposé en-dessous de l'orifice d'évacuation,
- d) un orifice d'admission (11) et un orifice d'évacuation débouchent chacun dans la section inférieure du cylindre (5), l'orifice d'évacuation (8) étant disposé à l'endroit le plus bas et l'orifice d'admission en-dessus,
- e) un arbre d'agitateur (15) disposé dans le cylindre (5), qui s'étend jusque dans la section inférieure du cylindre, passe à travers un guidage dans la partie supérieure du cylindre et sort de celle-ci,
- f) l'action de l'agitateur (15) porte au moins quatre éléments d'agitation, dont l'un au moins est disposé dans la section supérieure et un autre dans la section inférieure du cylindre et deux au moins sont disposés dans la section médiane du cylindre,
- g) dans la section médiane du cylindre, il y a un disque (4) poreux fabriqué en une matière lipophile et hydrophobe, qui est disposé de telle façon que l'un au moins des éléments d'agitation dans la section médiane du cylindre se trouve en-dessus et l'autre en-dessous du disque, le disque présentant en son centre un passage étanche pour l'arbre de l'agitateur et étant fixé à la paroi intérieure du cylindre de façon étanche.

3°) Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'entre les orifices d'admission (11) et d'évacuation (8) aussi bien dans la section supérieure que dans la section inférieure du cylindre est disposée une structure frittée en forme de disque (9, 10) recouvrant la section libre avec un passage pour l'arbre de l'agitateur.

4°) Dispositif selon les revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que la surface interne de la paroi de la section supérieure du cylindre est revêtue d'un treillis métallique (14).

5 5°) Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'orifice d'admission (11) dans la section supérieure du cylindre est constitué comme un piquage tubulaire, qui pénètre dans la section du cylindre (5).

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

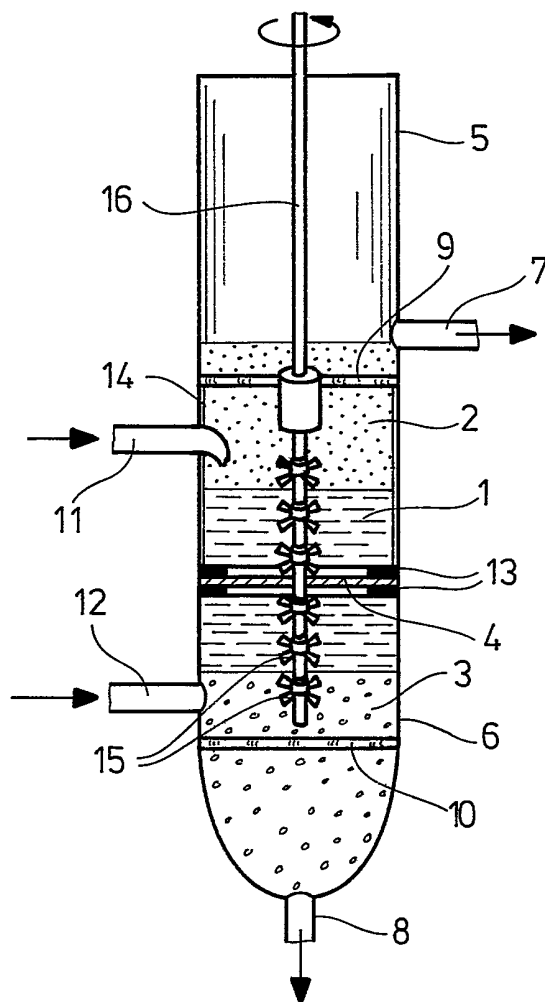


Fig. 2

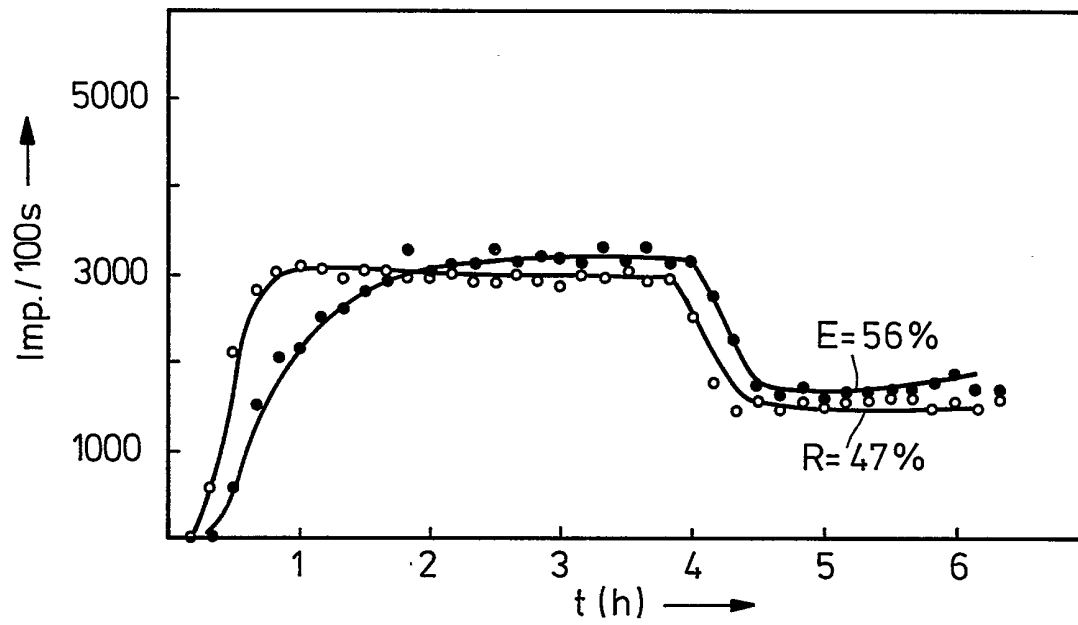


Fig. 4

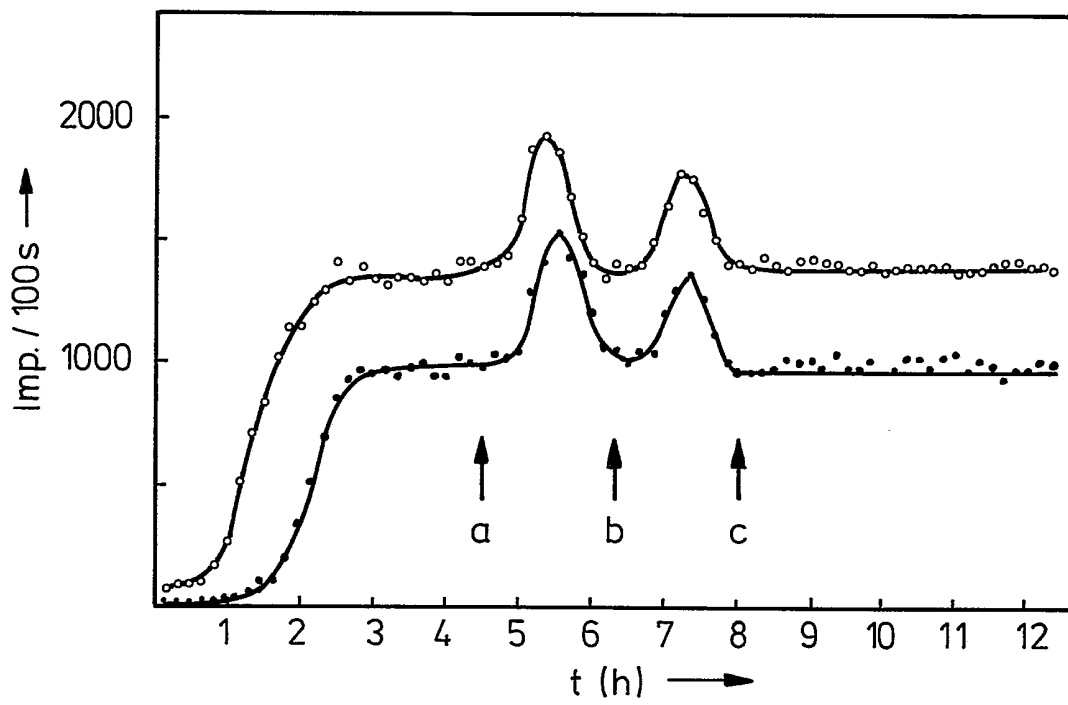


Fig. 3

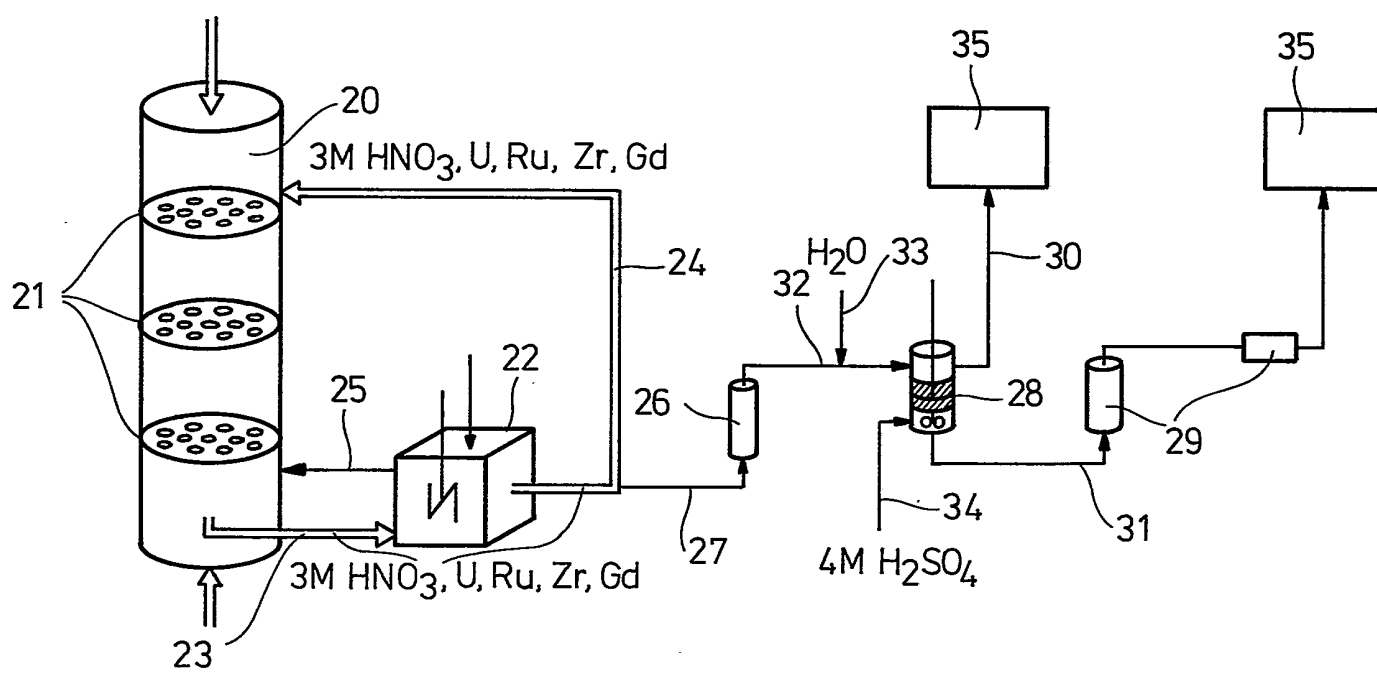


Fig. 5

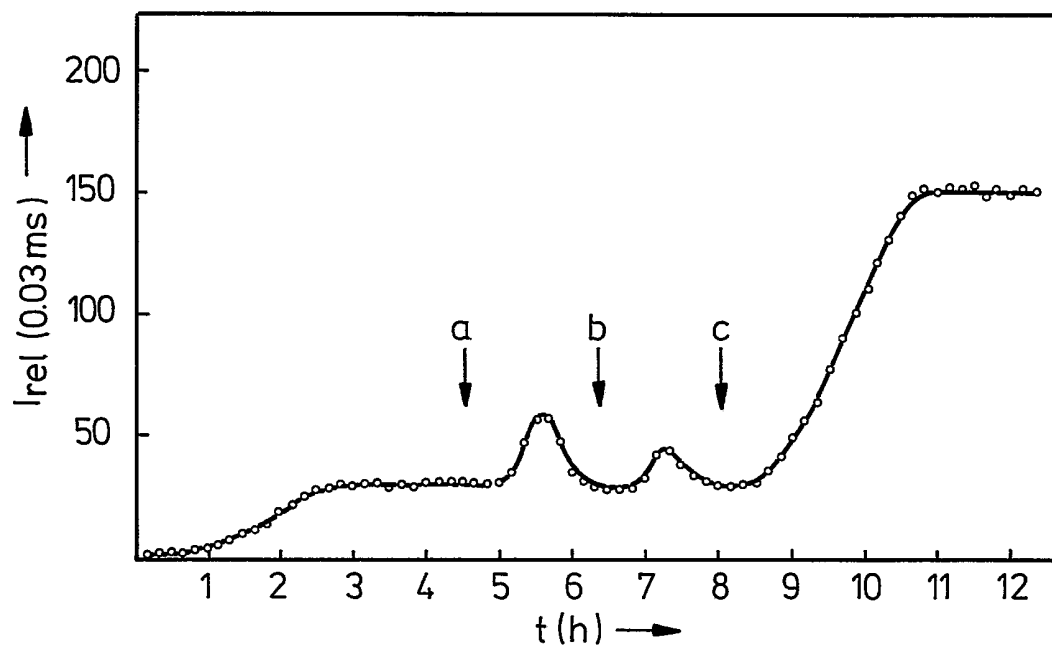


Fig. 6

