

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 février 2017 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/017207 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G21C 19/46 (2006.01)

REYRE, Laurence; 80 impasse Coteaux de l'Ardèche,
07700 Saint-Just-d'Ardèche (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/068040

(74) Mandataire : BREVALEX; 95, rue d'Amsterdam, 75378
Paris Cedex 8 (FR).

(22) Date de dépôt international :
28 juillet 2016 (28.07.2016)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 57263 29 juillet 2015 (29.07.2015) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR]; Bât le Ponant, 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).
AREVA NC [FR/FR]; Tour Areva, 1 Place Jean Millier,
92400 Courbevoie (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs : MIGUIRDITCHIAN, Manuel; 34 rue de la
Banasterie, 84000 Avignon (FR). SOREL, Christian; 7
allée de l'abbé Joseph Persat, 30400 Villeneuve Les Avi-
gnon (FR). COSTENOBLE, Sylvain; 17 rue des Tourne-
sols, 30200 Bagnol Sur Cèze (FR). VANEL, Vincent; Le
Cosmos, Bâtiment 4, 45 rue des Bosquets, 30133 Les
Angles (FR). HERES, Xavier; 3, rue de la Balance, 84000
Avignon (FR). BARON, Pascal; 974 Chemin de Jérusa-
lem, 30200 Bagnols Sur Cèze (FR). MASSON, Michel;
324 Chemin de Gigognan, 84000 Avignon (FR). CHA-

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR THE TREATMENT OF AN AQUEOUS NITRIC SOLUTION USED RESULTING FROM DISSOLVING SPENT NUCLEAR FUEL, SAID METHOD BEING PERFORMED IN A SINGLE CYCLE AND WITHOUT REQUIRING ANY OPERATION INVOLVING THE REDUCTIVE BACK-EXTRACTION OF PLUTONIUM

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT EN UN CYCLE, EXEMPT D'OPÉRATION DE DÉSEXTRACTION RÉDUCTRICE DU PLUTONIUM, D'UNE SOLUTION AQUEUSE NITRIQUE DE DISSOLUTION D'UN COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE USÉ

(57) Abstract : The invention relates to a method for the treatment of an aqueous solution resulting from dissolving spent nuclear fuel in nitric acid, allowing the uranium and plutonium contained in the solution to be extracted, separated and decontaminated in a single cycle, without requiring any operation involving the reductive back-extraction of the plutonium. The invention is intended for the treatment of spent nuclear fuel comprising uranium and/or plutonium.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique qui permet d'extraire, de séparer et de décontaminer l'uranium et le plutonium présents dans cette solution en un cycle et sans recourir à une quelconque opération de dés extraction réductrice du plutonium. Applications: traitement des combustibles nucléaires usés à base d'uranium et/ou de plutonium.



WO 2017/017207 A1

**PROCÉDÉ DE TRAITEMENT EN UN CYCLE, EXEMPT D'OPÉRATION DE DÉSEXTRACTION
RÉDUCTRICE DU PLUTONIUM, D'UNE SOLUTION AQUEUSE NITRIQUE DE DISSOLUTION
D'UN COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE USÉ
DESCRIPTION**

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte à un procédé de traitement d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique qui permet d'extraire, de séparer et de décontaminer l'uranium et le plutonium présents dans cette solution en un seul cycle et sans recourir à une quelconque opération de
10 désextraction réductrice du plutonium.

Ce procédé trouve application dans le traitement des combustibles nucléaires usés à base d'uranium, notamment d'oxydes d'uranium – UOX, ou d'uranium et de plutonium, notamment d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium – MOX.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

15 Le procédé PUREX, qui est mis en œuvre dans toutes les usines de traitement des combustibles nucléaires usés existant dans le monde (La Hague en France, Rokkasho au Japon, Sellafield au Royaume-Uni, etc), utilise le phosphate de tri-*n*-butyle (ou TBP) comme extractant, pour récupérer l'uranium et le plutonium, par extraction liquide-liquide, à partir de solutions aqueuses issues de la dissolution de ces combustibles
20 dans de l'acide nitrique.

Dans ce procédé, le TBP est utilisé en solution à 30% (v/v) dans un diluant organique (tétrapropylène hydrogéné ou *n*-dodécane). Cette solution organique est communément appelée « solvant » dans le domaine considéré.

25 La récupération de l'uranium et du plutonium par le procédé PUREX est effectuée en plusieurs cycles :

– un premier cycle de purification de l'uranium et du plutonium (nommé « 1CUPu »), qui vise à décontaminer l'uranium et le plutonium vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission avec une partition de l'uranium et du

plutonium en deux flux aqueux dès ce premier cycle, par désextraction réductrice du plutonium ;

– un second cycle de purification de l'uranium (nommé « 2CU »), qui vise à parfaire la décontamination de l'uranium pour atteindre les spécifications définies par les normes ASTM pour l'uranium, produit fini ; et

– un second cycle et, dans le cas de certaines usines, un troisième cycle de purification du plutonium (respectivement nommés « 2CPu » et « 3CPu »), qui visent à parfaire la décontamination du plutonium pour atteindre les spécifications définies par les normes ASTM pour le plutonium, produit fini, et à le concentrer avant sa conversion en oxyde.

Les performances du procédé PUREX sont satisfaisantes et le retour d'expérience acquis depuis le démarrage des usines qui le mettent en œuvre est positif.

L'emploi du TBP présente toutefois des limites qui s'opposent à la possibilité d'atteindre avec cet extractant les objectifs de simplicité, de compacité et de sûreté améliorée fixés pour les futures usines de traitement de combustibles nucléaires usés, lesquels visent notamment à supprimer les cycles 2CU, 2CPu et 3CPu du procédé PUREX.

Ces limites sont les suivantes :

* les facteurs de décontamination de l'uranium et du plutonium vis-à-vis de certains produits de fission (technétium et ruthénium) et transuraniens (Np) sont insuffisants en sortie du premier cycle de purification, d'où une impossibilité à réaliser avec le TBP un schéma qui permettrait de conduire en un seul cycle à l'obtention de produits finis satisfaisant aux spécifications précitées ;

* la partition de l'uranium et du plutonium en deux flux aqueux nécessite de réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) (car, avec le TBP, le facteur de séparation entre l'uranium(VI) et le plutonium(IV) est insuffisant et ce, quelle que soit l'acidité de la solution aqueuse utilisée pour réaliser cette partition) et, par conséquent, d'utiliser des agents réducteurs et anti-nitreux en quantités importantes, lesquels génèrent par dégradation des espèces instables et réactives et sont donc contraignants en termes de sûreté ;

* les produits de dégradation du TBP influent sur les performances du procédé ; notamment, le phosphate de di-*n*-butyle (ou DBP) conduit à la formation de complexes métalliques dont certains sont insolubles et peuvent provoquer une rétention du plutonium dans le solvant, d'où la nécessité de procéder à une opération nommée
5 « Barrage Pu », qui est située en aval de la dés extraction réductrice du plutonium et qui vise à parfaire cette dés extraction ;

* le risque de formation d'une 3^{ème} phase induite par la présence du plutonium est limitant vis-à-vis de la mise en œuvre d'un schéma concentrant en plutonium (pour des risques de criticité) ou d'un schéma permettant le traitement de
10 combustibles nucléaires usés à forte teneur en plutonium comme les combustibles MOX provenant de réacteurs à eau légère ou de réacteurs à neutrons rapides ;

* la dés extraction de l'uranium du solvant, dans lequel il a été préalablement extrait, est incomplète si elle est réalisée à température ambiante, d'où la nécessité de réaliser cette dés extraction à une température de 50°C (qui correspond à la
15 température maximale qu'autorise le point éclair du solvant) ; toutefois, même à cette température, la dés extraction de l'uranium est diluante (le rapport de débits organique/aqueux (O/A) étant inférieur à 1) ;

* la solubilité du TBP, qui est non négligeable en phase aqueuse (jusqu'à 300 mg/L selon l'acidité de la phase aqueuse), oblige la mise en œuvre de lavages
20 au diluant organique des phases aqueuses issues des différents cycles d'extraction pour récupérer le TBP solubilisé dans ces phases aqueuses ; et

* l'incinération du TBP utilisé et de ses produits de dégradation génère des déchets secondaires dont des résidus solides phosphatés.

Aussi, dans la perspective d'une implantation dans le futur d'usines de
25 traitement de combustibles nucléaires plus simples et plus compactes que les usines actuelles et à la sûreté encore améliorée, les Inventeurs se sont fixé pour but de fournir un procédé qui, tout en étant aussi performant que le procédé PUREX en termes de récupération et de décontamination de l'uranium et du plutonium présents dans des solutions aqueuses nitriques de dissolution de combustibles nucléaires usés, permette de
30 s'affranchir de toutes les limites liées à l'emploi du TBP comme extractant, et,

notamment, ne comporte qu'un seul cycle de traitement et soit exempt de toute opération de désextraction réductrice du plutonium.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but est atteint par l'invention qui propose un procédé de traitement en un cycle d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire utilisé dans de l'acide nitrique, la solution aqueuse comprenant de l'uranium, du plutonium, de l'américium, du curium et des produits de fission incluant du technétium, le cycle comprenant :

a) une co-extraction de l'uranium et du plutonium de la solution aqueuse, cette co-extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant de 1 mol/L à 2 mol/L de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide ou d'un mélange de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-isobutanamide et de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*n*-butanamide comme extractant, en solution dans un diluant organique, puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

b) une décontamination de la solution organique issue de l'étape a) vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission, cette décontamination comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,5 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

c) une partition de l'uranium et du plutonium présents dans la solution organique issue de l'étape b) en une solution aqueuse et une solution organique, la solution aqueuse comprenant soit du plutonium sans uranium soit un mélange de plutonium et d'uranium, et la solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium, cette partition comprenant :

c₁) une désextraction du plutonium, au degré d'oxydation +IV, et d'une fraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape b), cette désextraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la

solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

c₂) une extraction de tout ou partie de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de c₁), cette extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse issue de l'étape c₁) avec une solution organique identique à la solution organique de a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

d) une décontamination de la solution organique issue de l'étape c₁) vis-à-vis du technétium, la décontamination comprenant :

d₁) une dés extraction du technétium, au degré d'oxydation +IV, de la solution organique issue de l'étape c₁), cette dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et au moins un agent réducteur capable de réduire le technétium du degré d'oxydation +VII au degré d'oxydation +IV ou un agent complexant capable de stabiliser en phase aqueuse le technétium, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

d₂) une extraction de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape d₁), cette extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique de l'étape a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

e) une dés extraction de l'uranium de la solution organique issue de d₁), cette dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique issue de l'étape d₁) avec une solution aqueuse comprenant au plus 0,05. mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ; et

f) une régénération de la phase organique issue de l'étape e) ;
moyennant quoi on obtient une première et une deuxième solution aqueuse décontaminée vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission incluant le technétium, la première solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium ou un

mélange de plutonium et d'uranium, et la deuxième solution aqueuse comprenant de l'uranium sans plutonium.

Ainsi, le procédé de l'invention est basé sur l'utilisation, comme extractant, d'un *N,N*-dialkylamide particulier ou d'un mélange de deux *N,N*-dialkylamides particuliers, ces *N,N*-dialkylamides particuliers étant choisis parmi :

– le *N,N*-di(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide (ou DEHDMBA) de formule : $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}_2\text{-C(O)-N-(CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)C}_4\text{H}_9\text{)}_2$;

– le *N,N*-di(2-éthylhexyl)-isobutanamide (ou DEHiBA) de formule : $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-C(O)-N-(CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)C}_4\text{H}_9\text{)}_2$; et

– le *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*n*-butanamide (ou DEHBA) de formule : $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C(O)-N-(CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)C}_4\text{H}_9\text{)}_2$.

Il est à noter que les *N,N*-dialkylamides (aussi appelés « monoamides ») représentent une famille d'extractants qui a été largement étudiée comme une éventuelle alternative au TBP dans le traitement de combustibles nucléaires usés. Développée d'abord aux USA dans les années 1950, cette famille d'extractants a ensuite fait l'objet d'études par diverses équipes de chercheurs européens, indiens, japonais et chinois à partir des années 1980. Trois demandes de brevets français (FR-A-2 591 213, FR-A-2 642 561 et FR-A-2 642 562, ci-après références [1], [2] et [3]) relatives à l'utilisation de *N,N*-dialkylamides comme extractants dans le traitement de combustibles nucléaires usés ont d'ailleurs été déposées dans les années 1980 dont l'une, à savoir la référence [1], envisage la possibilité d'effectuer une partition de l'uranium et du plutonium sans procéder à une désextraction réductrice du plutonium en utilisant des *N,N*-dialkylamides ramifiés du côté de leur fonction carbonyle.

Toutefois, à la connaissance des Inventeurs, il n'a jamais été rapporté dans la littérature que l'utilisation en tant qu'extractants de *N,N*-dialkylamides judicieusement choisis pourrait permettre d'élaborer un procédé de traitement de combustibles nucléaires usés qui, tout en ne comprenant qu'un seul cycle et tout en étant exempt de toute opération de désextraction réductrice du plutonium, soit aussi performant que le procédé PUREX en termes de récupération et de décontamination de

l'uranium et du plutonium présents dans des solutions aqueuses nitriques de dissolution de ces combustibles. Il n'a *a fortiori* jamais été proposé un tel procédé dans la littérature.

Dans ce qui précède et ce qui suit, les termes « solution aqueuse » et « phase aqueuse » sont équivalents et interchangeable tout comme les termes « solution organique » et « phase organique » sont équivalents et interchangeables.

Par ailleurs, les expressions « de à », « allant de à » et « compris(e) entre et » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses.

Conformément à l'invention, la solution organique utilisée à l'étape a) et, partant, celles utilisées aux étapes c₂) et d₂) (puisque les solutions organiques utilisées aux étapes a), c₂) et d₂) ont la même composition), comprennent, de préférence, de 1,3 mol/L à 1,4 mol/L et, mieux encore, 1,35 mol/L de DEHDMBA, ou bien de 1,35 mol/L à 1,45 mol/L et, mieux encore, 1,4 mol/L du mélange de DEHiBA et de DEHBA, auquel cas le rapport molaire DEHiBA/DEHBA est avantageusement de 1,75 à 1,85 et, mieux encore, de 1,80.

De manière particulièrement préférée, la solution organique utilisée à l'étape a) et, partant, celles utilisées aux étapes c₂) et d₂), comprennent 0,9 mol/L de DEHiBA et 0,5 mol/L de DEHBA.

Comme précédemment indiqué, la solution aqueuse utilisée à l'étape b) peut comprendre de 0,5 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique.

Toutefois, on préfère que cette solution aqueuse comprenne de 4 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique de manière à faciliter la dés extraction du ruthénium et du technétium de la solution organique issue de l'étape a). Auquel cas, l'étape b) comprend avantageusement de plus une désacidification de la solution organique, cette désacidification comprenant au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 1 mol/L et, mieux encore, 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse.

Conformément à l'invention, la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur dans lequel se déroule l'étape c₁) comprend une circulation de ces solutions dans un rapport de débits O/A qui est avantageusement supérieur à 1, de

préférence égal ou supérieur à 3 et, mieux encore, égal ou supérieur à 5 de sorte à obtenir une désextraction du plutonium concentrante, c'est-à-dire une désextraction du plutonium qui conduise à une solution aqueuse dans laquelle la concentration du plutonium est supérieure à celle que présente cet élément dans la solution organique dont il est désextrait.

Le (les) agent(s) réducteur(s) présent(s) dans la solution aqueuse utilisée à l'étape d₁) est (sont), de préférence, choisi(s) parmi le nitrate uraneux (aussi appelé « U(IV) »), le nitrate d'hydrazinium (aussi appelé « nitrate d'hydrazine »), le nitrate d'hydroxylammonium (aussi appelé « nitrate d'hydroxylamine »), l'acétaldoxime et leurs mélanges tel qu'un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydrazinium, un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydroxylammonium ou un mélange de nitrate uraneux et d'acétaldoxime, préférence étant donnée à un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydrazinium ou un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydroxylammonium que l'on utilise préférentiellement à une concentration allant de 0,1 mol/L à 0,3 mol/L et, typiquement, de 0,2 mol/L.

Par ailleurs, l'étape d₁), qui peut être réalisée à température ambiante, est, toutefois, préférentiellement réalisée à une température allant de 30 à 40°C et, mieux encore, de 32°C de sorte à favoriser la cinétique de désextraction du technétium tout en limitant au mieux les phénomènes de réoxydation de cet élément en phase aqueuse. L'extracteur dans lequel se déroule l'étape d₁) est donc, de préférence, chauffé à une température comprise entre 30°C et 40°C.

Conformément à l'invention, l'étape d₂) comprend, de préférence, de plus une acidification de la solution aqueuse issue de l'étape d₁), cette acidification comprenant un ajout d'acide nitrique dans l'extracteur de l'étape d₂) pour amener la concentration de l'acide nitrique dans la solution aqueuse à une valeur au moins égale à 2,5 mol/L.

L'étape e) peut être réalisée à température ambiante. Toutefois, elle est préférentiellement réalisée à une température allant de 40°C à 50°C pour, là également, favoriser la désextraction de l'uranium. L'extracteur dans lequel se déroule l'étape e) est donc, de préférence, chauffé à une température comprise entre 40°C et 50°C.

Quelle que soit la température à laquelle est réalisée l'étape e), la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur dans lequel se déroule cette étape comprend une circulation de ces solutions dans un rapport de débits O/A supérieur à 1 de sorte à obtenir une dés extraction de l'uranium concentrante, c'est-à-dire une dés extraction de l'uranium qui conduise à une solution aqueuse dans laquelle la concentration de l'uranium est supérieure à celle que présente cet élément dans la solution organique dont il est dés extrait.

Comme précédemment indiqué, le procédé de l'invention comprend encore une étape f) de régénération de la solution organique issue de l'étape e), cette régénération comprenant, de préférence, au moins un lavage de la solution organique avec une solution aqueuse basique, suivi d'au moins un lavage de la solution organique avec une solution aqueuse d'acide nitrique.

Avantageusement, la solution organique issue de l'étape f) est divisée en une première et une deuxième fraction, la première fraction formant la solution organique de l'étape a) et la deuxième fraction formant la solution organique de l'étape c₂).

Le procédé de l'invention présente, en plus de ceux déjà mentionnés, les avantages suivants :

- la dés extraction de l'uranium est plus aisée à mettre en œuvre que celle du procédé PUREX puisqu'elle peut aussi bien être réalisée à température ambiante qu'à chaud et en utilisant un rapport de débits O/A supérieur à 1, ce qui permet de dés extraire l'uranium de façon concentrante, ce qui n'est pas possible dans le procédé PUREX ;

- de par le fait qu'elle ne met en jeu aucune réaction de réduction du plutonium et qu'elle supprime, par là même, tout risque de réoxydation du plutonium, la dés extraction du plutonium est également plus aisée à mettre en œuvre que celle du procédé PUREX et peut être réalisée de façon plus concentrante que cette dernière ; ces avantages sont d'autant plus importants que les futures usines de traitement de combustibles nucléaires usés auront à traiter des combustibles plus riches en plutonium

(comme les combustibles MOX provenant de réacteurs à eau légère ou à neutrons rapides) que les combustibles actuellement traités ;

– les produits de dégradation (par hydrolyse et radiolyse) des *N,N*-dialkylamides sont moins gênants que ceux du TBP parce qu'ils sont pour la plupart solubles dans l'eau et ne forment pas de complexes susceptibles de retenir le plutonium ;

– les *N,N*-dialkylamides ont une solubilité en phase aqueuse 100 à 200 fois plus faibles que celle du TBP, ce qui permet d'envisager la suppression ou, à tout le moins, un allègement des lavages au diluant organique des solutions aqueuses issues du procédé de l'invention par rapport à ceux prévus dans le procédé PUREX ;

– les *N,N*-dialkylamides et leurs produits de dégradation ne comprenant que des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, ils sont totalement incinérables et ne produisent, donc, pas de déchets secondaires pénalisants contrairement au TBP et à ses produits de dégradation.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit et qui se réfère aux figures annexées.

Il va de soi toutefois que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente un schéma de principe du procédé de l'invention ; sur cette figure, les rectangles 1 à 7 représentent des extracteurs multi-étagés tels que ceux classiquement utilisés dans le traitement des combustibles nucléaires usés (mélangeurs-décanteurs, colonnes pulsées ou extracteurs centrifuges).

La figure 2 représente schématiquement l'installation et les conditions opératoires ayant été utilisées pour un essai visant à valider en extracteurs l'étape « Barrage α -Tc » du procédé de l'invention.

La figure 3 illustre schématiquement l'installation et les conditions opératoires ayant été utilisées pour deux essais visant à valider en extracteurs le procédé de l'invention dans son ensemble.

Sur les figures 1 à 3, les phases organiques sont symbolisées par des traits pleins tandis que les phases aqueuses sont symbolisées par des traits en pointillés.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

I – SCHÉMA DE PRINCIPE DU PROCÉDÉ DE L'INVENTION

5 On se réfère tout d'abord à la figure 1 qui représente un schéma de principe du procédé de l'invention.

Comme le montre cette figure, le procédé comprend 8 étapes.

La première de ces étapes, notée « Co-extraction U/Pu » sur la figure 1, vise à extraire conjointement l'uranium et le plutonium, le premier au degré d'oxydation +VI et le second au degré d'oxydation +IV, d'une solution aqueuse issue de la dissolution
10 de combustibles nucléaires usés dans de l'acide nitrique.

Une telle solution de dissolution comprend typiquement de 3 à 6 mol/L d' HNO_3 , de l'uranium, du plutonium, des actinides mineurs (américium, curium et neptunium), des produits de fission (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Mo, Zr, Ru, Tc, Rh, Pd, Y, Cs, Ba, ...) ainsi que quelques produits de corrosion comme le fer.
15

L'étape « Co-extraction U/Pu » est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 1, la solution de dissolution à contre-courant d'une phase organique (notée « PO » sur la figure 1) qui comprend :

– soit du DEHDMBA en solution dans un diluant organique, auquel cas
20 la concentration de ce monoamide dans la phase organique est de 1 mol/L à 2 mol/L, de préférence de 1,3 mol/L à 1,4 mol/L et, mieux encore, de 1,35 mol/L ;

– soit un mélange de DEHiBA et de DEHBA en solution dans un diluant organique, auquel cas la concentration de ce mélange (qui correspond donc à la concentration totale des monoamides) dans la phase organique est de 1 mol/L à 2 mol/L,
25 de préférence de 1,3 mol/L à 1,5 mol/L et, mieux encore, de 1,4 mol/L, avec un rapport molaire DEHiBA/DEHBA qui est, lui, de préférence, de 1,7 à 1,9 et, mieux encore, de 1,80 ; ce qui donne, par exemple, 0,9 mol/L de DEHiBA pour 0,5 mol/L de DEHBA lorsque la concentration du mélange est de 1,4 mol/L.

Le diluant organique est un hydrocarbure aliphatique, linéaire ou ramifié, tel que le *n*-dodécane, le TPH ou le diluant isoparaffinique qui est commercialisé par TOTAL sous la référence commerciale Isane IP 185T, préférence étant donnée au TPH.

La deuxième étape du procédé, notée « Lavage PF » sur la figure 1, vise à désextraire de la phase organique issue de la « Co-extraction U/Pu » la fraction des produits de fission ayant été extraite de la solution de dissolution, conjointement avec l'uranium et le plutonium.

Pour ce faire, l'étape « Lavage PF » comprend une ou plusieurs opérations de lavage de la phase organique issue de la « Co-extraction U/Pu », chaque opération de lavage étant réalisée en faisant circuler cette phase organique, dans l'extracteur 2, à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique dont la concentration peut aller de 0,5 mol/L à 6 mol/L d' HNO_3 mais est, de préférence, de 4 mol/L à 6 mol/L d' HNO_3 et, mieux encore, de 4 à 5 mol/L d' HNO_3 de sorte à faciliter la dés extraction du ruthénium et du technétium.

Si l'étape « Lavage PF » est réalisée avec une ou plusieurs solutions aqueuses de forte acidité, c'est-à-dire typiquement égale ou supérieure à 3 mol/L d' HNO_3 , alors cette étape comprend de plus une désacidification de la phase organique, que l'on réalise en faisant circuler cette phase organique à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique faiblement acide, c'est-à-dire comprenant de 0,1 à 1 mol/L d' HNO_3 comme, par exemple, une solution aqueuse comprenant 0,5 mol/L d' HNO_3 , afin d'éviter qu'une quantité trop importante d'acide ne soit entraînée vers l'extracteur dévolu à la troisième étape, notée « Dés extraction Pu » sur la figure 1, et ne vienne perturber les performances de cette troisième étape.

L'étape « Dés extraction Pu », qui représente la première étape de la partition U/Pu, vise à dés extraire le plutonium au degré d'oxydation +IV, et, donc, sans réduction de ce plutonium, de la phase organique issue du « Lavage PF ».

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 3, cette phase organique à contre-courant d'une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d' HNO_3 et en utilisant, de préférence, un rapport de débits O/A supérieur à 1, de

préférence égal ou supérieur à 3 et, mieux encore, égal ou supérieur à 5 pour que le plutonium(IV) soit déséxtrait de façon concentrante.

La déséxtraction du plutonium(IV), qui est réalisée à l'étape « Déséxtraction Pu », s'accompagne d'une déséxtraction d'une fraction non négligeable de l'uranium(VI) qui est également présent dans la phase organique issue du « Lavage PF ».

Aussi, la quatrième étape du procédé, notée « 1^{er} Lavage U » sur la figure 1 et qui représente la deuxième étape de la partition U/Pu, vise-t-elle à extraire de la phase aqueuse issue de la « Déséxtraction Pu » :

– soit la totalité de l'uranium présent dans cette phase aqueuse si l'on souhaite que la partition U/Pu conduise à une solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium, et à une solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium ;

– soit la quantité d'uranium permettant d'obtenir, à l'issue du « 1^{er} Lavage U », une solution aqueuse comprenant de l'uranium et du plutonium dans un rapport préalablement choisi, si l'on souhaite que la partition U/Pu conduise à une solution aqueuse comprenant un mélange de plutonium et d'uranium dans ce rapport, et à une solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium.

Dans les deux cas, le « 1^{er} Lavage U » est réalisé en faisant circuler, dans l'extracteur 4, la phase aqueuse issue de la « Déséxtraction Pu » à contre-courant d'une phase organique de composition identique à celle de la phase organique utilisée pour la « Co-extraction U/Pu ». La quantité d'uranium extraite est réglée en jouant, d'une part, sur le rapport des débits O/A, et, d'autre part, sur l'acidité nitrique de la phase aqueuse, l'uranium étant, en effet, d'autant mieux extrait que le rapport des débits phase organique/phase aqueuse et l'acidité nitrique de la phase aqueuse sont élevés. Un ajout d' HNO_3 plus ou moins concentré à la phase aqueuse circulant dans l'extracteur 4 peut donc être prévu en fonction de l'acidité que l'on souhaite conférer à cette phase aqueuse.

La cinquième étape, notée « Barrage α -Tc » sur la figure 1, vise à désextraire de la phase organique issue de la « Déséxtraction Pu », la fraction du technétium ayant été extrait au cours de la « Co-extraction U/Pu » qui n'a pas été

désextraite au cours du « Lavage PF », et ce, en vue de décontaminer cette phase organique vis-à-vis du technétium.

Elle permet également de désextraire de la phase organique issue de la « Désextraction Pu » la fraction du neptunium ayant été extrait au cours de la « Co-extraction U/Pu » qui a suivi le technétium jusqu'au « Barrage α -Tc », ainsi que les traces de plutonium que cette phase organique est susceptible de contenir encore.

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 5, la phase organique issue de la « Désextraction Pu » à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique de faible acidité, c'est-à-dire comprenant de 0,1 mol/L à 3 mol/L d' HNO_3 et, mieux encore, 1 mol/L d' HNO_3 , et comprenant un ou plusieurs agents réducteurs permettant de réduire le technétium – qui est présent dans la phase organique au degré d'oxydation +VII – en technétium(IV) non extractible par les monoamides, le neptunium(VI) en neptunium(IV) ou neptunium (V) qui ne sont pas extractibles par les monoamides à faible acidité, et le plutonium(IV) en plutonium(III) qui est moins extractible par les monoamides à faible acidité que ne l'est le plutonium(IV), et ce, sans réduire l'uranium(VI).

Peuvent ainsi être utilisés, comme agents réducteurs, du nitrate uraneux (ou U(IV)), du nitrate d'hydrazinium (ou NH), du nitrate d'hydroxylammonium (ou NHA), de l'acétaldoxime ou un mélange de ceux-ci tel qu'un mélange U(IV)/NH, U(IV)/NHA ou U(IV)/acétaldoxime, préférence étant donnée à un mélange U(IV)/NH ou U(VI)/NHA. De l'acide gluconique peut être ajouté à la solution aqueuse pour diminuer les phénomènes de réoxydation du technétium en phase aqueuse par complexation du Tc(IV) par l'acide gluconique et limiter, ainsi, la consommation d'agent(s) réducteur(s).

Cette étape peut être réalisée à température ambiante (c'est à-dire à 20-25°C) mais elle est, de préférence, réalisée à une température allant de 30°C à 40°C et, mieux encore, de 32°C de sorte à favoriser la cinétique de désextraction du technétium tout en limitant les phénomènes de réoxydation du technétium en phase aqueuse et, donc, le risque de voir le technétium, une fois désextrait, être réextrait en phase organique.

La sixième étape, notée « 2^{ème} Lavage U » sur la figure 1, vise à extraire de la phase aqueuse issue du « Barrage α -Tc » l'uranium ayant été désétrait, conjointement avec le technétium, à l'étape précédente afin d'éviter que l'étape « Barrage α -Tc » ne se solde par une perte trop importante d'uranium en phase aqueuse.

5 Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 6, la phase aqueuse issue du « Barrage α -Tc » à contre-courant d'une phase organique de composition identique à celle des phases organiques utilisée pour la « Co-extraction U/Pu » et le « 1^{er} Lavage U », après une acidification de cette phase aqueuse par un ajout d'acide nitrique concentré, par exemple 10 M, pour favoriser l'extraction de l'uranium.

10 La septième étape, notée « Désétraction U » sur la figure 1, vise à désétraitre l'uranium(VI) de la phase organique issue du « Barrage α -Tc ».

Elle est réalisée en faisant circuler, dans l'extracteur 7, la phase organique issue du « Barrage α -Tc » à contre-courant d'une solution aqueuse nitrique de très faible acidité, c'est-à-dire comprenant au plus 0,05 mol/L d' HNO_3 comme, par exemple, une solution aqueuse comprenant 0,01 mol/L d' HNO_3 . Cette étape peut être
15 réalisée à température ambiante (c'est à-dire à 20-25°C) mais elle est, de préférence, réalisée à chaud (c'est-à-dire typiquement à une température de 40-50°C) et en utilisant un rapport de débits O/A supérieur à 1 pour que l'uranium(VI) soit désétrait de façon concentrante.

20 Au terme de ces 7 étapes, sont obtenus :

– deux raffinats, qui correspondent aux phases aqueuses sortant respectivement des extracteurs 1 et 6 et qui comprennent pour la première, des produits de fission ainsi que de l'américium et du curium (« Raffinat primaire » sur la figure 1) et, pour la seconde, du technétium, du neptunium et, éventuellement, des traces de
25 plutonium (« Raffinat secondaire » sur la figure 1) ;

– la phase aqueuse sortant de l'extracteur 4, qui comprend soit du plutonium décontaminé soit un mélange de plutonium et d'uranium décontaminés et qui est appelée « flux Pu » ou « flux Pu+U » selon le cas ;

– la phase aqueuse sortant de l'extracteur 7, qui comprend de
30 l'uranium décontaminé et qui est appelée « flux U » ; et

– la phase organique sortant de l'extracteur 7, qui ne comprend plus ni plutonium ni uranium mais qui peut contenir certaines impuretés et produits de dégradation (formés par hydrolyse et radiolyse) de l'extractant, qui se seraient accumulés au cours des étapes précédentes.

5 Aussi, la huitième étape, notée « Lavage PO » sur la figure 1, vise-t-elle à régénérer cette phase organique en la soumettant à un ou plusieurs lavages avec une solution aqueuse basique, par exemple un premier lavage avec une solution aqueuse à 0,3 mol/L de carbonate de sodium, suivi d'un deuxième lavage avec une solution aqueuse à 0,1 mol/L d'hydroxyde de sodium, puis à un ou plusieurs lavages avec une solution
10 aqueuse d'acide nitrique permettant de la réacidifier, par exemple une solution aqueuse comprenant 2 mol/L d' HNO_3 , chaque lavage étant réalisé en faisant circuler ladite phase organique, dans un extracteur, à contre-courant de la solution aqueuse de lavage.

Comme visible sur la figure 1, la phase organique ainsi régénérée peut alors être renvoyée vers les extracteurs 1 et 4 pour sa réintroduction dans le cycle de
15 traitement.

II – VALIDATION EXPÉRIMENTALE :

II. 1 – Acquisition, par des essais en tubes, des coefficients de distribution de l'uranium, du plutonium et des produits de fission à partir de solutions aqueuses issues de la dissolution de pastilles de combustibles nucléaires usés dans HNO_3

Première série d'essais : comparaison entre monoamides et TBP :

On réalise des essais d'extractions en tubes, en utilisant :

– comme phases organiques : des phases comprenant soit un mélange DEHiBA/DEHBA comprenant 1,2 mol/L de DEHiBA et 0,3 mol/L de DEHBA dans du TPH, soit 1,1 mol/L de DEHDMBA dans du TPH, soit du TBP à 30% (v/v) dans du TPH ;

25 et

– comme phases aqueuses : des aliquotes d'une solution aqueuse préalablement obtenue par dissolution dans de l'acide nitrique de pastilles d'un combustible MOX irradié.

Cette solution aqueuse comprend 3,15 mol/L d'HNO₃ et sa composition en éléments est présentée dans le tableau I ci-après.

Tableau I

Elément	Concentration (g/L)	Activité (GBq/L)
U(VI)	260	---
Pu(IV)	10,4	---
¹⁰⁶ Ru	---	690
¹⁴⁴ Ce	---	932
¹⁵⁴ Eu	---	89
¹³⁷ Cs	---	1 247
²⁴¹ Am	---	44

5 Chaque phase organique est mise en contact, sous agitation, avec une aliquote de la solution aqueuse pendant 30 minutes à 25°C. Le rapport volumique O/A utilisé est de 4. Puis, ces phases sont séparées l'une de l'autre après centrifugation.

10 Les concentrations de l'uranium et du plutonium d'une part, et les activités de l'américium et des produits de fission d'autre part, sont mesurées dans les phases organique et aqueuse ainsi séparées, par colorimétrie pour l'uranium, spectrométrie α pour le plutonium et spectrométrie γ pour l'américium et les produits de fission.

Le tableau II ci-après présente les coefficients de distribution tels que déterminés à partir des concentrations et activités ainsi mesurées.

Tableau II

Phase organique	Coefficients de distribution						
	U(VI)	Pu(IV)	¹⁰⁶ Ru	¹⁴⁴ Ce	¹⁵⁴ Eu	¹³⁷ Cs	²⁴¹ Am
DEHDMBA 1,1 M/TPH	2,4	0,47	$3 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
(DEHiBA 1,2 M + DEHBA 0,3 M)/TPH	3,0	0,35	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
TBP 30%/TPH	20	6,4	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Ces résultats montrent que, dans les conditions de concentrations mises en jeu, l'uranium(VI) et le plutonium(IV) sont moins bien extraits par les phases organiques comprenant soit le mélange DEHiBA/DEHBA soit le DEHDMBA dans du TPH qu'ils ne le sont par une phase organique composée de TBP dans du TPH. Toutefois, ils montrent également que les produits de fission et les actinides trivalents comme l'américium sont également moins bien extraits par les phases organiques à base de monoamides, ce qui rend possible une décontamination très efficace de l'uranium et du plutonium vis-à-vis de ces produits de fission et actinides trivalents par l'étape « Lavage PF » du procédé de l'invention.

Deuxième série d'essais avec le mélange DEHiBA/DEHBA comme extractant :

Des essais visant à simuler en tubes la mise en œuvre en extracteurs des étapes « Co-extraction U/Pu », « 1^{er} Lavage PF », « Dés extraction Pu » (sur deux étages), « Barrage α -Tc », et « Dés extraction U » du procédé de l'invention sont réalisés à partir d'une solution aqueuse préalablement obtenue par dissolution dans de l'acide nitrique de pastilles provenant de différents combustibles irradiés de type UOX-REB (Réacteur à Eau Bouillante) et UOX-REP (Réacteur à Eau Pressurisée).

Cette solution aqueuse comprend 4,3 mol/L d' HNO_3 et sa composition en éléments est présentée dans le tableau III ci-après.

Tableau III

Elément	Concentration (g/L)	Elément	Concentration (g/L)	Elément	Activité (Bq/L)
U	244	Si	0,175	^{106}Ru	$1,1 \cdot 10^{11}$
Pu	2,53	Ba	0,570	^{134}Cs	$2,4 \cdot 10^{11}$
Tc	0,275	Al	0,145	^{137}Cs	$1,1 \cdot 10^{12}$
Np	0,214	Ca	0,130	^{144}Ce	$9,7 \cdot 10^{10}$
Zr	1,08	K	0,070	^{154}Eu	$3,6 \cdot 10^{10}$
Ru	0,510	Mg	0,090	^{155}Eu	$2,2 \cdot 10^{10}$
Mo	0,106	Na	0,135	^{241}Am	$6,6 \cdot 10^{10}$
Pd	0,345	Sr	0,210		
Fe	0,285				

Les essais sont réalisés comme suit.

Étape « Co-extraction U/Pu » : la solution aqueuse est mise en contact, sous agitation, avec une phase organique comprenant 0,9 mol/L de DEHiBA et 0,5 mol/L de DEHBA dans du TPH, préalablement prééquilibrée à 6 mol/L d'HNO₃, pendant 15 minutes à 25°C, dans un rapport volumique O/A de 2,5. Puis, les phases aqueuse et organique sont séparées après centrifugation.

Les concentrations de l'uranium et du plutonium d'une part, et les activités de l'américium et des isotopes β - γ d'autre part, sont mesurées dans chacune des phases organique et aqueuse ainsi séparées, par fluorescence X pour l'uranium et le plutonium, et par spectrométrie γ pour les isotopes β - γ .

Les concentrations de Tc, Np, Zr, Mo et Fe n'ont pu être mesurées qu'en phase aqueuse par ICP-AES et les concentrations de ces éléments en phase organique ont été estimées par différence entre les concentrations initiales desdits éléments en phase aqueuse et celles mesurées à l'équilibre après l'extraction.

Étape « Lavage PF » : la phase organique obtenue à l'issue de l'étape « Co-extraction U/Pu » est mise en contact, sous agitation, avec une solution aqueuse comprenant 2 mol/L d'HNO₃ pendant 15 minutes à 25°C, dans un rapport volumique O/A de 2. Puis, les phases aqueuse et organique sont séparées après centrifugation et analysées comme précédemment.

Étape « Désextraction Pu » : la phase organique obtenue à l'issue de l'étape « Lavage PF » est mise en contact, sous agitation, 2 fois successivement (en renouvelant la phase aqueuse) avec une solution aqueuse comprenant 0,1 mol/L d'HNO₃ et 140 g/L d'uranium (ce qui permet de maintenir l'uranium en phase organique et d'éviter son transfert en phase aqueuse) pendant 15 minutes à 25°C, dans un rapport volumique O/A de 2. Puis, les phases aqueuse et organique sont séparées après centrifugation et analysées comme précédemment.

Étape « Barrage α -Tc » : la phase organique obtenue à l'issue de l'étape « Désextraction Pu » est mise en contact, sous agitation, avec une solution aqueuse comprenant 1,5 mol/L d'HNO₃, 5 g/L d'uranium(IV) et 0,2 mol/L de nitrate

d'hydroxylammonium (NHA), pendant 30 minutes à 25°C, dans un rapport volumique O/A de 1,5. Puis, les phases aqueuse et organique sont séparées après centrifugation et analysées comme précédemment.

Étape « Désextraction U » : la phase organique obtenue à l'issue de l'étape « Barrage α -Tc » est mise en contact, sous agitation, avec une solution aqueuse comprenant 0,01 mol/L d' HNO_3 pendant 15 minutes à 45°C, avec un rapport volumique O/A de 0,5. Puis, les phases aqueuse et organique sont séparées après centrifugation et analysées comme précédemment.

L'ensemble des conditions opératoires utilisées pour chaque étape est résumé dans le tableau IV ci-après, tandis que les résultats obtenus à l'issue de chaque contact, en termes d'acidité en phase aqueuse, notée $[\text{H}^+]_{\text{aq.}}$, de concentration de l'uranium en phase organique, notée $[\text{U}]_{\text{org.}}$, et de coefficients de distribution, notés D, sont reportés dans le tableau V ci-après.

Tableau IV

Contact	Phase organique	Phase aqueuse	V_O/V_A	θ (°C)	Durée d'agitation (min)
1 « Co-extraction U/Pu »	Prééquilibrée en acide	$[\text{HNO}_3]$: 4,3 M	2,5	25°C	15
2 « Lavage PF »	Issue de 1	$[\text{HNO}_3]$: 2 M	2	25°C	15
3 « Désextraction Pu » 1 ^{er} contact	Issue de 2	$[\text{U(VI)}]$: 140 g/L $[\text{HNO}_3]$: 0,1 M	2	25°C	15
4 « Désextraction Pu » 2 ^{ème} contact	Issue de 3	$[\text{U(VI)}]$: 140 g/L $[\text{HNO}_3]$: 0,1 M	2	25°C	15
5 « Barrage α -Tc »	Issue de 4	$[\text{U(IV)}]$: 5 g/L $[\text{NHA}]$: 0,2 M $[\text{HNO}_3]$: 1,5 M	1,5	25°C	30
6 « Désextraction U »	Issue de 5	$[\text{HNO}_3]$: 0,01 M	0,5	45°C	15

Tableau V

	Contacts					
	1	2	3	4	5	6
$[H^+]_{aq.}$ (mol/L)	5,8	2,5	0,59	0,16	1,4	0,083
$[U]_{org.}$ (g/L)	86	82		91	65	10
D_U	3,5	2,4	0,64	0,48	1,4	0,06
D_{Pu}	1,1	0,41		0,07		
$D_{(106Ru)}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,41	0,53	3,5	4,2
D_{Tc}	0,99	1,0	1,7	1,9	0,07	
D_{Np}	1,2	< 0,14				
D_{Zr}	0,02					
D_{Mo}	<< 0,01					
D_{Fe}	<< 0,01					
$D_{(134Cs)}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$				
$D_{(137Cs)}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$					
$D_{(144Ce)}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$					
$D_{(154Eu)}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$					
$D_{(241Am)}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,41	0,44	0,51		

Ces résultats confirment qu'une phase organique comprenant 0,9 mol/L de DEHiBA et 0,5 mol/L de DEHBA dans du TPH permet d'extraire l'uranium(VI) et le plutonium(IV) de façon quantitative et sélective vis-à-vis des principaux produits de fission. Des coefficients de distribution élevés (>1) sont obtenus pour l'uranium(VI) et le plutonium(IV) à 5,8 mol/L d' HNO_3 , malgré la forte saturation en uranium (86 g/L) de la phase organique, avec des facteurs de séparation U/PF et Pu/PF supérieurs à 3 000, notamment vis-à-vis du ruthénium.

Ils confirment également que le plutonium(IV) peut être sélectivement désétrait de la phase organique ($D_{Pu} = 0,07$) lors de l'étape « Désétraction Pu » au moyen d'une solution aqueuse nitrique de faible acidité ($[HNO_3] = 0,16$ M) alors que l'uranium est préférentiellement maintenu en phase organique. L'uranium peut ensuite être quantitativement désétrait de la phase organique ($D_U = 0,06$) lors de l'étape

« Désextraction U » au moyen d'une solution aqueuse de très faible acidité ($[\text{HNO}_3] = 0,01 \text{ M}$), chauffée à 45°C.

II-2 – Validation, par un essai en extracteurs, de l'étape « Barrage α -Tc » du procédé de l'invention

On se réfère à la figure 2 qui représente l'installation et les conditions opératoires utilisées pour la réalisation d'un essai visant à valider en extracteurs l'étape « Barrage α -Tc » du procédé de l'invention.

Comme visible sur cette figure, cet essai comprend :

– une étape, notée « Extraction » sur la figure 2, qui est réalisée dans une première batterie à 8 étages de mélangeurs-décanteurs et qui vise à extraire l'uranium et le technétium d'une solution aqueuse notée « Charge » sur la figure 2, qui comprend 320g/L d'uranium, 279 mg/L de technétium 99m et 0,57 mol/L d' HNO_3 , au moyen d'une phase organique comprenant 0,9 mol/L de DEHiBA et 0,5 mol/L de DEHBA dans du TPH ; la composition de la charge et les conditions opératoires dans laquelle l'« Extraction » est réalisée sont choisies de sorte que soit obtenue à l'issue de cette étape une phase organique de composition similaire à celle qu'est susceptible de présenter la phase organique issue de l'étape « Désextraction Pu » dans le procédé de l'invention ;

– une étape, notée « Barrage α -Tc » sur la figure 2, qui est réalisée dans les 8 derniers étages d'une deuxième batterie à 11 étages de mélangeurs-décanteurs et qui vise à désextraire le technétium de la phase organique issue de l'étape « Extraction » au moyen d'une solution aqueuse comprenant 1 mol/L d' HNO_3 , 5 g/L d'U(IV) et 0,2 mol/L de nitrate d'hydrazinium (NH) ;

– une étape, notée « Lavage U » sur la figure 2, qui est réalisée dans les 3 premiers étages de la deuxième batterie et qui vise à réextraire en phase organique l'uranium ayant été déséxtrait, conjointement avec le technétium, au cours du « Barrage α -Tc » de manière à limiter la fuite d'uranium dans le flux technétium ; cette étape est réalisée au moyen d'une phase organique de même composition que celle utilisée pour l'étape « Extraction » ;

– une étape, notée « Désextraction U » sur la figure 2, qui est réalisée dans une troisième batterie à 5 étages de mélangeurs-décanteurs et qui vise à désextraire l'uranium de la phase organique issue du « Barrage α -Tc » au moyen d'une solution aqueuse comprenant 0,01 mol/L d' HNO_3 ; et

5 – trois lavages de la phase organique issue de la « Désextraction U », respectivement notés « 1^{er} Lavage PO », « 2^{ème} Lavage PO » et « 3^{ème} Lavage PO » sur la figure 2, qui sont réalisés dans 3 extracteurs centrifuges et qui consistent à laver cette phase organique successivement avec une solution aqueuse comprenant 0,3 mol/L de carbonate de sodium, une solution aqueuse comprenant 0,1 mol/L d'hydroxyde de sodium et une solution aqueuse comprenant 2 mol/L d' HNO_3 pour réacidifier la phase
10 organique en vue de sa réutilisation dans les étapes « Extraction » et « Lavage U ».

Une solution aqueuse comprenant 1 mol/L d' HNO_3 , 50 g/L d'U(IV) et 0,2 mol/L de NH est ajoutée au 5^{ème} étage de la deuxième batterie (qui correspond donc au 2^{ème} étage de l'étape « Barrage α -Tc ») afin de maintenir une concentration d'U(IV)
15 minimale dans les deux premiers étages du « Barrage α -Tc », l'U(IV) étant, en effet, partiellement consommé au cours du temps par des boucles de réoxydation/réduction du technétium par l'acide nitrique (et nitreux) et l'U(IV).

Une solution aqueuse comprenant 10 mol/L d' HNO_3 est également ajoutée au 3^{ème} étage de la deuxième batterie afin d'augmenter l'acidité de la phase
20 aqueuse circulant dans les 3 étages dévolus au « Lavage U » de 1 mol/L à 2,5 mol/L et favoriser ainsi la réextraction de l'uranium en phase organique.

Un rapport de débits O/A de 1 est appliqué dans les 3 étages du « Lavage U » alors qu'un rapport de débits O/A de 4 est appliqué dans les 8 étages du « Barrage α -Tc » pour obtenir une désextraction du technétium concentrante. La
25 température des 8 étages du « Barrage α -Tc » et des 5 étages de la « Désextraction U » est fixée à 40°C afin de favoriser la cinétique de désextraction du technétium par l'U(IV) tout en limitant les phénomènes de réoxydation de cet élément qui sont catalysés à forte température.

L'essai est effectué pendant 8,5 heures (dont 3 à l'équilibre) à compter
30 de l'introduction de la charge dans la batterie dévolue à l'étape « Extraction ».

Des prélèvements sont réalisés toutes les deux heures pour vérifier l'atteinte de l'équilibre thermodynamique, puis les phases organiques et aqueuses de tous les étages sont prélevées et analysées à l'issue de l'essai.

Les résultats de cet essai sont présentés dans le tableau VI ci-après.

Tableau VI

Phase	U (g/L)	H ⁺ (mol/L)	Tc (Bq/L)	Tc (mg/L)	%Tc/charge	FD _(U/Tc)
Charge	320	0,57	$6,7.10^8$	246		
Raffinat	0,28		$9,5.10^3$	0,003	0,002%	
Phase aqueuse issue du « Lavage U » (ou « flux Tc »)	10	2,07	$4,0.10^8$	143	112%	
Phase aqueuse issue de la « Dés extraction U »	62,3	0,26	$2,5.10^5$	0,089	0,17%	538
Phase organique issue du « 1 ^{er} Lavage PO »	0,21		$3,4.10^5$	0,122	0,03%	
Phase organique issue du « 2 ^{ème} Lavage PO »	0,07		$2,5.10^4$	0,009	0,002%	
Phase organique recyclée			$1,3.10^4$	0,004	0,001%	

Ces résultats montrent que le technétium, quantitativement extrait en phase organique par le mélange DEHiBA/DEHBA au cours de l'« Extraction », est ensuite quantitativement déséxtrait de cette phase, sélectivement vis-à-vis de l'uranium, dans les étages du « Barrage α -Tc » par réduction, du degré d'oxydation +VII au degré d'oxydation +IV, par la solution d'U(IV)/NH.

La stabilité de la concentration d'U(IV) dans les étages du « Barrage α -Tc », observée par un suivi spectrophotométrique en ligne pendant l'essai, confirme que les phénomènes de réoxydation du technétium et une surconsommation d'U(IV) ont pu être évités, ce qui a permis de désextraire efficacement le technétium de la phase organique sur toute la durée de l'essai.

99,8% du technétium initialement présent dans la charge sont récupérés dans la phase aqueuse issue du « Lavage U » ; 0,17% se retrouvent dans la phase aqueuse issue de la « Désélection U » et 0,02% dans la phase organique issue de cette désélection.

Le facteur de décontamination de l'uranium vis-à-vis du technétium ($FD_{U/Tc}$), calculé en divisant le rapport des concentrations de l'uranium et du technétium dans la phase aqueuse issue de la « Désélection U » par le rapport des concentrations de l'uranium et du technétium dans la charge, est estimé à 538 à la fin de l'essai. La valeur de $FD_{U/Tc}$ de 153 visée pour la phase aqueuse issue de l'étape « Désélection U » du procédé de l'invention, qui correspond à une concentration maximale de technétium de 5 $\mu\text{g/g}$ d'uranium dans cette phase aqueuse, est donc atteinte.

II.3 – Validation, par deux essais en extracteurs, du procédé de l'invention dans son ensemble :

On se réfère à présent à la figure 3 qui représente l'installation et les conditions opératoires ayant été utilisées pour deux essais visant à valider en extracteurs le procédé de l'invention dans son ensemble.

Dans ces essais, le procédé de l'invention est appliqué au traitement d'une solution aqueuse nitrique de dissolution de combustibles nucléaires usés pour l'obtention d'un premier flux aqueux comprenant un mélange de plutonium et d'uranium purifiés et un deuxième flux aqueux comprenant de l'uranium purifié.

Ces essais sont réalisés sur une solution aqueuse préalablement obtenue par dissolution dans de l'acide nitrique de pastilles provenant de trois combustibles nucléaires usés différents : 75% du combustible dissous est un UOX3 (taux de combustion =TC = 65 MWj/t, ayant refroidi 4 ans), les 25% restants sont constitués d'un UOX avec un TC de 37 MWj/t, ayant refroidi 7 ans, et d'un MOX avec un TC de 25 MWj/t, ayant refroidi 18 ans. La solution de dissolution comprend 4,9 mol/L d'HNO₃. Sa composition en éléments est présentée dans le tableau VII ci-après.

Tableau VII

Elément	Concentration (g/L)	Elément	Activité (Bq/L)
U	184	¹⁰⁶ Ru	1,35.10 ¹¹
Pu	2,85	¹³⁴ Cs	4,90.10 ¹¹
Tc	0,210	¹³⁷ Cs	1,23.10 ¹²
Np	0,125	¹⁴⁴ Ce	1,10.10 ¹¹
Zr	0,989	¹⁵⁴ Eu	1,68.10 ⁸
Ru	0,524	¹⁵⁵ Eu	4,50.10 ¹⁰
Mo	0,939	²⁴¹ Am	9,90.10 ¹⁰
Pd	0,437		
Sr	0,255		

Les phases organiques utilisées comprennent un mélange DEHiBA/DEHBA à raison de 0,9 mol/L de DEHiBA et 0,5 mol/L de DEHBA dans du TPH.

Pour ce faire, on utilise une chaîne blindée comprenant :

- une première batterie à 8 étages de mélangeurs-décanteurs pour l'étape « Co-extraction U/Pu » ;

- une seconde batterie de 16 étages de mélangeurs-décanteurs pour l'étape « Lavage PF », les quatre derniers étages de cette batterie étant dévolus à une désacidification de la phase organique ;

- une troisième batterie à 16 étages de mélangeurs-décanteurs pour l'étape « Désextraction Pu » ;

– une quatrième batterie à 8 étages de mélangeurs-décanteurs pour l'étape « 1^{er} Lavage U » ;

– une cinquième batterie à 11 étages de mélangeurs-décanteurs dont les 3 premiers étages sont dévolus à l'étape « 2^{ème} Lavage U » et les 8 derniers étages sont dévolus à l'étape « Barrage α -Tc » ;

– une sixième batterie à 5 étages de mélangeurs-décanteurs pour l'étape « Dés extraction U » ; et

– trois extracteurs centrifuges dédiés à trois lavages de la phase organique, respectivement notés « 1^{er} Lavage PO », « 2^{ème} Lavage PO » et « 3^{ème} Lavage PO » sur la figure 3, qui consistent à laver cette phase organique successivement avec une solution aqueuse comprenant 0,3 mol/L de carbonate de sodium, une solution aqueuse comprenant 0,1 mol/L d'hydroxyde de sodium et une solution aqueuse comprenant 2 mol/L d' HNO_3 pour réacidifier la phase organique en vue de sa réutilisation dans les étapes « Co-extraction U/Pu » et « 1^{er} Lavage U ».

Comme au point II.2 ci-avant :

– une solution aqueuse comprenant 1 mol/L d' HNO_3 , 50 g/L d'U(IV) et 0,2 mol/L de NH est ajoutée au 5^{ème} étage de la cinquième batterie (qui correspond donc au 2^{ème} étage de l'étape « Barrage α -Tc ») afin de maintenir une concentration d'U(IV) minimale dans les deux premiers étages du « Barrage α -Tc » ; tandis que

– une solution aqueuse comprenant 10 mol/L d' HNO_3 est également ajoutée au 3^{ème} étage de la cinquième batterie à 11 étages afin d'augmenter la concentration d'acide nitrique de la phase aqueuse circulant dans les 3 étages dévolus au « 2^{ème} Lavage U » de 1 mol/L à 2,5 mol/L et faciliter ainsi la réextraction de l'uranium en phase organique.

En outre, une solution aqueuse comprenant 8 mol/L d' HNO_3 est ajoutée à la solution aqueuse issue de la « Dés extraction Pu », lors de son entrée dans la quatrième batterie dévolue au « 1^{er} Lavage U » afin d'augmenter la concentration d'acide nitrique pour faciliter la réextraction de l'uranium en phase organique.

La température des 8 étages du « Barrage α -Tc » et des 5 étages de la « Dés extraction U » est fixée à 40°C.

Les rapports de débits O/A utilisés dans les étapes « Désextraction Pu » et « Désextraction U » sont respectivement de 6 et de 1,24.

Un premier essai est tout d'abord effectué pendant 80 heures.

À l'issue de cet essai, les différentes phases aqueuses et organiques sont collectées et analysées dans le but d'évaluer les performances du procédé.

Les résultats de ces analyses sont rapportés dans le tableau VIII ci-après.

Tableau VIII

Phase	U (g/L)	Pu (g/L)	Np (mg/L)	Tc (mg/L)	¹⁰⁶ Ru (Bq/L)	¹³⁷ Cs (Bq/L)	¹³⁴ Cs (Bq/L)
Solution de dissolution	184	2,85	125	210	1,4.10 ¹¹	1,2.10 ¹²	4,9.10 ¹¹
Raffinat primaire	0,015	7,4.10 ⁻⁴	3,2	54	8.10 ¹⁰	8,5.10 ¹¹	3,1.10 ¹¹
Phase organique du dernier étage de l'étape « Lavage PF »	83,0	1,22			7,7.10 ⁴	4,0.10 ⁴	5,4.10 ³
Phase aqueuse issue de l'étape « 1 ^{er} Lavage U »	18,7	6,9	400	4,2	1,6.10 ⁶ (1,2.10 ⁵)*	1,1.10 ⁷ (3,0.10 ⁶)*	2,2.10 ⁶ (4,2.10 ⁵)*
Raffinat secondaire	10,4	0,008	4,1	149	9,0.10 ⁴ (3,4.10 ⁵)*	3,3.10 ⁶ (1,3.10 ⁷)*	3,7.10 ⁵ (1,7.10 ⁶)*
Phase aqueuse issue de l'étape « Désextraction U »	53,7	6,7.10 ⁻⁵	0,034	0,27	5,6.10 ⁵ (3,4.10 ⁵)*	1,1.10 ⁷ (1,0.10 ⁷)*	2,4.10 ⁶ (1,6.10 ⁶)*
Phase organique issue de l'étape « Désextraction U »	<10 ⁻³	<5.10 ⁻⁴			4,4.10 ⁵	4,9.10 ⁴	1,3.10 ⁴

* blanc radiologique

Ces résultats montrent que l'uranium et le plutonium sont extraits quantitativement (à plus de 99,99% et 99,96% respectivement) de la solution de dissolution puis récupérés dans les phases aqueuses issues de l'étape « 1^{er} Lavage U » (ou flux Pu+U) et de l'étape « Désextraction U » (ou flux U).

5 La forte sélectivité du mélange DEHiBA/DEHBA est confirmée par la très bonne décontamination de ces phases aqueuses vis-à-vis des produits de fission les plus gênants (Ru, Cs, Tc, ...).

En sortie du « Lavage PF », la décontamination de la phase organique vis-à-vis du ruthénium 106, principal contributeur de l'activité β - γ résiduelle des produits
10 finis, est efficace puisque les facteurs de décontamination atteignent 8.10^5 d'après les mesures réalisées dans la phase organique prélevée dans le dernier étage du « Lavage PF ».

Malgré une surestimation de l'activité β - γ dans le flux U à cause des problèmes de contamination de la chaîne blindée (mis en évidence notamment par la
15 mesure des blancs radiologiques), l'activité du ruthénium 106 mesurée dans cette solution aqueuse atteint quasiment la spécification ASTM C788-03 relative à la décontamination de l'uranium, produit sous forme de nitrate d'uranyle, vis-à-vis du ruthénium (8.10^5 Mev.Bq/kgU pour 3.10^5 Mev.Bq/kgU visé).

Dans le cas de l'activité β - γ totale, la spécification ASTM n'est pas
20 atteinte en raison de la forte contamination en césium de la chaîne blindée, le blanc radiologique étant, en effet, du même niveau que la mesure de l'activité du césium 137 effectuée dans le flux U.

Cependant, il est possible de plutôt raisonner sur la base des activités organiques mesurées dans la phase organique issue de l'étape « Lavage PF ». En effet, le
25 fait que les batteries de mélangeurs-décanteurs situées en aval de l'extracteur dévolu à l'étape « Lavage PF » présentent des activités γ largement supérieures à celles mesurées dans la phase organique issue de cette étape ne peut que s'expliquer par un apport d'activité γ par des contaminations dues aux nombreuses interventions effectuées en cours d'essai sur les batteries dévolues au « 1^{er} Lavage U », à la « Désextraction Pu », au
30 « Barrage α -Tc » et « Désextraction U ».

Le tableau IX ci-après montre que si l'on considère les activités mesurées en Mev.Bq dans la phase organique issue de l'étape « Lavage PF » par gramme d'U ou par gramme de Pu présent dans cette phase (moins perturbée par les contaminations que le flux Pu+U et le flux U), il est possible d'atteindre les spécifications ASTM C757-90 dans le cas du flux Pu+U et d'en être très proche dans le cas de la solution aqueuse issue du flux U (ASTM C788-03).

Tableau IX

	¹⁰⁶ Ru	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	Total γ	Total γ visé (ASTM)
Activité (Bq/L)	7,7.10 ⁴	4,0.10 ⁴	5,4.10 ³		
Activité/g de Pu (Mev.Bq/gPu)	1,3.10 ⁴	2,0.10 ⁴	6,9.10 ³	4,0.10 ⁴	1,0.10 ⁵
Activité/g d'U (Mev.Bq/gU)	1,9.10 ²	2,9.10 ²	1,0.10 ²	5,8.10 ²	3,0.10 ²

Le flux U est très bien décontaminé vis-à-vis :

– du plutonium puisque la concentration du plutonium dans le flux U est de 67 µg/L, soit un $FD_{U/Pu}$ de 12 400 et une activité résiduelle de Pu de $1,5.10^5$ Bq/gU pour une norme ASTM à 125 Bq/gU ;

– du neptunium puisque la concentration du neptunium dans le flux U est de 34 µg/L, soit un $FD_{U/Np}$ de 1 070 et une activité résiduelle de Np de 17 Bq/gU pour une norme ASTM à 125 Bq/gU ; et

– du technétium puisque la concentration du technétium dans le flux U est d'environ 270 µg/L, soit un $FD_{U/Tc}$ de 230 et une quantité résiduelle de Tc de 5 µgTc/gU pour une norme ASTM de 5 µgTc/gU, et ce, notamment grâce à l'étape « Barrage α-Tc » mise en œuvre en aval de la partition U/Pu.

Les spécifications ASTM requises pour le flux U sont donc atteintes, notamment si on considère :

– que les activités d'émetteurs β-γ et la concentration du Pu mesurées dans le flux U sont essentiellement dues à des contaminations des échantillons prélevés dans la chaîne blindée ;

– que la conversion du nitrate d'uranyle en oxyde U_3O_8 apportera une décontamination supplémentaire vis-à-vis des produits de fission (la pureté de l'uranium est, en effet, analysée directement sur l'oxyde final) ; et

– que le fait que l'essai a été effectué, pour des contraintes de sensibilités analytiques sur le ruthénium 106 notamment, à partir d'une solution de dissolution de combustibles nucléaires usés ayant très peu refroidi et, donc, très actifs en émetteurs β - γ , soit des conditions pessimistes et contraignantes par rapport au fonctionnement habituel des usines de traitement de combustibles nucléaires usés.

Le flux Pu+U est également bien décontaminé vis-à-vis des produits de fission. Comme dans le cas du flux U, si l'on considère l'activité β - γ totale mesurée dans le flux Pu+U en fin d'essai, la spécification ASTM n'est pas atteinte à cause de problèmes de contamination des batteries dévolues à la « Désextraction Pu » et au « 1^{er} Lavage U ». Cependant, si on se base sur l'activité β - γ mesurée dans la phase organique issue de l'étape « Lavage PF », la spécification ASTM sur l'activité γ totale est atteinte (4.10⁴ ev.Bq/kgPu pour 10⁵ Mev.Bq/gPu visé).

Le flux Pu+U est très bien décontaminé vis-à-vis du technétium puisque la concentration du technétium dans le flux Pu+U est de 4,2 mg/L, soit un $FD_{Pu/Tc}$ de 121 et une quantité résiduelle de Tc de 609 μ g/gPu, largement en dessous de la limite des 6 000 μ g/gPu imposée par la norme ASTM sur l'oxyde de plutonium.

Enfin, la concentration d'uranium dans le flux Pu+U mesurée en fin d'essai est supérieure au ratio Pu/U visé mais ceci est dû à un dysfonctionnement du débit de la solution aqueuse d' HNO_3 ayant été ajoutée à la solution aqueuse issue de la « Désextraction Pu », lors de son entrée dans la quatrième batterie dévolue au « 1^{er} Lavage U ».

Un deuxième essai est donc réalisé dans la même installation et les mêmes conditions opératoires mais en corrigeant ce dysfonctionnement. Cet essai est effectué pendant 74 heures. À l'issue de l'essai, l'équilibre thermodynamique est atteint et les différentes phases aqueuses et organiques sont collectées et analysées.

Ce deuxième essai confirme, non seulement la bonne décontamination des flux U et Pu+U vis-à-vis des produits de fission, mais également la faisabilité de la

partition U/Pu sans réduction du plutonium. Le plutonium est quantitativement désextrait et récupéré à l'issue de l'essai et le flux Pu+U comprend 5,45 g/L de Pu et 2,07 g/L d'U, soit un ratio U/Pu de 0,38 conforme au ratio Pu/U visé.

Les essais décrits ci-avant démontrent la possibilité de récupérer, séparer et décontaminer l'uranium et le plutonium présents dans une solution aqueuse nitrique de dissolution de combustibles nucléaires usés en un cycle de traitement, sans recourir à une désextraction réductrice du plutonium et avec des facteurs de décontamination de l'uranium et du plutonium, notamment vis-à-vis des émetteurs β - γ , tels qu'il n'est pas nécessaire de prévoir des cycles complémentaires de purification de l'uranium et du plutonium.

RÉFÉRENCES CITÉES

[1] FR-A-2 591 213

[2] FR-A-2 642 561

[3] FR-A-2 642 562

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement en un cycle d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique, la solution aqueuse comprenant de l'uranium, du plutonium, de l'américium, du curium et des produits de fission incluant du technétium, le cycle comprenant :

a) une co-extraction de l'uranium et du plutonium de la solution aqueuse, la co-extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant de 1 mol/L à 2 mol/L de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide (DEHDMBA) ou d'un mélange de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*isobutanamide* (DEHiBA) et de *N,N*-di-2(éthylhexyl)-*n*-butanamide (DEHBA) comme extractant, en solution dans un diluant organique, puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

b) une décontamination de la solution organique issue de l'étape a) vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission, la décontamination comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,5 mol/L à 6 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

c) une partition de l'uranium et du plutonium présents dans la solution organique issue de l'étape b) en une solution aqueuse et une solution organique, la solution aqueuse comprenant soit du plutonium sans uranium soit un mélange de plutonium et d'uranium, et la solution organique comprenant de l'uranium sans plutonium, la partition comprenant :

c₁) une dés extraction du plutonium, au degré d'oxydation +IV, et d'une fraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape b), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

c₂) une extraction de tout ou partie de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape c₁), l'extraction comprenant au moins

une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse issue de l'étape c₁) avec une solution organique identique à la solution organique de l'étape a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

d) une décontamination de la solution organique issue de l'étape c₁) vis-à-vis du technétium, la décontamination comprenant :

d₁) une dés extraction du technétium, au degré d'oxydation +IV, de la solution organique issue de l'étape c₁), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant de 0,1 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et au moins un agent réducteur capable de réduire le technétium du degré d'oxydation +VII au degré d'oxydation +IV ou un agent complexant capable de stabiliser en phase aqueuse le technétium, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ;

d₂) une extraction de la fraction d'uranium présente dans la solution aqueuse issue de l'étape d₁), l'extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution aqueuse avec une solution organique identique à la solution organique de a), puis une séparation des solutions aqueuse et organique ;

e) une dés extraction de l'uranium de la solution organique issue de l'étape d₁), la dés extraction comprenant au moins une mise en contact, dans un extracteur, de la solution organique issue de l'étape d₁) avec une solution aqueuse comprenant au plus 0,05 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse ; et

f) une régénération de la phase organique issue de l'étape e) ; moyennant quoi on obtient une première et une deuxième solution aqueuse décontaminée vis-à-vis de l'américium, du curium et des produits de fission incluant le technétium, la première solution aqueuse comprenant du plutonium sans uranium ou un mélange de plutonium et d'uranium, et la deuxième solution aqueuse comprenant de l'uranium sans plutonium.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution organique de l'étape a) comprend de 1,3 mol/L à 1,4 mol/L et, de préférence, 1,35 mol/L de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide (DEHDMBA).

5 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution organique de l'étape a) comprend de 1,35 mol/L à 1,45 mol/L et, de préférence, 1,4 mol/L du mélange de *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*isobutanamide* (DEHiBA) et de *N,N*-di-2(éthylhexyl)-*n*-butanamide (DEHBA).

10 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le *N,N*-di(2-éthylhexyl)-*isobutanamide* (DEHiBA) et le *N,N*-di-2(éthylhexyl)-*n*-butanamide (DEHBA) sont présents dans un rapport molaire de 1,75 à 1,85 et, de préférence, de 1,80 dans la solution organique de l'étape a).

15 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la solution organique de l'étape a) comprend 0,9 mol/L de DEHiBA et 0,5 mol/L de DEHBA.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la solution aqueuse de l'étape b) comprend de 4 à 6 mol/L d'acide nitrique.

20 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'étape b) comprend de plus une désacidification de la solution organique, la désacidification comprenant au moins une mise en contact de la solution organique avec une solution aqueuse comprenant au plus 1 mol/L d'acide nitrique, puis une séparation des solutions organique et aqueuse.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur de l'étape c₁) comprend une circulation des solutions organique et aqueuse avec un rapport du

débit de la solution organique au débit de la solution aqueuse supérieur à 1 et, de préférence, égal ou supérieur à 3.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent réducteur de l'étape d₁) est du nitrate uraneux, du nitrate d'hydrazinium, du nitrate d'hydroxylammonium, de l'acétaldoxime ou un mélange de ceux-ci, de préférence un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydrazinium ou un mélange de nitrate uraneux et de nitrate d'hydroxylammonium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'extracteur de l'étape d₁) est chauffé à une température de 30°C à 40°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape d₂) comprend une acidification de la solution aqueuse issue de l'étape d₁) pour amener la concentration de l'acide nitrique dans la solution aqueuse à une valeur au moins égale à 2,5 mol/L, l'acidification comprenant un ajout d'acide nitrique dans l'extracteur de l'étape d₂).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'extracteur de l'étape e) est chauffé à une température de 40°C à 50°C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la mise en contact des solutions organique et aqueuse dans l'extracteur de l'étape e) comprend une circulation des solutions organique et aqueuse avec un rapport du débit de la solution organique au débit de la solution aqueuse supérieur à 1.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la régénération de la solution organique issue de l'étape e) comprend au moins un lavage de la solution organique avec une solution aqueuse basique, suivi d'au moins un lavage de la solution organique avec une solution aqueuse d'acide nitrique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la solution organique issue de l'étape f) est divisée en une première et une deuxième fraction, la première fraction formant la solution organique de l'étape a) et la
- 5 deuxième fraction formant la solution organique de l'étape c₂).

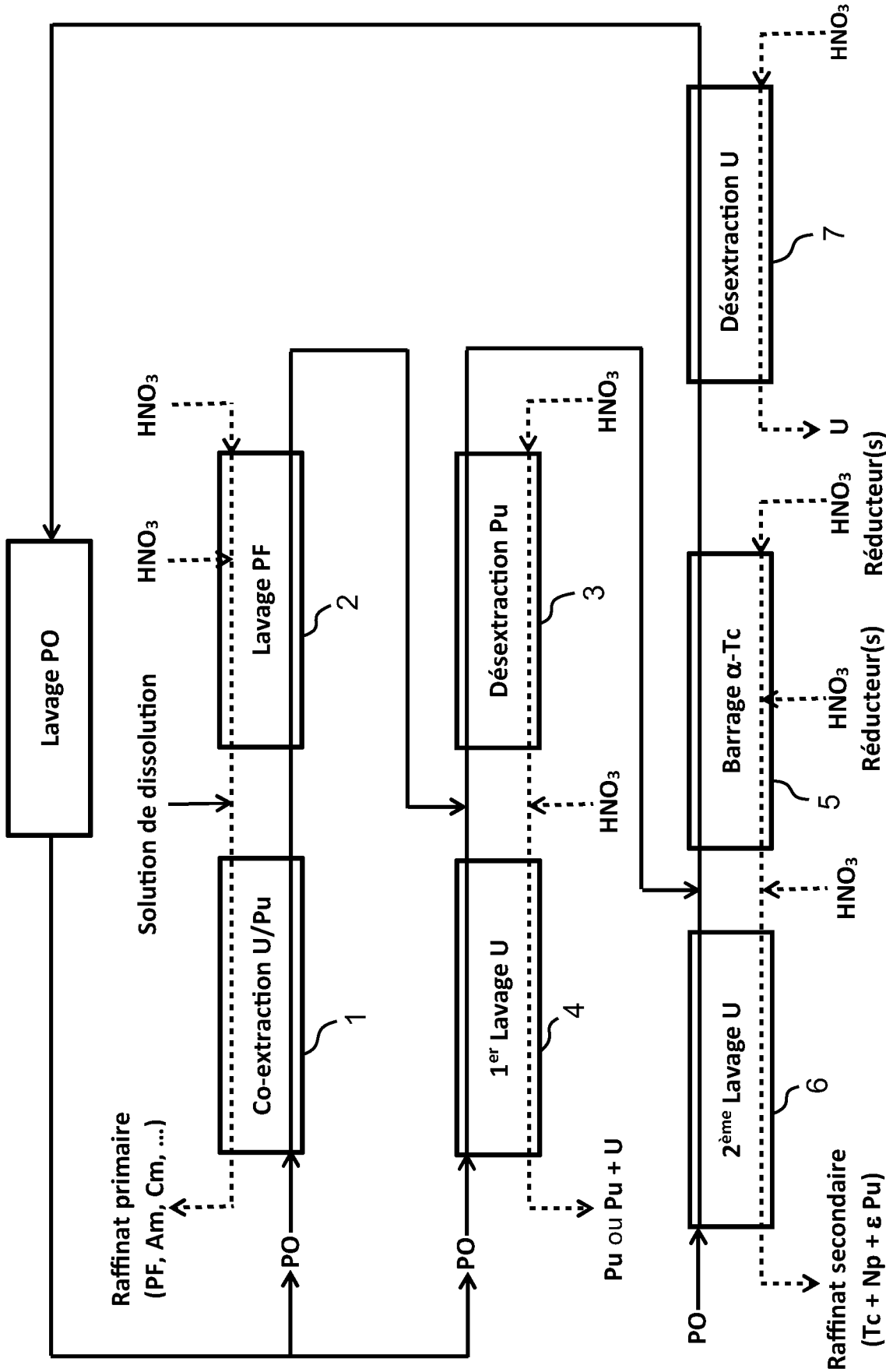


FIG. 1

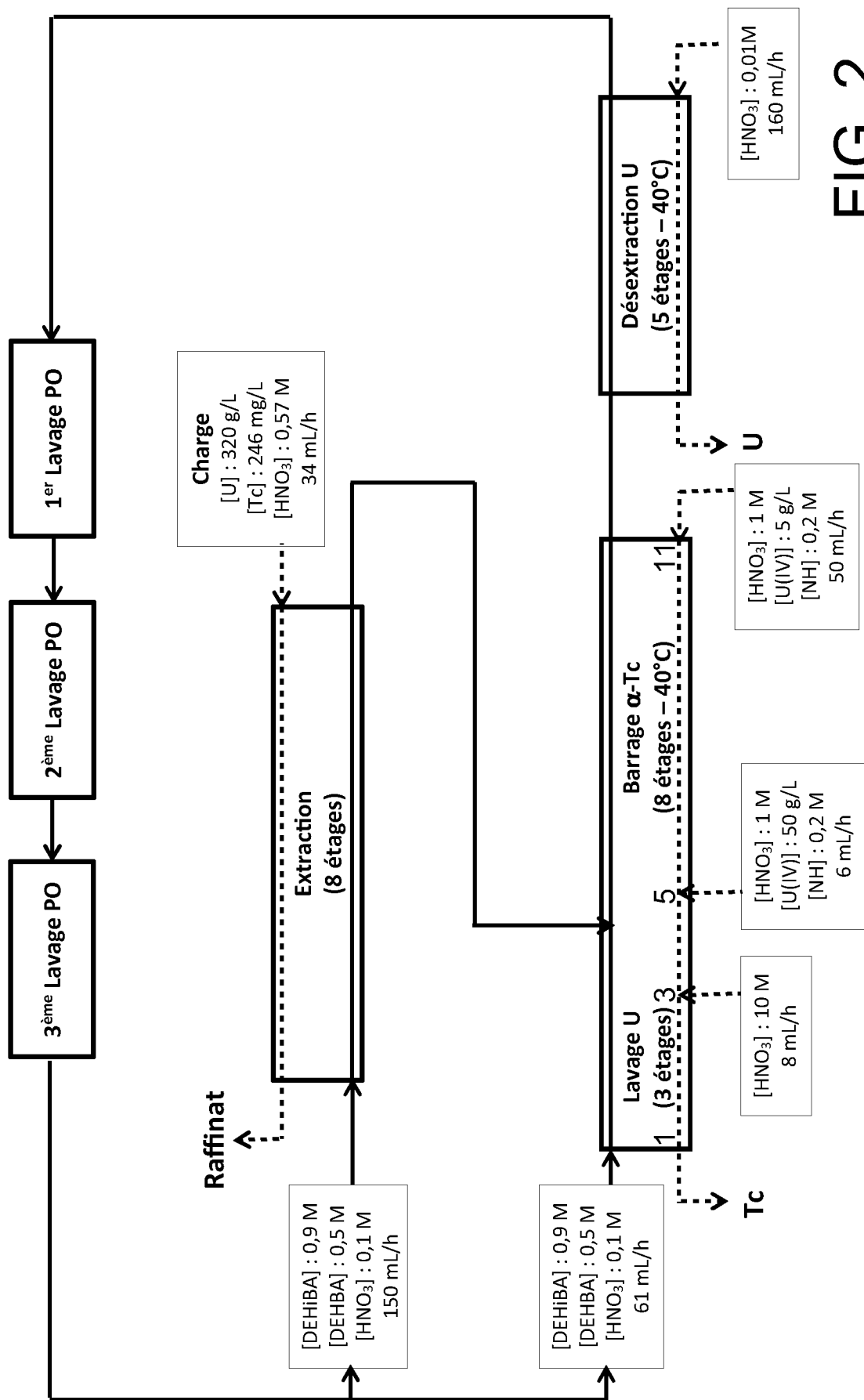


FIG. 2

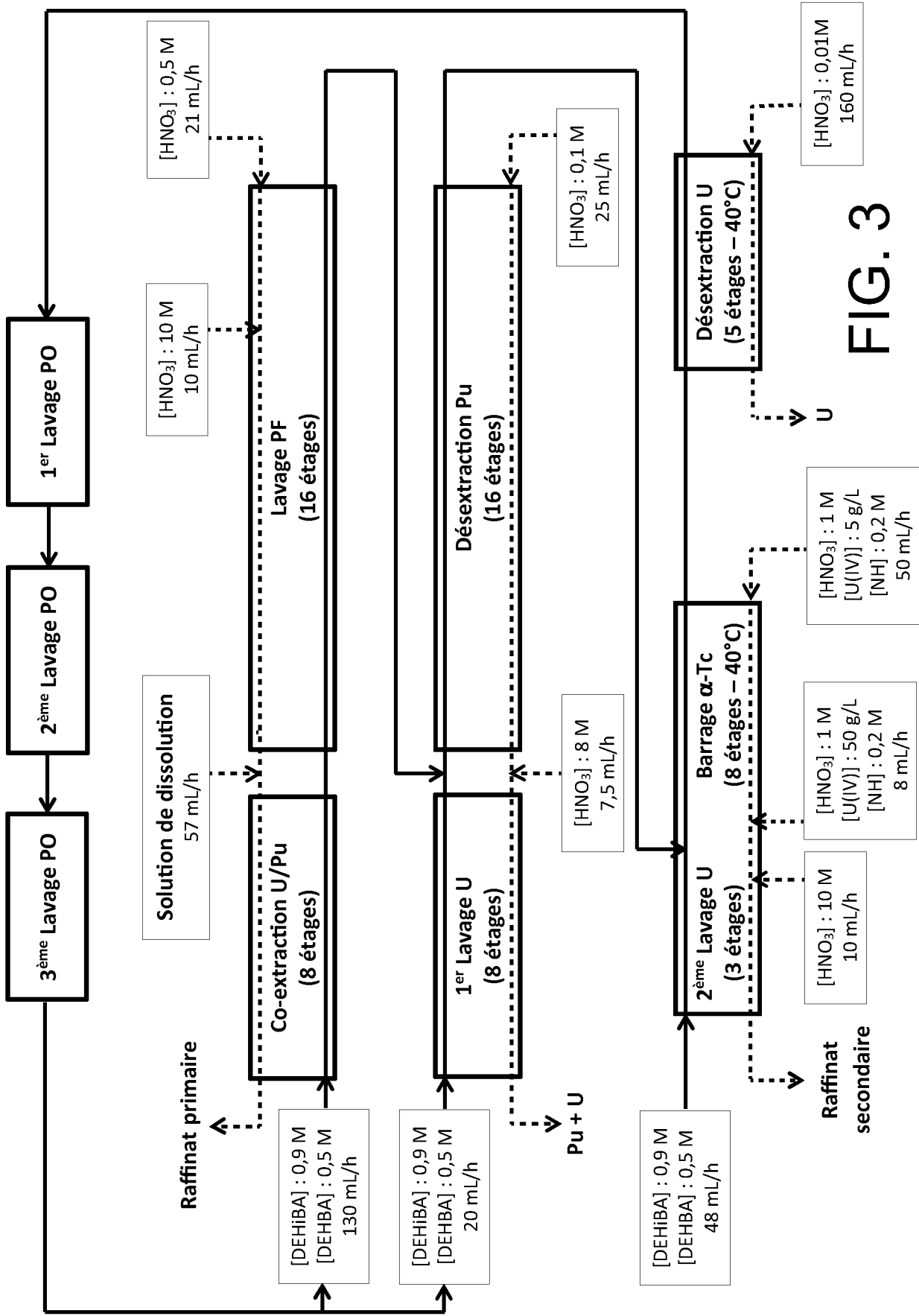


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/068040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G21C19/46
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 960 690 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 2 December 2011 (2011-12-02) page 18, line 17 - page 19, line 17; claims 1-20; figures 1-4 -----	1-15
A	FR 2 591 213 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 June 1987 (1987-06-12) page 4, line 19 - page 5, line 10; claims 1-9; examples 1-24 -----	1-15
A	FR 2 642 561 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 August 1990 (1990-08-03) page 2, line 4 - page 6, line 25; claims 1-7 -----	1-15
A	FR 2 642 562 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 August 1990 (1990-08-03) page 2, line 30 - page 9, line 20 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2016

Date of mailing of the international search report

05/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohberger, Severin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/068040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2960690	A1	02-12-2011	CN 102918602 A 06-02-2013
			EP 2577676 A1 10-04-2013
			FR 2960690 A1 02-12-2011
			JP 5844352 B2 13-01-2016
			JP 2013533465 A 22-08-2013
			KR 20130080447 A 12-07-2013
			RU 2012157573 A 10-07-2014
			US 2013202501 A1 08-08-2013
			WO 2011147871 A1 01-12-2011
FR 2591213	A1	12-06-1987	DE 3673370 D1 13-09-1990
			EP 0228940 A1 15-07-1987
			FR 2591213 A1 12-06-1987
			JP H06104573 B2 21-12-1994
			JP S62143827 A 27-06-1987
			US 4772429 A 20-09-1988
FR 2642561	A1	03-08-1990	NONE
FR 2642562	A1	03-08-1990	DE 69010226 D1 04-08-1994
			EP 0381579 A1 08-08-1990
			FR 2642562 A1 03-08-1990
			JP H02234099 A 17-09-1990
			US 5132092 A 21-07-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/068040

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G21C19/46
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 960 690 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 2 décembre 2011 (2011-12-02) page 18, ligne 17 - page 19, ligne 17; revendications 1-20; figures 1-4 -----	1-15
A	FR 2 591 213 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 juin 1987 (1987-06-12) page 4, ligne 19 - page 5, ligne 10; revendications 1-9; exemples 1-24 -----	1-15
A	FR 2 642 561 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 août 1990 (1990-08-03) page 2, ligne 4 - page 6, ligne 25; revendications 1-7 -----	1-15
A	FR 2 642 562 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 août 1990 (1990-08-03) page 2, ligne 30 - page 9, ligne 20 -----	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 septembre 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/10/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lohberger, Severin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/068040

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2960690	A1	02-12-2011	CN	102918602 A	06-02-2013
			EP	2577676 A1	10-04-2013
			FR	2960690 A1	02-12-2011
			JP	5844352 B2	13-01-2016
			JP	2013533465 A	22-08-2013
			KR	20130080447 A	12-07-2013
			RU	2012157573 A	10-07-2014
			US	2013202501 A1	08-08-2013
			WO	2011147871 A1	01-12-2011

FR 2591213	A1	12-06-1987	DE	3673370 D1	13-09-1990
			EP	0228940 A1	15-07-1987
			FR	2591213 A1	12-06-1987
			JP	H06104573 B2	21-12-1994
			JP	S62143827 A	27-06-1987
			US	4772429 A	20-09-1988

FR 2642561	A1	03-08-1990	AUCUN		

FR 2642562	A1	03-08-1990	DE	69010226 D1	04-08-1994
			EP	0381579 A1	08-08-1990
			FR	2642562 A1	03-08-1990
			JP	H02234099 A	17-09-1990
			US	5132092 A	21-07-1992
