



N° 897.795

Classif. Internat.: C. 02F/C 01B/E 21F

Mis en lecture le:

16 - 01 - 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 21 septembre 1983 à 11 h. 00*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE GMBH
Weberstr. 5, 7500 Karlsruhe 1, (Allemagne) (R.F.A.)

repr. par Bert De Keravenant & Herrburger, c/o Melle
Mathilde Dage, 41, rue Philippe Le Bon, 1040 Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé pour la dénitrification de solutions
résiduelles d'acide nitrique contenant des actinides
à rejeter, avec séparation simultanée des actinides,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 26 novembre
1982, n° P 32 43 841.9

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 octobre 1983

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

897795

REF:PLA 8268

ORIGINAL

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Société dite : KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

"Procédé pour la dénitrification de solutions résiduelles
d'acide nitrique contenant des actinides, à rejeter,
avec séparation simultanée des actinides"

Convention Internationale - Priorité d'une demande de
brevet déposée en REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE le
26 Novembre 1982 sous le N° P 32 43 841.9 au nom de
la demanderesse

ORIGINAL

1

" Procédé pour la dénitrification de solutions résiduaires d'acide nitrique contenant des actinides, à rejeter, avec séparation simultanée des actinides ".

5 L'invention concerne un procédé pour la dénitrification de solutions résiduaires aqueuses d'acide nitrique, contenant des sels, et qui contiennent des actinides, avec séparation simultanée de ces actinides.

Au cours du retraitement d'éléments combustibles et/ou

10 fertiles irradiés ou consommés, il est produit des solutions aqueuses radioactives constituant des déchets, qui entraînent avec elles toute une série de sels. Entre autres, ces solutions contiennent des sels d'actinides qui doivent être éliminés avant tout autre traitement

15 des solutions résiduaires à rejeter, par exemple un traitement entraînant la solidification de nucléides de fission radio-actifs. Cela pourrait se faire, par exemple, par précipitation avec de l'acide oxalique, si l'on pouvait dépasser le produit de solubilité des actinides-

20 oxalates, par exemple l'oxalate de plutonium. Cela n'est toutefois possible que si l'acide nitrique qui se présente à une concentration plus importante est pratiquement complètement détruit.

On a proposé jusqu'ici toute une série de procédés de dénitrification pour éliminer les solutions de déchets radioactifs. On mentionnera ici quelques-uns de ces procédés :

R. C. Forsman, G. C. Oberg (Formaldéhyd Treatment of Purex-Radioactive Waste) décrivent dans leur rapport AEC der Hanford-Works HW-79622, Oct. 1963, la dénitrification avec le formaldéhyde. S. Dorbnik détruisait
5 l'acide nitrique avec l'acide formique (brevet DE 19 35 273).

L.A. Bray et E. C. Martin ont fait un rapport sur la dénitrification avec du sucre (brevet US 3 158 577).

W. Boccola et A. Donato opèrent la dénitrification
10 avec du phosphore (voir brevet DE 21 25 915).

La destruction de l'excès d'acide nitrique, dans les solutions radioactives à rejet, à l'aide de glycérine et la solidification subséquente des déchets sous forme de résine alkyde sont décrites dans un rapport de
15 H. Richter et H. Sorantin à la Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH (Seidersdorf) SGAE. Nr. 2252 ST 23/74, Mars 1974.

Les procédés mentionnés présentent les inconvénients suivants :

20 a) Dénitrification avec le formaldéhyde ou l'acide formique :

La solution d'acide nitrique et le réactif de dénitrification ne peuvent pas être mélangés avec la réaction, car autrement, au cours du chauffage, la réaction
25 de dénitrification se déroulerait trop violemment. Le réactif de dénitrification doit donc être lentement ajouté pendant la réaction. La séparation de l'excès de réactif est problématique,

b) Dénitrification avec du sucre :

30 Le sucre est apporté sous la forme de solution aqueuse. De ce fait, le volume de la solution résiduaire est nettement augmenté.

c) Dénitrification avec du phosphore :

Il se forme entre autres des acides phosphoriques
35 non volatils qui restent dans la solution dénitrée.

d) Dénitrification avec de la glycérine :

La réaction fait preuve d'une durée d'induction qui dépend de la température. Ici aussi, le réactif de dénitrification est introduit pendant la réaction par doses successives.

L'invention a pour objet de réduire dans une très large mesure la teneur en acide et en nitrates des solutions d'acide nitrique résiduaire, de diminuer la teneur totale en sels de cette solution, d'en éliminer, par une précipitation, les actinides qui y sont contenus, et de diminuer la radioactivité α dans la solution restante, sans que l'on ait à redouter des réactions violentes ou une augmentation du volume de la solution résiduaire.

A cet effet, le procédé de l'invention est caractérisé en ce qu'on mélange la solution résiduaire à la température ambiante, avec de l'oxalate de diéthyle, et de chauffer le mélange à 80°C au moins.

Le procédé suivant l'invention procure les avantages suivants :

La solution d'acide nitrique résiduaire et le réactif de dénitrification peuvent être mélangés ensemble déjà à la température ambiante. La réaction de dénitrification commence à environ 80 à 90°C. En raison de l'hydrolyse de l'oxalate de diéthyle sous l'effet des ions H^+ en acide oxalique et alcool éthylique, les actinides sont précipités simultanément sous la forme d'oxalates, c'est-à-dire pendant la dénitrification. Au lieu des deux étapes d'opérations nécessaires dans les procédés connus, le procédé de l'invention parvient au but en une seule étape. Pour le procédé suivant l'invention, on a seulement besoin d'ajouter un seul réactif. Il ne se produit pas de temps d'induction de la réaction désirée (comme c'est le cas dans la dénitrification avec la glycérine). L'alcool éthylique en excès provenant du

réactif de dénitrification peut être éliminé par distillation. Le réactif commun pour la précipitation et la dénitrification est liquide et n'a par suite pas à être dissous avant la dénitrification/précipitation. On évite ainsi toute augmentation supplémentaire du volume des solutions résiduelles. On a constaté qu'un rapport molaire inférieur à 1 : 1 entre le réactif de dénitrification et l'acide nitrique est suffisant pour assurer une large dénitrification.

10 L'invention sera mieux comprise au moyen de la description détaillée d'un exemple de réalisation.

Exemple :

Appareillage : Ballon rond avec réfrigérant annexé (réfrigérant Liebig d'un côté, réfrigérant à reflux de l'autre côté), agitateur magnétique, thermomètre, et champignon chauffant.

Exécution :

On ajoute, à une solution d'acide nitrique résiduaire artificielle, du nitrate de cérium (III) pour représenter les actinides, on dilue avec de l'oxalate de diéthyle (rapport molaire HNO_3 /oxalate de diéthyle = 2 : 1). La solution, trouble pour commencer, (l'oxalate de diéthyle ne se mélange pas à la température ambiante avec la solution) devient tout d'abord limpide quand on chauffe (hydrolyse de l'oxalate de diéthyle). A environ 80°C, il se précipite de l'oxalate de cérium et il se dégage du gaz. La solution réactionnelle commence à bouillir et on continue à la chauffer jusqu'à environ 95 à 100°C et on arrête à cette température.

30 Après refroidissement, on sépare par filtration l'oxalate de cérium précipité et on détermine, par titrage, avec de la soude caustique, la concentration résiduelle en acide dans le filtrat.

Composition des solutions résiduelles artificielles utilisées :

$$\text{HNO}_3 : 1 \text{ mol/l}$$

Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg

Mn, Mo, Ni, Zn, Ru, Cs, Sr : 24 g/l (en tout)

Nitrate : 251 g/l

et en supplément :

oxalate de Na, tartrate de Na,

citrate de Na, NaH_2PO_4 , NaF

10 acide éthylènediamine tétracétique : 3l g/l (au total)

TBP, DBP, kérosène : 0,4 g/l (au total)

Les métaux sont mis en oeuvre sous la forme de nitrates.

Résultat :

15 a) sol. 1 : réfrigérant : Liebig

Réactif de dénitrification : oxalate de diéthyle,
dans le rapport molaire HNO_3 /Oxalate de diéthyle 2 : 1
charge : 200 ml de solution résiduaire artificielle

20	Durée [min]	45	60	90	135	190	240	360	450	595
	% de HNO ₃ initialement disponible décomposé	26	39	46	62	74	84	91	93	94,5

25 b) sol. 2 : Réfrigérant Liebig

Réactif de dénitrification : oxalate de diéthyle,
dans le rapport molaire HNO_3 /oxalate de diéthyle 2 : 1
charge : 200 ml de solution résiduaire artificielle

30	Durée [min]	45	60	90	120	180	240	360
	% de HNO ₃ initialement disponible décomposé	37	58	70,5	80	86	93	98

35 c) sol. 1 : Réfrigérant à reflux

Réactif de dénitrification : oxalate de diéthyle,
dans le rapport molaire HNO_3 / oxalate de diéthyle
2 : 1

charge : 200 ml de solution résiduaire artificielle

5

Durée min	90	180	240
% de HNO_3 initialement disponible décomposé	75	95,5	95,5

10

ORIGINAL

Col 11
2007, de NERVENET & NERVENET
Par Procédure



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

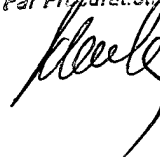
Procédé pour la dénitrification de solutions résiduaire aqueuses d'acide nitrique, contenant des sels et qui contiennent des actinides, avec séparation
5 simultanée des actinides, caractérisé en ce que l'on mélange la solution résiduaire, à la température ambiante avec de l'oxalate de diéthyle et que l'on chauffe le mélange à au moins 80°C.

ORIGINAL

Cabinet

DEPT. de KERAUENANT & KERAUENANT

Par Procuration



2