

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 976 597

21 N° d'enregistrement national : 12 55712

51 Int Cl<sup>8</sup> : D 06 M 14/28 (2012.01), D 06 M 11/68, 101/20, B 01 J  
20/26, C 02 F 1/28, G 21 F 9/12

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.06.12.

30 Priorité : 20.06.11 JP 2011136558.

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.12.12 Bulletin 12/51.

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

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY  
— JP.

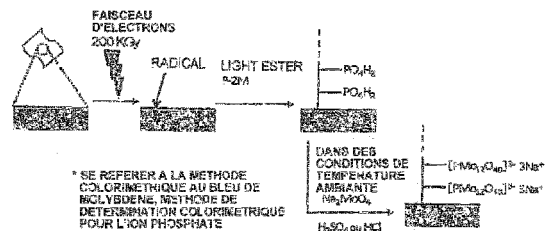
72 Inventeur(s) : IWANADE AKIO, SEKO NORIAKI,  
HOSHINA HIROYUKI, UEKI YUJI et SAIKI SEIICHI.

73 Titulaire(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY.

74 Mandataire(s) : CABINET NONY.

54 ADSORBANT DE MATIERES RADIOACTIVES SOUS FORME DE VETEMENT ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

57 Adsorbant pouvant être régénéré, permettant d'adsorber sélectivement et efficacement le césium, et permettant une réutilisation du césium par élution du césium adsorbé, ainsi que son procédé de fabrication. Une étoffe non tissée à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP) peut être exposée à un faisceau d'électrons, l'étoffe non tissée à base de PE/PP qui a été exposée au faisceau d'électrons est mise en contact avec une solution de monomères contenant de l'acrylonitrile (AN), du diméthylsulfoxyde (DMSO), du Tween 80 (monooléate de sorbitan polyoxyéthyléné) servant de tensioactif, et de l'AMP (phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté) servant d'échangeurs d'ions inorganiques, et ensuite l'échangeur d'ions inorganiques (AMP) est supporté directement par la chaîne de greffage non- ionique.



FR 2 976 597 - A1



ADSORBANT DE MATIERES RADIOACTIVES SOUS FORME DE  
VETEMENT ET SON PROCEDE DE FABRICATION

Arrière-plan de l'invention

5           La présente invention concerne un adsorbant et son  
procédé de fabrication, permettant l'adsorption de  
matières radioactives spécifiques à partir d'un liquide  
contenant des matières radioactives telles que le césium  
et le strontium, qui peuvent se propager par exemple du  
10 fait d'incidents accidentels dans des centrales nucléaires  
et des installations de manipulation de matières  
radioactives.

Ces dernières années, ont été proposés plusieurs  
adsorbants qui sont utilisés pour éliminer des matières  
15 radioactives telles que le césium et le strontium dans un  
liquide (se référer par exemple au document de brevet 1).  
En ce qui concerne la technologie utilisant un procédé  
similaire à celui de la présente invention, un tel  
adsorbant est également connu sous la forme d'une chaîne  
20 greffée formée par irradiation sur des étoffes non tissées  
à base de polyéthylène (PE) ou des étoffes non tissées à  
base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP), après quoi  
un groupe chélatant peut être introduit sur les greffons  
ainsi formés afin d'adsorber et éliminer des éléments  
25 métalliques spécifiques dans de l'eau de source chaude (se  
référer par exemple au document de brevet 2). De plus, on  
connaît une telle technologie pour précipiter  
sélectivement le césium de l'eau de mer sous forme d'eau  
de mer acide par addition d'acide chlorhydrique, après  
30 quoi du molybdate d'ammonium en poudre peut être ajouté à  
l'eau de mer, et ils sont agités ensemble (se référer par  
exemple au document non brevet 1).

Références de la technique antérieure

35           Document de brevet 1 : JP 2007-271306 A  
Document de brevet 2 : JP 2006-26588 A  
Document non brevet 1 : "Radioactivity Analysis of

Sea Water", Analysis of gamma-ray emitting radionuclide, Japan Chemical Analysis Center (référence publiée via une ligne de télécommunication électrique).

5 Bref résumé de l'invention

L'adsorbant divulgué dans le document de brevet 1, décrit ci-dessus, élimine toutefois le césium et le strontium en utilisant un quelconque microorganisme spécial, et donc présente comme inconvénients qu'un  
10 dispositif à grande échelle, tel qu'une tour de bioréacteur, peut être requis, et également qu'il peut être difficile de collecter l'adsorbant après qu'il a été utilisé et qu'il est impossible de régénérer l'adsorbant usé même s'il est collecté. L'adsorbant divulgué dans le  
15 document de brevet 1 décrit ci-dessus peut être régénéré, cependant cet adsorbant a une couverture de surface réduite en tant qu'adsorbant pour adsorber et éliminer sélectivement les matières radioactives, y compris par exemple le césium, et donc il peut ne pas être approprié à  
20 de telles fins parce que son utilisation prévue n'est pas intrinsèquement d'adsorber sélectivement et d'éliminer uniquement les matières radioactives. L'adsorbant divulgué dans le document non brevet 1 décrit ci-dessus peut adsorber sélectivement le césium de l'eau de mer,  
25 cependant il n'est pas régénérable et a été développé principalement pour analyser des échantillons, et donc il est impossible d'appliquer cet adsorbant à la purification d'eau à utiliser dans des piscines et des rizières ou autres champs cultivés en raison de ses formes  
30 géométriques.

Un objet de la présente invention consiste à mettre à disposition un adsorbant régénérable permettant une réduction des déchets, et son procédé de fabrication, pouvant adsorber sélectivement et efficacement le césium,  
35 qui est l'une des matières radioactives majeures libérées par exemple lors d'un accident dans une centrale nucléaire et une installation de manipulation de matières

radioactives, et aussi pouvant éluer le césium adsorbé.

Le procédé de fabrication de l'adsorbant en forme d'étoffe pour éléments radioactifs selon un aspect de la présente invention comprend :

5 la génération d'un radical par irradiation d'étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) ou d'étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP) ;

la formation d'un produit de polymérisation par greffage par mise en contact des étoffes non tissées avec  
10 une solution de monomères fabriquée par mélange d'acrylonitrile (AN), d'un solvant pour l'AN, d'un tensioactif et d'un composé choisi dans le groupe comprenant le phosphomolybdate d'étain, le phosphomolybdate de titane et le phosphomolybdate  
15 d'ammonium n-hydraté (AMP) en un rapport en poids pertinent ;

l'immersion du produit de polymérisation par greffage dans du toluène ;

le lavage complet des étoffes non tissées ; et

20 le séchage sous vide du produit de polymérisation par greffage dans lequel l'AMP est supporté après achèvement du lavage au toluène.

De façon spécifique, le solvant pour l'AN peut être de préférence le diméthylsulfoxyde (DMSO), et le  
25 tensioactif peut être de préférence le monooléate de sorbitan polyoxyéthyléné (Tween 80). Le tensioactif a pour but de favoriser la dispersion du phosphomolybdate d'ammonium dans le solvant, mais il n'est pas nécessairement requis pour la fabrication de l'adsorbant.

30 Dans l'adsorbant de matière radioactive en tissu selon un autre aspect de la présente invention, de l'acrylonitrile (AN), un solvant pour l'AN, un tensioactif et un composé choisi dans le groupe comprenant le phosphomolybdate d'étain, le phosphomolybdate de titane et  
35 le phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) sont formés par polymérisation par greffage dans des étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) ou des étoffes non

tissées à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP). Par l'utilisation d'AN et par exemple d'AMP en même temps, l'AMP peut être supporté avec une densité élevée au niveau de la chaîne polymère formée par polymérisation, plus  
5 spécifiquement par polymérisation par greffage, ce qui permet l'adsorption d'une plus grande quantité de césium.

Comme l'adsorbant selon la présente invention utilise une technologie de polymérisation par greffage dans des étoffes tissées ou non tissées et un monomère d'AN  
10 contenant de l'AMP, on appréciera le fait que le césium, qui est l'une des matières radioactives majeures libérées par exemple lors d'un accident dans une centrale nucléaire et une installation de manipulation de matières radioactives, peut être adsorbé sélectivement et  
15 efficacement. On appréciera aussi le fait que l'adsorbant selon la présente invention peut être régénéré puisque le césium adsorbé peut être élué sélectivement.

#### Brève description des figures du dessin

20 La Figure 1 est une illustration de l'Exemple Expérimental 1 selon la présente invention.

La Figure 2 est une illustration de l'Exemple Expérimental 6 selon la présente invention.

La Figure 3 est un adsorbant de césium analogue à un  
25 vêtement fabriqué par le procédé de fabrication selon la présente invention.

#### Description détaillée de l'invention

On va décrire en détail dans ce qui suit un adsorbant de matières radioactives analogue à un vêtement ou en étoffe, et son procédé de fabrication. L'adsorbant selon la présente invention, tel que représenté sur la Figure 3,  
35 a une structure selon laquelle de l'acrylonitrile (AN) peut être au moins formé par polymérisation par greffage dans des étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE)

ou des étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP), et du phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) peut être supporté par une chaîne polymère d'AN.

5 Cet adsorbant peut être fabriqué par exemple comme décrit ci-dessous. En premier lieu, une étoffe non tissée à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP), servant de matériau de base, peut être mise dans un sac à base de PP et, ensuite, l'air à l'intérieur du sac peut être  
10 remplacé par de l'azote gazeux (N<sub>2</sub>). Ensuite, l'étoffe non tissée en PE/PP dans le sac à base de PP peut être exposée à un faisceau d'électrons de 200 kGy dans des conditions de température de la neige carbonique.

De l'acrylonitrile (AN), du diméthylsulfoxyde (DMSO)  
15 servant de solvant pour l'AN, du monooléate de sorbitan polyoxyéthyléné (Tween 80) servant de tensioactif, et du phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) servant à adsorber sélectivement le césium, sont mélangés en un rapport en poids pertinent pour former une solution de  
20 monomères. On note que les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents devront être bien agités lors de la préparation de la solution de monomères, du transport de la solution vers une bouteille d'évacuation, et de la distribution de la solution de  
25 monomères dans les ampoules de réaction, de façon que l'AMP puisse être bien dispersé dans le DMSO et que l'AMP puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent, parce que l'AMP n'est pas complètement soluble dans le DMSO.

30 Les étoffes non tissées à base de PE/PP, irradiées avec un faisceau d'électrons, peuvent être placées dans les ampoules de réaction, et ensuite peuvent être mises au contact de la solution de monomères dans laquelle barbote du N<sub>2</sub> gazeux. Après mise en œuvre du traitement de contact  
35 pendant trois heures à 50°C, le produit de polymérisation par greffage peut être immergé dans du toluène et lavé brièvement. Du fait de l'utilisation de toluène dans le

traitement de lavage après la polymérisation par greffage, on appréciera le fait que la séparation du phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) peut ne pas se dissocier. Un solvant aqueux, alcoolique ou à base  
5 d'hydrocarbure ne peut pas supporter l'AMP. Il convient de noter que le traitement de lavage peut ne pas réussir si un quelconque pigment jaune vert s'avère s'écouler hors de l'étoffe lors du traitement de lavage. Après le traitement de lavage au toluène, l'étoffe peut être séchée dans un  
10 courant d'air et ensuite séchée dans un séchoir sous vide. La Figure 3 montre l'adsorbant fabriqué.

Comme cela sera décrit plus loin, l'adsorbant selon la présente invention peut adsorber le césium  
environnemental dans de l'eau purifiée, de l'eau à pH 3,  
15 et de l'eau de mer (voir le Tableau 1 et le Tableau 2). Toutefois, il est prouvé qu'un composé du molybdène peut être élué en connexion avec l'adsorbant du césium. On note que le Tableau 1 et le Tableau 2 forment un seul tableau, et la colonne de droite du Tableau 1 et la colonne de  
20 gauche du Tableau 2 indiquent des données identiques, respectivement, pour une meilleure compréhension.

Bien que l'on utilise un tensioactif (Tween 80) dans le procédé de fabrication décrit ci-dessus, on peut obtenir une performance de l'adsorbant utilisable en  
25 pratique même si on n'utilise pas de tensioactif (se référer au Tableau 1 et au Tableau 2 comme décrit plus loin). De plus, bien que la réaction soit maintenue pendant trois heures à 50°C pour la fabrication du produit de polymérisation par greffage à partir de l'étoffe non  
30 tissée et du monomère, on peut obtenir une plus grande quantité de produit de polymérisation par greffage en faisant réagir pendant plus longtemps (par exemple six heures) (se référer au N° 11 et au N° 12 dans le Tableau 1 et le Tableau 2, comme décrit plus loin). De plus, bien  
35 qu'un radical soit généré par exposition à un faisceau d'électrons des étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) ou des étoffes non tissées à base de polyéthylène

(PE) / polypropylène (PP), on peut utiliser un autre type de faisceau de radiation, par exemple des rayons gamma. De plus, bien que l'on utilise de l'AMP pour adsorber le césium dans le procédé de fabrication décrit ci-dessus, on  
5 peut utiliser du phosphomolybdate d'étain et du phosphomolybdate de titane à la place de l'AMP.

Le césium adsorbé dans l'adsorbant de matières radioactives selon la présente invention peut être élué et régénéré de la manière suivante. L'adsorbant de césium  
10 fabriqué comme décrit ci-dessus peut être immergé dans 50 ml de solution de césium à une concentration correspondant à une densité de 1 ppm pendant 24 heures, et ensuite le césium peut être éliminé à 97 %. Ensuite, l'adsorbant de césium utilisé pour le traitement  
15 d'adsorption ci-dessus peut être immergé dans 5 ml de solution de nitrate d'ammonium à une concentration de 5 M. En résultat, le césium peut être élué dans la solution de nitrate d'ammonium, la concentration de césium élué est de 6 ppm, et le taux de lixiviation est de 100 %.

20 Le traitement de base du procédé de fabrication selon la présente invention est tel que décrit ci-dessus, après quoi on effectue différentes expériences en changeant les conditions, y compris la température et les caractéristiques des matériaux, afin de vérifier  
25 l'efficacité de ce procédé de fabrication. Les résultats d'exemples expérimentaux représentatifs sont présentés dans le Tableau 1 et le Tableau 2.



Tableau 2

| Conditionnement    | Solution de Cs Matrice | Valeur mesurée (ppb) | Taux de dilution | Concentration de solution (ppb) | Concentration initiale (ppb) | Concentration adsorbée (ppb) | Couverture de surface (%) | Poids à sec (mg) | Quantité adsorbée (g/kg) | N° |
|--------------------|------------------------|----------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|----|
| Non                | Eau purifiée           | 6,94                 | 100              | 694,3                           | 999,0                        | 304,7                        | 30,5                      | 48,4             | 0,31                     | 1  |
| Non                | Eau purifiée           | 5,96                 | 100              | 595,8                           | 999,0                        | 403,3                        | 40,4                      | 21,2             | 0,95                     | 2  |
| Nitrate d'ammonium | Eau purifiée           | 7,16                 | 100              | 716,1                           | 999,0                        | 282,9                        | 28,3                      | 17,6             | 0,80                     |    |
| Non                | Eau purifiée           | 8,55                 | 100              | 854,5                           | 1002,4                       | 147,9                        | 14,8                      | 9,8              | 0,75                     | 3  |
| Nitrate d'ammonium | Eau purifiée           | 9,17                 | 100              | 917,0                           | 1002,4                       | 85,4                         | 8,5                       | 7,4              | 0,58                     |    |
| Non                | Eau purifiée           | 1,64                 | 100              | 163,8                           | 947,2                        | 783,4                        | 82,7                      | 73,0             | 0,54                     | 4  |
| Nitrate d'ammonium | Eau de mer             | 0,96                 | 1000             | 960,4                           | 1059                         | 98,6                         | 9,3                       | 48,2             | 0,10                     |    |
| Nitrate d'ammonium | Eau de mer             | 0,98                 | 1000             | 980,4                           | 1057                         | 76,6                         | 7,2                       | 43,6             | 0,09                     | 5  |
| Non                | Eau purifiée           | 0,09                 | 1000             | 94,9                            | 967,7                        | 872,8                        | 90,2                      | 53,6             | 0,81                     | 6  |
| Non                | Eau pH 3               | 0,12                 | 1000             | 124,3                           | 968                          | 843,7                        | 87,2                      | 60,0             | 0,70                     |    |
| Non                | Eau de mer             | 0,35                 | 1000             | 349,1                           | 993,2                        | 644,1                        | 64,9                      | 52,0             | 0,62                     |    |
| Eau de mer         | Eau de mer             | 0,82                 | 1000             | 820,5                           | 1030                         | 209,5                        | 20,3                      | 50,6             | 0,21                     |    |
| Non                | Eau de mer             | 0,93                 | 1000             | 925,8                           | 1007                         | 81,2                         | 8,1                       | 28,8             | 0,14                     | 7  |
| Non                | Eau de mer             | 0,64                 | 1000             | 635,9                           | 1021                         | 385,1                        | 37,7                      | 47,6             | 0,40                     | 8  |
| Non                | Eau de mer             | 0,17                 | 1000             | 169,0                           | 1028                         | 859,0                        | 83,6                      | 42,8             | 1,00                     | 9  |
| Non                | Eau de mer             | 2,22                 | 100              | 222,0                           | 859,99                       | 638,0                        | 74,2                      | 51,4             | 0,62                     |    |
| Non                | Eau de mer             | 4,68                 | 100              | 468,0                           | 746,7                        | 278,7                        | 37,3                      | 43,2             | 0,32                     | 10 |
| Non                | Eau de mer             | 1,45                 | 100              | 145,0                           | 746,7                        | 601,7                        | 80,6                      | 47,3             | 0,64                     | 11 |
| Non                | Eau de mer             | 1,06                 | 100              | 106,0                           | 746,7                        | 640,7                        | 85,8                      | 44,2             | 0,72                     | 12 |
| Non                | Eau de mer             | 2,31                 | 100              | 231,0                           | 900,7                        | 669,7                        | 74,4                      | 42,2             | 0,79                     | 13 |
| Non                | Eau purifiée           | 0,4                  | 100              | 43,3                            | 1222,0                       | 1178,7                       | 96,5                      | 44,5             | 1,32                     | 14 |
| Non                | Eau purifiée           | 3,5                  | 100              | 345,7                           | 1222,0                       | 876,3                        | 71,7                      | 28,4             | 1,54                     |    |
| Non                | Eau purifiée           | 2,4                  | 100              | 236,6                           | 1222,0                       | 985,4                        | 80,6                      | 33,8             | 1,46                     |    |
| Eau purifiée       | Eau purifiée           | 0,6                  | 100              | 63,6                            | 1228,5                       | 1164,9                       | 94,8                      | 43,7             | 1,33                     |    |
| Eau purifiée       | Eau purifiée           | 3                    | 100              | 301,2                           | 1228,5                       | 927,4                        | 75,5                      | 27,0             | 1,72                     |    |
| Eau purifiée       | Eau purifiée           | 1,7                  | 100              | 166,3                           | 1228,5                       | 1062,2                       | 86,5                      | 32,4             | 1,64                     |    |

### Exemple Expérimental 1

On irradie une étoffe non tissée à base de cellulose avec un faisceau d'électrons de 20 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On met l'étoffe non tissée à base de cellulose irradiée en contact avec la solution de monomères contenant 5 % en poids de groupes phosphate, dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant trois heures à 50°C. En tant que monomère contenant un groupe phosphate, on utilise LIGHT ESTER P-2M, disponible chez Kyoeisha Chemical Co., Ltd. Après la polymérisation par greffage, on lave à l'éthanol l'étoffe non tissée. On a ainsi réalisé une polymérisation par greffage d'une chaîne polymère ayant un groupe phosphate sur l'étoffe non tissée à base de cellulose. On immerge l'étoffe non tissée à base de cellulose terminée, à laquelle ont été ajoutés des groupes phosphate, dans une solution d'acide sulfurique 1 M contenant 0,6 % en poids de molybdate de sodium, puis on applique ce traitement d'immersion pendant dix minutes à 40°C et, en résultat, le groupe phosphate a été transféré sur le groupe acide phosphomolybdique. Une fois que la réaction susmentionnée est terminée, on lave à l'eau distillée l'étoffe non tissée à base de cellulose. La Figure 1 illustre schématiquement le processus réactionnel de l'Exemple Expérimental 1.

### Exemple Expérimental 2

On irradie une étoffe non tissée à base de cellulose avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On met l'étoffe non tissée à base de cellulose irradiée en contact avec la solution de monomères contenant 20 % en poids de groupes phosphate et

une solution méthanolique (solution aqueuse à 20 % en poids de méthanol) dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant huit heures à 60°C. En tant que monomère contenant un

5 groupe phosphate, on utilise LIGHT ESTER P-2M, disponible chez Kyoisha Chemical Co., Ltd. Après la polymérisation par greffage, on lave à l'éthanol l'étoffe non tissée. On a ainsi réalisé une polymérisation par greffage d'une

10 chaîne polymère ayant un groupe phosphate sur l'étoffe non tissée à base de cellulose. On immerge l'étoffe non tissée à base de cellulose terminée, à laquelle ont été ajoutés des groupes phosphate, dans une solution d'acide sulfurique 1 M contenant 0,6 % en poids de molybdate de sodium, puis on applique ce traitement d'immersion

15 pendant vingt-quatre heures à 60°C et, en résultat, le groupe phosphate a été transféré sur le groupe acide phosphomolybdique. Une fois que la réaction susmentionnée est terminée, on lave à l'eau distillée l'étoffe non tissée à base de cellulose.

20 Exemple Expérimental 3

On irradie une étoffe non tissée à base de cellulose avec un faisceau d'électrons de 20 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On met l'étoffe non tissée à base

25 de cellulose irradiée en contact avec la solution de monomères contenant 5 % en poids de groupes phosphate, dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant trois heures à 50°C. En tant que monomère contenant un groupe phosphate, on

30 utilise LIGHE ESTER P-2M, disponible chez Kyoisha Chemical Co., Ltd. Après la polymérisation par greffage, on lave à l'éthanol l'étoffe non tissée. On a ainsi réalisé une polymérisation par greffage d'une chaîne polymère ayant un groupe phosphate sur l'étoffe non

35 tissée à base de cellulose. On immerge l'étoffe non

tissée à base de cellulose terminée, à laquelle ont été ajoutés des groupes phosphate, dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M contenant 0,6 % en poids de molybdate de sodium, puis on applique ce traitement d'immersion pendant vingt-quatre heures à 40°C et, en résultat, le groupe phosphate a été transféré sur le groupe acide phosphomolybdique. Une fois que la réaction susmentionnée est terminée, on lave à l'eau distillée l'étoffe non tissée à base de cellulose.

10

#### Exemple Expérimental 4

On irradie une étoffe non tissée à base de cellulose avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On met l'étoffe non tissée à base de cellulose irradiée en contact avec la solution de monomères contenant 20 % en poids de groupes phosphate et une solution méthanolique (solution aqueuse à 20 % en poids de méthanol) dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant trois heures à 40°C. En tant que monomère contenant un groupe phosphate, on utilise LIGHT ESTER P-2M, disponible chez Kyoisha Chemical Co., Ltd. Après la polymérisation par greffage, on lave à l'éthanol l'étoffe non tissée. On a ainsi réalisé une polymérisation par greffage d'une chaîne polymère ayant un groupe phosphate sur l'étoffe non tissée à base de cellulose. On immerge l'étoffe non tissée à base de cellulose terminée, à laquelle ont été ajoutés des groupes phosphate, dans une solution d'acide sulfurique 1 M contenant 0,6 % en poids de molybdate d'ammonium, puis on applique ce traitement d'immersion pendant vingt-quatre heures à 60°C et, en résultat, le groupe phosphate a été transféré sur le groupe acide phosphomolybdique. Une fois que la réaction susmentionnée est terminée, on lave à l'eau distillée l'étoffe non

tissée à base de cellulose.

#### Exemple Expérimental 5

On irradie une étoffe non tissée à base de cellulose  
5 avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une  
atmosphère d'azote et dans une condition de température  
de la neige carbonique. On met l'étoffe non tissée à base  
de cellulose irradiée en contact avec une émulsion de  
10 méthacrylate de glycidyle et d'eau (contenant 20 % en  
poids de méthacrylate de glycidyle et 0,5 % en poids de  
Tween 20) dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on  
effectue ce traitement de contact pendant trois heures à  
40°C. En tant que monomère contenant un groupe phosphate,  
on utilise LIGHT ESTER P-2M, disponible chez Kyoisha  
15 Chemical Co., Ltd. Après la polymérisation par greffage,  
on lave à l'éthanol l'étoffe non tissée. On fait réagir  
ensemble pendant vingt-quatre heures à 60°C le groupe  
époxy du méthacrylate de glycidyle formé par  
polymérisation par greffage dans l'étoffe non tissée en  
20 PE/PP et une solution aqueuse à 85 % de phosphate, et  
ainsi le groupe époxy est converti en le groupe  
phosphate. On immerge l'étoffe non tissée à base de  
cellulose terminée, à laquelle ont été ajoutés des  
groupes phosphate, dans une solution d'acide sulfurique 1  
25 M contenant 6 % en poids de molybdate d'ammonium, puis on  
applique ce traitement d'immersion pendant vingt-quatre  
heures à 60°C et, en résultat, le groupe phosphate a été  
transféré sur le groupe acide phosphomolybdique. Une fois  
que la réaction susmentionnée est terminée, on lave à  
30 l'eau distillée l'étoffe non tissée à base de cellulose.

#### Exemple Expérimental 6

On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP  
avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une  
35 atmosphère d'azote et dans une condition de température

de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO, du Tween 80 et du phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/0,8/5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO, on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP, qui a été exposée au faisceau d'électrons, en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant vingt-quatre heures à 60°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans un courant d'air. La Figure 2 illustre schématiquement le processus réactionnel de l'Exemple Expérimental 6. Le processus réactionnel de l'Exemple Expérimental 7 ou des exemples ultérieurs sera décrit dans le même dessin que celui représenté sur la Figure 2.

#### Exemple Expérimental 7

On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO, du Tween 80 et du phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/0,8/0,1 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO,

on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant vingt-quatre heures à 60°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans le courant d'air.

#### Exemple Expérimental 8

On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO, du Tween 80 et du phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/0,8/2,5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO, on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant

vingt-quatre heures à 60°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée  
5    retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans le courant d'air.

#### Exemple Expérimental 9

10        On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO, du Tween 80 et du phosphomolybdate d'ammonium en un  
15    rapport en poids de 50/50/0,8/2,5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO, on agite bien les contenus des récipients utilisés dans  
20    les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être  
25    utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant  
30    vingt-et-une heures à 50°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée  
35    retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans le courant d'air.

Exemple Expérimental 10

On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO, du Tween 80 et du phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/0,8/2,5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO, on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant vingt-trois heures à 50°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans le courant d'air.

Exemple Expérimental 11

On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO, du Tween 80 et du phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/0,8/2,5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO,

on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant vingt-six heures à 50°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans le courant d'air.

#### Exemple Expérimental 12

On irradie une étoffe non tissée à base de PE/PP avec un faisceau d'électrons de 200 kGy dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO et du phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/2,5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO, on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant vingt-trois

heures à 50°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée retenant  
5 du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage dans le courant d'air.

#### Exemple Expérimental 13

10 On découpe du NF en rectangles ayant pour dimensions 30 cm x 10 cm, que l'on irradie avec 200 kGy de rayons gamma  $^{60}\text{Co}$  dans une atmosphère d'azote et dans une condition de température de la neige carbonique. On mélange de l'acrylonitrile, du DMSO et du  
15 phosphomolybdate d'ammonium en un rapport en poids de 50/50/0,8/2,5 pour obtenir une solution de monomères. Comme le phosphomolybdate d'ammonium n'est pas complètement soluble dans le DMSO, on agite bien les contenus des récipients utilisés dans les traitements  
20 subséquents de façon que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être bien dispersé dans le DMSO et que le phosphomolybdate d'ammonium puisse être déplacé de préférence vers le récipient devant être utilisé dans le traitement subséquent. On met l'étoffe non tissée à base  
25 de PE/PP irradiée en contact avec la solution de monomères dans une chambre réactionnelle ayant un volume de 30 litres, dans laquelle barbote de l'azote gazeux, et on effectue ce traitement de contact pendant vingt-trois heures à 50°C. On immerge l'étoffe non tissée ainsi  
30 obtenue dans du toluène afin qu'elle retienne le phosphomolybdate d'ammonium, puis on la lave. Après lavage au toluène, on sèche l'étoffe non tissée retenant du phosphomolybdate d'ammonium, obtenue comme décrit ci-dessus, au moyen d'un séchoir sous vide après séchage  
35 dans le courant d'air.

Bien que l'on ait décrit ci-dessus l'adsorption de césium, l'adsorbant fabriqué par utilisation de phosphomolybdate d'ammonium peut conférer une sélectivité pour le césium par conditionnement de l'adsorbant avec  
5 une solution contenant des ions stanneux, et on peut ainsi contrôler la sélectivité pour le césium et le strontium en fonction des spécifications de conditionnement.

On appréciera le fait que le césium se trouvant dans  
10 des eaux usées contaminées par des matières radioactives peut être éliminé par un procédé très simple, même dans le cas d'un événement imprévu au cours duquel des eaux usées contaminées par des matières radioactives peuvent  
15 fuir dans une centrale nucléaire et analogue, puisque le césium peut être éliminé avec un taux plus élevé dans les eaux usées contaminées par des matières radioactives, y compris du césium, en grandes quantités. Par conséquent, on appréciera le fait que de l'eau devant être fournie à  
20 des piscines et à des champs cultivés peut être décontaminée aisément et à un moindre coût, de façon que son taux de contamination puisse être réduit de façon à être égal ou inférieur à la valeur réglementaire, même dans le cas d'un événement imprévu au cours duquel du césium pourrait être libéré dans l'atmosphère.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un adsorbant du césium comprenant :

5 la génération de radicaux par exposition à un faisceau d'électrons d'étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) ou d'une étoffe non tissée à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP) ;

10 la formation d'un produit de polymérisation par greffage par mise en contact desdites étoffes non tissées avec une solution de monomères fabriquée par mélange d'acrylonitrile (AN), d'un solvant pour l'AN, d'un tensioactif et d'un composé choisi dans le groupe comprenant le phosphomolybdate d'étain, le phospho-  
15 molybdate de titane et le phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) ;

l'immersion dans du toluène du produit de polymérisation par greffage, et le lavage complet de ladite étoffe non tissée ; et

20 le séchage sous vide dudit produit de polymérisation par greffage, après achèvement du lavage au toluène.

2. Procédé de fabrication d'un adsorbant du césium comprenant :

25 la génération de radicaux par irradiation, par un faisceau d'électrons, d'étoffes non tissées à base de polyéthylène (PE) ou d'une étoffe non tissée à base de polyéthylène (PE) / polypropylène (PP) ;

30 la mise en contact de ladite étoffe non tissée avec une solution de monomères formée par mélange d'un produit de polymérisation par greffage par mise en contact desdites étoffes non tissées avec une solution de monomères fabriquée par mélange d'acrylonitrile (AN), d'un solvant pour l'AN, d'un tensioactif et de  
35 phosphomolybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) en un rapport

en poids de 50/50/0,8/2,5 ;

l'immersion dans du toluène du produit de polymérisation par greffage, et le lavage complet de ladite étoffe non tissée ; et

5 le séchage sous vide dudit produit de polymérisation par greffage dans lequel ledit AMP est supporté, après achèvement du lavage au toluène.

3. Procédé de fabrication d'un adsorbant du césium  
10 selon la revendication 2, dans lequel ledit solvant pour l'AN est le diméthylsulfoxyde (DMSO), et ledit tensioactif peut de préférence être le monooléate de sorbitan polyoxyéthyléné (Tween 80).

15 4. Procédé de fabrication d'un adsorbant du césium selon la revendication 2, dans lequel ladite étoffe non tissée à base de PE/PP est mise en contact avec ladite solution de monomères pendant que de l'azote gazeux barbote dans ladite solution de monomères.

20 5. Adsorbant du césium dans lequel de l'acrylonitrile (AN) est au moins formé par polymérisation par greffage par mise en contact dans une étoffe non tissée à base de polyéthylène (PE) /  
25 polypropylène (PP), et du phospho-molybdate d'ammonium n-hydraté (AMP) est supporté par la chaîne polymère d'AN formée par polymérisation par greffage.

6. Adsorbant du césium selon la revendication 5,  
30 dans lequel le rapport en poids dudit AN et dudit AMP est de 50/2,5.

1/2

FIG. 1

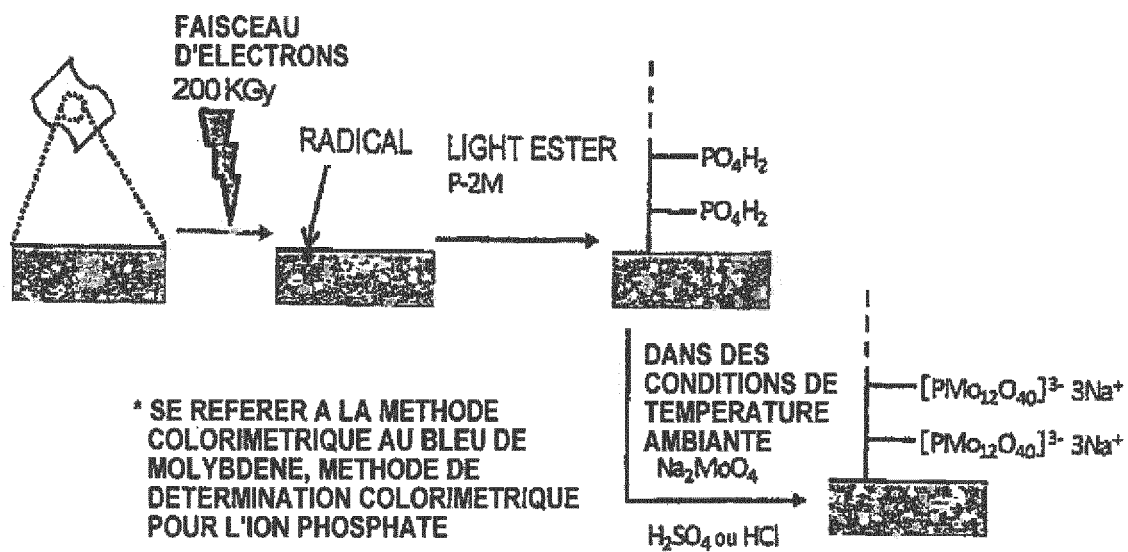
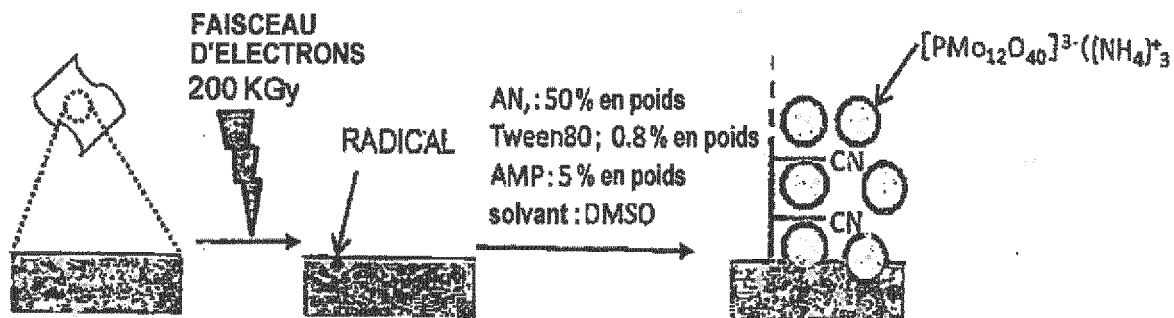


FIG. 2



2/2

FIG. 3

