

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 16.01.91.

③① Priorité : 17.01.90 JP 789290.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : 16.08.91 Bulletin 91/33.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite: MITSUBISHI NUCLEAR FUEL CO. — JP.

⑦② Inventeur(s) : Kamei Yoshinobu et Shirato Wataru.

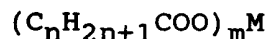
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Société de Protection des Inventions.

⑤④ Procédé de traitement de composés phosphoriques organiques résiduaux formes dans un procédé de raffinage d'uranium.

⑤⑦ Le procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

(a) mélanger un solvant organique résiduaire comprenant principalement un phosphate organique, avec un additif comprenant principalement au moins un des sels métalliques dérivés d'acides carboxyliques aliphatiques, de formule:



dans laquelle M représente K, Ca ou Al, et m est un entier positif égal à 1, 2 ou 3,

(b) chauffer le mélange résultant, et

(c) éventuellement brûler le mélange pour former un solide stable contenant du phosphore.

Application aux solvants organiques résiduaux contenant des substances radioactives.



La présente invention est relative à un procédé de traitement de composés organiques dérivés d'acide phosphorique produits sous la forme d'un solvant organique résiduaire dans un procédé de raffinage d'uranium ou de retraitement d'un combustible nucléaire.

Les composés organiques dérivés d'acide phosphorique tels que le phosphate de tributyle ou analogue, employés pour l'extraction de l'uranium ou du plutonium au cours du raffinage de l'uranium ou du retraitement de combustibles nucléaires usés, sont le plus fréquemment conservés sous la forme d'un liquide résiduaire après plusieurs utilisations répétées. Ceci est principalement dû au fait que le solvant résiduaire contient des substances radioactives, ou que le solvant à base de phosphate organique contient du phosphore à l'égard duquel il existe des normes de rejet, et il ne peut pas en conséquence être évacué en l'état, ou le phosphore produit après combustion ne peut être libéré dans l'atmosphère. Il n'est toutefois pas souhaitable de conserver le solvant à base de phosphate organique sous la forme d'un liquide dans la mesure où des fuites sont possibles, et où le solvant a une mauvaise stabilité chimique. Afin de remédier à ces inconvénients, on a tenté d'élaborer des procédés de traitement. La publication de brevet japonais (Kokai) n° Sho 63-67595, décrit par exemple un procédé de solidification de phosphates organiques, en y ajoutant un agent solidifiant tel que du chlorure d'aluminium hydraté

ou du polychlorure d'aluminium. Ce procédé présente un problème dans la mesure où l'agent solidifiant est un chlorure, du chlore gazeux, du gaz chlorhydrique ou des chlorures qui sont libérés
5 dans l'atmosphère au cours de l'étape de chauffage donnant des produits solidifiés. Les procédés décrits dans les publications de brevet japonais n° Sho 63-262597 et Sho 63-290998, sont des procédés dans lesquels les
10 acides phosphoriques organiques sont décomposés par oxydation dans des conditions humides et chaudes, puis solidifiés en ajoutant des hydroxydes de métal alcalino-terreux. Ces procédés présentent un problème dans la mesure où les conditions chaudes et humides
15 mettent en oeuvre des pressions élevées plutôt qu'une pression normale, ce qui donne lieu à la spécialisation du matériel employé.

Un but de la présente invention consiste à surmonter les problèmes décrits ci-dessus de l'art
20 antérieur, et à procurer un procédé de traitement de phosphates organiques résiduels.

Un autre but de la présente invention consiste à procurer un procédé de traitement de phosphates organiques résiduels, en y ajoutant un composé
25 ayant une bonne miscibilité dans des solvants à base de phosphate organique, de façon à leur permettre de réagir de manière appropriée et produire un phosphate solide stable.

A la suite de recherches approfondies, on a
30 découvert que les buts précités pouvaient être atteints en ajoutant un ou plusieurs sels métalliques dérivés d'acides carboxyliques aliphatiques de formule : $(C_nH_{2n+1}COO)_mM$ dans laquelle M représente K, Ca ou Al, et m est un entier positif égal à 1, 2

ou 3, à des solvants résiduaire à base de phosphate organique.

La présente invention a en conséquence pour objet un procédé de traitement de phosphates organiques, caractérisé en ce qu'on mélange un solvant organique résiduaire comprenant principalement un phosphate organique, avec un additif comprenant principalement au moins l'un des sels métalliques dérivés d'acides carboxyliques aliphatiques de formule $(C_nH_{2n+1}COO)_mM$ dans laquelle M représente K, Ca ou Al, et m est un entier positif égal à 1, 2 ou 3, en ce qu'on chauffe le mélange résultant, et en ce qu'on calcine éventuellement le mélange pour former un solide stable contenant du phosphore.

Le procédé de la présente invention présente les avantages suivants.

(1) Contrairement au cas de l'addition de composés inorganiques tels que $AlCl_3$ et $CaCl_2$ qui produisent du chlore ou des chlorures par dégagement de chaleur, selon la présente invention, on ajoute un ou plusieurs sels métalliques dérivés d'acides carboxyliques aliphatiques (de formule $(C_nH_{2n+1}COO)_mM$ dans laquelle M représente K, Ca ou Al, et m est un entier positif égal à 1, 2 ou 3) notamment des composés organiques métalliques, par exemple CH_3COOK , $(CH_3COO)_2Ca$ et $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$, dans les solvants résiduaire à base de phosphate organique, et on chauffe le mélange de façon à ce qu'ils soient uniformément mélangés ou dissous ; puis le mélange est chauffé ou calciné afin de décomposer les composants alkyliques en CO_2 et H_2O . Le procédé de la présente invention est en conséquence inoffensif.

(2) Selon la présente invention, les solvants à base de phosphate organique peuvent être convertis en

phosphates métalliques sans perte de phosphore contenu par combustion. Le procédé de la présente invention facilite en conséquence l'élimination des sous-produits.

5 (3) Le procédé de la présente invention peut être effectué sous pression normale (atmosphérique), contrairement à la réaction du phosphate de tributyle avec LiOH qui nécessite une pression élevée de 9,8 à 19,6 MPa.

10 Selon le procédé de la présente invention, l'additif destiné à réagir avec le solvant à base de phosphate organique, comprend les composés organiques métalliques qui ont une meilleure miscibilité que les composés inorganiques, par exemple les sels
15 métalliques dérivés d'acides carboxyliques aliphatiques de formule $(C_nH_{2n+1}COO)_mM$ dans laquelle M représente un atome de potassium (K), de calcium (Ca) ou d'aluminium (Al), et m est un entier positif variant de 1 à 3, notamment CH_3COOK , $(CH_3COO)_2Ca$ et
20 $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$. L'additif et le solvant à base de phosphate organique, sont chauffés, et uniformément mélangés ou dissous. Le mélange ou la solution résultant, est ensuite chauffé ou calciné afin de décomposer seulement la fraction alkylée, et ils
25 forment des produits stables à la chaleur qui sont stables jusqu'à des températures élevées, c'est-à-dire K_3PO_4 (F = 1 340 °C), $Ca_3(PO_4)_2$ (F = 1 670 °C) et $AlPO_4$ (F > 1 500 °C).

Selon le procédé de la présente invention, les
30 sels métalliques dérivés d'acides carboxyliques aliphatiques, employés comme additif, sont de préférence des acétates qui ont de faibles poids moléculaires dans la mesure où il est suffisant d'employer seulement une faible quantité de l'additif
35 pour le traitement, et où les acétates ont une bonne

miscibilité et une bonne réactivité à l'égard du phosphate organique.

La caractéristique la plus importante du procédé de la présente invention, consiste en ce que lorsque l'on emploie du phosphate de tributyle comme phosphate organique, l'additif réagit avec le phosphate de tributyle à une température de chauffage non supérieure au point d'ébullition de celui-ci (289 °C) de sorte que l'additif peut être uniformément mélangé avec, ou dissous dans le phosphate de tributyle, sans dispersion ou perte du composant phosphoré par évaporation. En d'autres termes, dès que le phosphate organique et l'additif forment une phase uniforme, le composant phosphoré réagit complètement avec l'additif, et on peut obtenir un solide stable sans dispersion et perte du composant phosphoré, par évaporation, même lorsqu'ils sont chauffés à une température supérieure au point d'ébullition du phosphate organique à laquelle il s'évapore facilement ou est brûlé.

La présente invention va maintenant être décrite concrètement à l'aide d'exemples et d'exemples comparatifs. Celle-ci n'est toutefois pas limitée aux exemples.

Dans les exemples suivants, on a employé du phosphate de tributyle, ou un mélange liquide de phosphate de tributyle et de benzène (C_6H_6), comme liqueur résiduaire à base de phosphate organique, et on a employé $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$, $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ et CH_3COOK comme additif.

Exemple 1

Dans 9 ml de phosphate de tributyle (dénommé "TBP" ci-dessous), on a ajouté 27,715 g de stéarate de calcium en poudre, et le mélange a été chauffé ainsi que cela est mentionné dans le tableau 1. La

température de l'échantillon a augmenté progressivement, et le stéarate de calcium pulvérulent a commencé à se liquéfier et à se dissoudre uniformément dans le TBP lorsque la

5 température a atteint 90 °C. La solution résultante a ensuite été chauffée à une température non inférieure à 180 °C au cours d'une opération de chauffage (1). Une fumée blanche s'est en conséquence formée, révélant la décomposition du composant

10 organique. Au cours d'une opération de chauffage (2), la solution a encore été chauffée à une température non inférieure à 300 °C. Ceci a donné lieu à la formation de fumée blanche. Avant la fin de la production de fumée blanche, l'échantillon a été

15 enflammé et brûlé. A la fin de la combustion, la majeure partie du produit obtenu consistait en un solide blanc. L'échantillon ainsi obtenu a ensuite été chauffé à une température de 800 °C pendant 3 heures pour procurer un produit solide pesant 4,744

20 g. On a calculé que le poids théorique du produit était de 4,720 g par rapport au poids du produit de départ en supposant que le produit de réaction était $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et la valeur trouvée correspondait à peu près à la valeur théorique. On a ainsi confirmé qu'il

25 n'y a pas eu de perte de phosphore provenant du TBP au cours des opérations de chauffage et de combustion, ce qui permet de le traiter sous la forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Pour être doublement assuré, on a effectué l'analyse élémentaire du produit solide

30 résultant. La valeur trouvée correspondait à peu près aux valeurs théoriques calculées en supposant que le produit était $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. On a ainsi confirmé que le produit consistait en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Par ailleurs, l'échantillon après avoir été

35 chauffé et dissous jusqu'à liquéfaction uniforme, a

été immédiatement brûlé sans le soumettre aux opérations de chauffage (1) et (2). Dans ce cas, le poids du produit solide réel trouvé, correspondait aux valeurs théoriques. On a ainsi confirmé qu'après
5 liquéfaction et dissolution uniforme de l'additif dans le TBP, une opération de chauffage nécessitant plus de temps, n'était pas nécessaire, et l'échantillon a pu être converti en un composé phosphoré solide stable, sans rejeter de phosphore
10 dans l'atmosphère, en effectuant immédiatement un traitement par combustion.

Dans cet exemple, après la combustion, on a observé de la suie noire partiellement sur la surface du produit blanc. On a considéré qu'il s'agissait de
15 suie formée par combustion incomplète de la fraction organique du TBP et de l'additif, et on a effectivement confirmé que c'était le cas, dans la mesure où il n'y avait pas de formation de suie en fournissant intensément de l'air au moment de la
20 combustion.

Exemple 2

Lorsqu'ils sont employés comme agent d'extraction, les phosphates organiques tels que le TBP sont en général utilisés sous la forme de
25 solutions mixtes comprenant des diluants tels que le benzène, le dodécane et le kérosène. Dans cet exemple, on a employé un échantillon consistant en une solution mixte comprenant 30 % de TBP et 70 % de benzène. Le benzène a été évaporé au cours de la
30 première opération de chauffage, et la température du liquide a commencé à s'élever immédiatement après la fin de l'évaporation. Dès qu'elle eut atteint 90 °C, le TBP et l'additif ont été liquéfiés en formant une solution uniforme. Les résultats étaient par ailleurs
35 analogues à ceux de l'exemple 1. Comme dans l'exemple

1, on a observé la formation partielle d'une suie noire, due à la combustion incomplète, sur la surface du produit blanc après la combustion.

Exemple 3

5 Dans 30 ml d'une solution mixte comprenant 30 % de TBP et 70 % de benzène, on a ajouté 8,040 g d'acétate de calcium $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme additif, et le mélange a été chauffé. Dès la fin de l'évaporation du benzène, le TBP et l'additif ont
10 réagi progressivement entre eux en formant un solide blanc. On a ensuite effectué des procédés d'essai analogues à ceux des exemples 1 et 2, et on a confirmé que l'on a obtenu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ comme produit final. Comme dans l'exemple 1, on a observé la
15 formation partielle d'une suie noire, due à la combustion incomplète, sur la surface du produit blanc après la combustion.

Exemple 4

20 Dans 30 ml d'une solution mixte comprenant 30 % de TBP et 70 % de benzène, on a ajouté 9,183 g d'acétate de potassium (CH_3COOK) comme additif, et le mélange résultant a été chauffé. Le benzène a été complètement évaporé, mais la température du mélange est restée à 90 °C, l'additif n'a pas été dissous
25 dans le TBP, mais déposé sous la forme d'une couche inférieure. En chauffant le mélange à une température non inférieure à 180 °C au cours de l'opération de chauffage (1), l'additif a été dissous dans le TBP en formant une solution uniforme, et simultanément, de
30 la fumée blanche provenant de la composition en un gaz de la fraction organique, a commencé à se dégager. Au cours de l'opération de chauffage (2), en augmentant encore la température du système, l'ensemble de la solution a été converti en un solide
35 cristallin blanc. Le solide résultant était

combustible, et il a été enflammé puis on l'a laissé brûler. L'échantillon ainsi obtenu a été ensuite chauffé à 800 °C pendant 3 heures pour obtenir des cristaux blancs pesant 6,706 g. On a calculé que le
5 poids théorique du produit, était de 6,621 g par rapport au poids du produit de départ en supposant que le produit de réaction était K_3PO_4 . La valeur réelle trouvée et la valeur théorique correspondaient bien entre elles. Ceci a confirmé que le phosphate
10 organique pouvait être stabilisé sous la forme de K_3PO_4 sans perte de phosphore provenant du TBP. Par ailleurs, l'échantillon obtenu après avoir mélangé uniformément l'additif et le TBP dans l'opération de chauffage (1), a été immédiatement brûlé sans le
15 soumettre à l'opération de chauffage (2). Dans ce cas, le poids du produit solide réel trouvé, était de 6,682 g, celui-ci correspondant bien aux valeurs théoriques. On a ainsi également confirmé dans ce cas que dès que l'additif est uniformément dissous dans
20 le TBP, une opération de chauffage nécessitant du temps n'est plus nécessaire, et le phosphore provenant du TBP peut être stabilisé sous la forme de K_3PO_4 par combustion immédiate.

Exemple comparatif

25 En ajoutant des composés inorganiques tels que $AlCl_3$ ou $CaCl_2$ dans du TBP, la miscibilité s'est avérée médiocre, et du chlore ou des chlorures se sont formés par réaction à chaud. Des pressions élevées (de 9,8 à 19,6 MPa) étaient par ailleurs
30 nécessaires dans le cas des réactions entre le TBP et $LiOH$.

Ainsi que cela a été décrit ci-dessus, les composés inorganiques se sont avérés moins bons que les composés organiques métalliques employés

dans les exemples précédents, et inadaptés à la mise en oeuvre du procédé de la présente invention.

5

10

15

20

25

30

35

Tableau 1

Essai de traitement de stabilisation de la liqueur de TBP résiduaire en ajoutant des substances organiques

Opération	Température (°C)	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
		TBP (9 ml) CS (27,715 g)	TBP (9 ml) BZ (9 ml) CS (27,715 g)	TBP (9 ml) BZ (21 ml) CA (8,040 g)	TBP (9 ml) BZ (21 ml) PA (9,183 g)
Chauffage + dissolution	90	Uniformément liquéfié	Evaporation de BZ, uniformément liquéfié	Evaporation de BZ, solide blanc	Evaporation de BZ, sédimentation de PA
Chauffage (1)	>180	Formation d'une fu- mée blanche (décom- position en gaz du composant organique)	Même cas qu'à gauche	Même cas qu'à gauche	Formation d'une fumée blanche, dissolution uniforme de PA
Chauffage (2)	>300	Formation d'une é- paisse fumée blan- che (décomposition en gaz du composant organique)	Même cas qu'à gauche	Formation d'une fu- mée blanche (même cas qu'à gauche)	Formation d'une fumée blanche, cristaux blancs
Combustion		Combustion (compo- sant organique res- tant)	Même cas qu'à gauche	Même cas qu'à gauche	Même cas qu'à gauche
Chauffage	800 x 3 h	Produit blanc (par- tiellement noirci de suie)	Même cas qu'à gauche	Même cas qu'à gauche	Cristaux blancs (pas de fraction noire)

(à suivre)

Tableau 1 (suite)

Poids de produit (g)				
Expérimental	4,744	4,745	4,727	6,706
(sans chauffage)	(4,730)	(4,741)	(4,722)	(6,682)
Calculé	4,720	4,720	4,718	6,621
	(sous forme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	(Le même qu'à gauche)	(Le même qu'à gauche)	(Sous forme K_3PO_4)

Analyse élémentaire

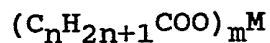
(% en poids)				
Elément	Ca	P	H ₂ O	H ₂ O
Expérimental	40,5	20,9	0,15	0,18
Calculé	38,8	20,0	-	20,0

Notes : TBP (9 ml) correspondant à $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$ (8,106 g)

CS : $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$
 BZ : C_6H_6
 CA : $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 PA : CH_3COOK

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de phosphates organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les
5 étapes consistant :
(a) à mélanger un solvant organique résiduaire comprenant principalement un phosphate organique, avec un additif comprenant principalement au moins un des sels métalliques dérivés d'acides carboxyliques
10 aliphatiques, de formule :



- dans laquelle M représente K, Ca ou Al, et
15 m est un entier positif égal à 1, 2 ou 3,
(b) à chauffer le mélange résultant, et
(c) à éventuellement brûler le mélange pour former un solide stable contenant du phosphore.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
20 en ce que les sels métalliques dérivés d'acide carboxylique aliphatique, sont des sels métalliques dérivés d'acide acétique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif comprend principalement au moins
25 un composé choisi parmi l'acétate de potassium, l'acétate de calcium et l'acétate d'aluminium.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant à base de phosphate organique, est le phosphate de tributyle.

- 30 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant à base de phosphate organique, consiste en une solution mixte de phosphate de tributyle et de benzène.