

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **81401060.9**

⑤① Int. Cl.³: **G 21 F 9/00**

⑳ Date de dépôt: **01.07.81**

③① Priorité: **03.07.80 FR 8014840**

⑦① Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel, B.P. 510, F-75752 Paris Cedex 15 (FR)

④③ Date de publication de la demande: **13.01.82**
Bulletin 82/2

⑦② Inventeur: **Fitoussi, Richard, 6, rue de Châtillon,**
75014 Paris (FR)
Inventeur: **Musikas, Claude, 12, rue du Moulin de la**
Planche, F-91120 Villebon (FR)
Inventeur: **Ranarivello, Hubert, 158, Rond Point Saint**
Charles, F-75015 Paris (FR)

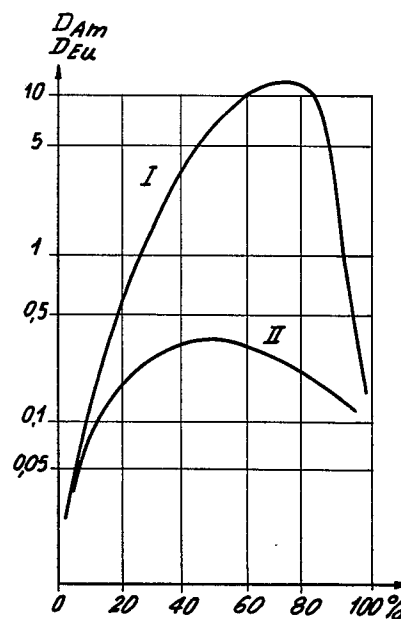
⑧④ Etats contractants désignés: **BE DE GB IT SE**

⑦④ Mandataire: **Mongrédien, André et al, c/o**
Brevatome 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent dans une solution aqueuse acide.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent dans une solution aqueuse acide, utilisable notamment pour le traitement d'effluents radioactifs.

Ce procédé consiste à extraire sélectivement dans un solvant organique les actinides présents dans ladite solution, en mettant en contact ladite solution aqueuse avec un solvant organique comprenant un système d'extractants constitués par un composé organophosphoré acide comportant au moins un atome de soufre donneur d'électrons et par un composé organophosphoré neutre comportant au moins un atome d'oxygène donneur d'électrons, par exemple, un solvant comprenant de l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-dithiophosphorique et du tributyl phosphate ou de l'oxyde de trioctylphosphine.



La présente invention a pour objet un procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent dans une solution aqueuse acide, utilisable notamment pour le traitement d'effluents radioactifs.

Dans l'industrie nucléaire, notamment dans le domaine du traitement des effluents aqueux qui contiennent des lanthanides et des actinides tels que des transuraniens, il est d'un grand intérêt de séparer les actinides des lanthanides avant de conditionner ces déchets radioactifs en vue de leur stockage à long terme, par exemple par vitrification.

En effet, on sait que les lanthanides qui sont des produits de fission émetteurs β et γ ont des périodes beaucoup plus courtes que les actinides qui sont des éléments émetteurs α à vie plus longue. Aussi, il est préférable de conditionner des déchets ne contenant que des émetteurs à vie courte qui deviennent plus rapidement inactifs, ce qui pose moins de problème pour leur stockage à long terme.

De plus, la récupération des actinides présente un grand intérêt car ils sont utilisables dans différents domaines, par exemple pour la réalisation de sources radioactives. Aussi, il est d'un grand intérêt de séparer les actinides des lanthanides, d'une part, pour récupérer les actinides et, d'autre part, pour ne traiter, en vue du stockage à long terme, que des produits de fission à vie courte, qui présentent un moindre danger.

De même, ce procédé peut trouver des applications dans la production des transuraniens par irradiation neutronique de cibles d'isotopes plus légers, par exemple la production d'américium 241 et de curium 244 provenant du plutonium irradié.

Cependant, le problème de la séparation des actinides et des lanthanides est difficile à résoudre car les ions lanthanides (III) et actinides (III) présentent des propriétés chimiques très peu différentes, leurs rayons ioniques sont voisins et la plupart des complexes formés à partir de lanthanides ou d'actinides ont un caractère ionique marqué.

Les procédés de séparation actinides lanthanides qui ont été utilisés jusqu'à présent, présentent de nombreux inconvénients car ils nécessitent l'utilisation de milieux salins concentrés, par exemple de solutions 10 M en LiCl, ou des pH relativement élevés, ce qui conduit à des difficultés de mise en oeuvre.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent dans une solution aqueuse. Ce procédé pallie ces inconvénients et permet de plus d'obtenir une séparation quantitative des actinides et des lanthanides.

Selon l'invention, le procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent dans une solution aqueuse acide, se caractérise en ce que l'on extrait sélectivement dans un solvant organique, les actinides présents dans ladite solution, en mettant en contact ladite solution aqueuse avec un solvant organique comprenant un système d'extractants constitués par un

composé organophosphoré acide comportant au moins un atome de soufre donneur d'électrons et par un composé organophosphoré neutre comportant au moins un atome d'oxygène donneur d'électrons.

5 Grâce à l'utilisation du système d'extractants précité, le procédé de l'invention présente notamment l'avantage de conduire à une séparation satisfaisante entre les actinides et les lanthanides, sans nécessiter pour autant l'adjonction de sels ou d'autres réactifs à la solution aqueuse de départ, qui est généralement une solution nitrique.

10 Selon l'invention, le composé organophosphoré acide est avantageusement un acide dialkyl dithiophosphorique, tel que l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-dithiophosphorique, l'acide dibutyl-dithiophosphorique et l'acide di octyl dithiophosphorique.

20 De préférence, on utilise l'acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique (HDEHDTP).

Selon l'invention, le composé organophosphoré neutre à atome d'oxygène donneur d'électrons peut être constitué par un phosphate, un phosphonate un phosphinate de trialkyle, un oxyde de phosphine dans lesquels les radicaux alkyl sont des radicaux linéaires ou ramifiés en C₄ à C₁₂, par exemple, le tributyl phosphate (TBP), ces donneurs oxygénés répondant à la formule :



dans laquelle les radicaux R₁, R₂, et R₃ qui

peuvent être identiques ou différents représentent un radical alkyle, alkoxyalkyle ou aryle.

De préférence, les radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux alkyle ou alkoxyalkyle ayant de 4 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple, d'oxyde de phosphine susceptible d'être utilisé, on peut citer l'oxyde de trioctyl phosphine et l'oxyde de di-n-hexyl-octoxyméthyl-phosphine.

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on dilue généralement le système d'extractants dans un solvant inerte tel que du dodécane.

Avantageusement, la concentration de chaque extractant dans le solvant organique est telle que le rapport molaire du composé organophosphoré acide comportant au moins un atome de soufre donneur d'électrons au composé organophosphoré neutre à atome d'oxygène donneur d'électrons soit comprise entre environ 2/3 et 9/1.

On précise que le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans tout appareil classique d'extraction tel que des batteries de mélangeurs-décanteurs, des colonnes pulsées, des extracteurs centrifuges, etc...

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, se référant au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est un diagramme représentant les variations des coefficients de distribution D_{Am} de l'américium (courbe I) et D_{Eu} de l'euporium (courbe II) en fonction de la concentration en tributyl phosphate et en acide di-(2-éthylthiophosphorique du solvant organique ; la concen-

tration totale en extractant était constante et égale à 1, la solution aqueuse était constituée par de l'acide nitrique 0,05 M.

- la figure 2 est un diagramme représentant les variations des coefficients de distribution D_{Am} de l'américium (III) (courbe I) et D_{Eu} de l'euporium (III) (courbe II) en fonction du pH de la solution aqueuse de départ ; le solvant était constitué d'acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique 0,75 M et de phosphate de tributyle 0,25 M en solution dans le dodécane ; la concentration des ions NO_3^- en phase aqueuse était maintenue constante et égale à 1 M,

- la figure 3 est un diagramme représentant les variations des coefficients de distribution D_{Am} de l'américium (III) (courbe I) et D_{Eu} de l'euporium (III) (courbe II), en fonction de la concentration en acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique du solvant organique ; la concentration en tributyl-phosphate a été maintenue constante et égale à 0,1 M, la phase aqueuse était de l'acide nitrique 0,05 N,

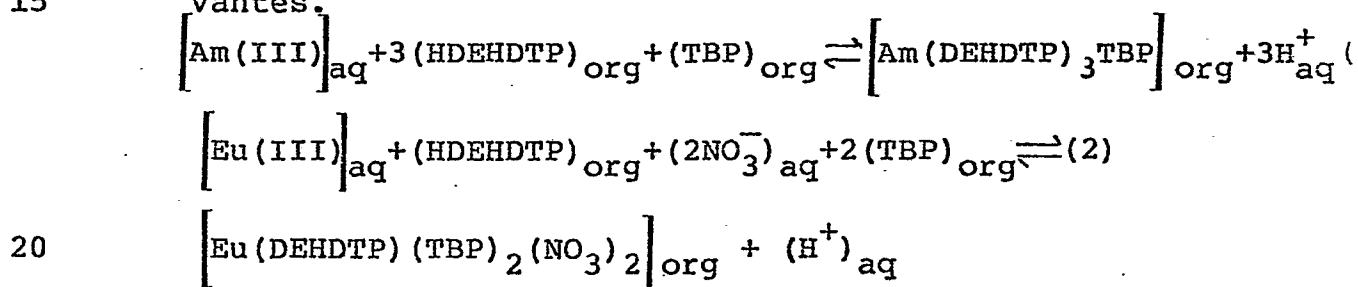
- la figure 4 est un diagramme représentant les variations des coefficients de distribution D_{Am} de l'américium (III) (courbe I) et D_{Eu} de l'euporium (III) (courbe II) en fonction de la concentration en acide nitrique de la solution aqueuse. La phase organique était constituée par un mélange d'acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique 0,75 M et d'oxyde de trioctylphosphine 0,25 M en solution dans le dodécane. La phase aqueuse contenait des ions NO_3^- en concentration constante provenant soit de l'acide nitrique, soit du nitrate de potassium.

Dans toutes ces expériences on a utilisé le dodécane comme diluant, et on a déterminé les

coefficients de distribution de l'américium et de l'euporium par spectrométrie γ . L'américium 241 était présent à des concentrations poches de 10^{-5}M.l^{-1} , l'euporium à des concentrations de $2.10^{-2} \text{M.l}^{-1}$ avec 1mCi.l^{-1} du mélange radioactif $^{152}\text{Eu} - ^{154}\text{Eu}$.

On précise que le coefficient de distribution est égal au rapport de la concentration d'un élément dans la phase organique sur la concentration de ce même élément dans la phase aqueuse.

Ces résultats indiquent que les mécanismes d'extraction des ions Am (III) et Eu (III) sont différents. Les courbes des figures 1 à 4 suggèrent que ces mécanismes correspondent aux réactions suivantes.



En effet, au vu des résultats obtenus sur les figures 2 et 3 où les pentes des courbes (I) et (II) sont respectivement de 3 et de 1, il apparaît que 3 ions H^+ et 3 ions $(\text{DEHDTP})^-$ sont échangés au cours de l'extraction de l'américium, alors qu'un seul ion H^+ et un seul ion $(\text{DEHDTP})^-$ sont échangés au cours de l'extraction de l'euporium.

30 EXEMPLE 1

Cet exemple se rapporte à la séparation de l'américium III et de l'euporium III au moyen d'un solvant organique comprenant un mélange de tributyl phosphate et d'acide di-2-éthyl-hexyl-

dithiophosphorique dans du dodécane, la concentration totale en extractants du système organique étant égale à 1 M, et la concentration en acide nitrique de la solution aqueuse étant de 0,05 M.

5 On peut effectuer une séparation américium-europium par extraction à contre-courant dans un appareil comportant 6 étages d'extraction et 3 étages de lavage, le rapport des débits des phases organiques sur phase aqueuse étant de 0,25
10 dans la partie extraction et 0,5 dans la partie lavage. Dans ces conditions, on obtient une récupération d'environ 99,5 % de l'américium initial et cet américium récupéré contient environ 0,4 % de l'euporium initial.

15 La figure 1 qui illustre les variations du coefficient de distribution D_{Am} (courbe I) et du coefficient de distribution D_{Eu} (courbe II) en fonction de la teneur en acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique du solvant exprimée en pourcentage molaire du mélange d'extractants montre que
20 cet exemple n'est pas limitatif en ce qui concerne les conditions chimiques.

Au vu de cette figure, on constate que l'on obtient le meilleur résultat lorsque le
25 mélange d'extractants comprend 75% de HDEHDTP et 25% de TBP. Par ailleurs, on note que de bons résultats sont obtenus lorsque le rapport molaire de l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-dithiophosphorique sur le tributyl phosphate est compris entre environ
30 2/3 et 9/1.

Le choix de l'appareil d'extraction et de ses conditions de fonctionnement devra être adapté aux coefficients de distribution de l'américium et de l'euporium selon les règles habituelles du génie

chimique.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on utilise comme sol-
vant l'acide di-(2-éthyl-hexyl)-dithiophosphorique
5 0,75 M et l'oxyde de trioctyl phosphine 0,25 M. On
peut alors se permettre d'effectuer les séparations
à des acidités plus fortes que celles suggérées
dans l'exemple 1. Par exemple, on peut effectuer
une séparation américium-europium en milieu acide
10 nitrique 0,3 N à l'aide d'une batterie de mélan-
geurs-décanteurs. On utilise 6 étages d'extraction
et 3 étages de lavage. Le rapport des débits de
phase organique sur phase aqueuse est de 0,25 à
l'extraction et de 0,25 au lavage. On récupère
15 alors 99,5 % de l'américium initial dans la phase
organique. Cet américium récupéré contient des
quantités d'euporium inférieures à 0,1 % de l'euro-
pium initial.

Comme pour l'exemple 1, ces conditions ne
20 sont pas limitatives, comme le montrent les coeffi-
cients de distribution de l'américium et de l'euro-
pium de la figure 4. Il faut remarquer que les fac-
teurs de séparation américium-europium peuvent
être plus importants que ceux de la figure 4 à aci-
25 dité identique si on supprime le nitrate de potas-
sium. En effet, les équations (1) et (2) des équi-
libres d'extraction, montrent que la présence
d'ions NO_3^- favorise seulement l'extraction des ions
Eu (III). D'autres conditions de fonctionnement de
30 la séparation en contre-courant peuvent être utili-
sées.

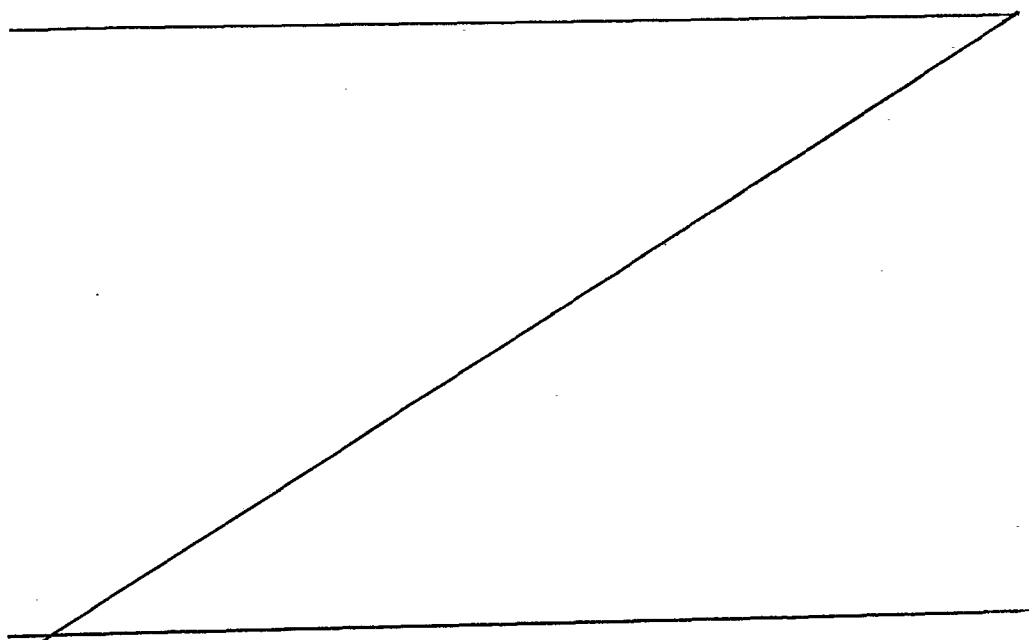
EXEMPLE 3

Cet exemple se rapporte à la séparation
de l'américium III, du cérium III et de l'euporium
35 III présents dans une solution d'acide nitrique

0,05N au moyen d'un solvant organique constitué par du dodécane contenant 0,25 M de tributylphosphate et 0,75 M d'acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique. On effectue la séparation dans une batterie
5 de mélangeur-décanteur comprenant 6 étages d'extraction avec un rapport en volume phase organique/phase aqueuse de 0,25 et six étages de lavage avec un rapport phase organique/phase aqueuse de 0,5. Dans ces conditions, on obtient une phase or-
10 ganique contenant 99,5 % de l'américium et 0,4 % des lanthanides de départ.

Les coefficients de distribution sont respectivement de 4,1 pour l'américium, de 0,23 pour le cérium III et de 0,17 pour l'euporium III.

15 Bien que dans ces exemples, on ait décrit la mise en oeuvre du procédé de l'invention pour la séparation américium/euporium ou Am/Ce-En qui constituent des couples d'éléments du groupe des actinides et des lanthanides les plus difficiles à
20 séparer, le procédé de l'invention s'applique également à la séparation des autres éléments du groupe des actinides et des lanthanides.



REVENDEICATIONS

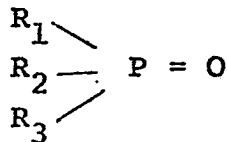
1. Procédé de séparation des actinides et des lanthanides présents à l'état trivalent dans une solution aqueuse acide, caractérisé en ce que l'on extrait sélectivement dans un solvant organique, les actinides présents dans ladite solution en mettant en contact ladite solution aqueuse avec un solvant organique comprenant un système d'extractants constitués par un composé organophosphoré acide comportant au moins un atome de soufre donneur d'électrons et par un composé organophosphoré neutre comportant au moins un atome d'oxygène donneur d'électrons.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organophosphoré acide est un acide dialkyl dithiophosphorique.

20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide dialkyl dithiophosphorique est l'acide di-2-éthylhexyl-dithiophosphorique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé organophosphoré neutre à atome d'oxygène donneur d'électrons est du tributyl phosphate.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé organophosphoré neutre à atome d'oxygène donneur d'électrons est un oxyde de phosphine répondant à la formule :

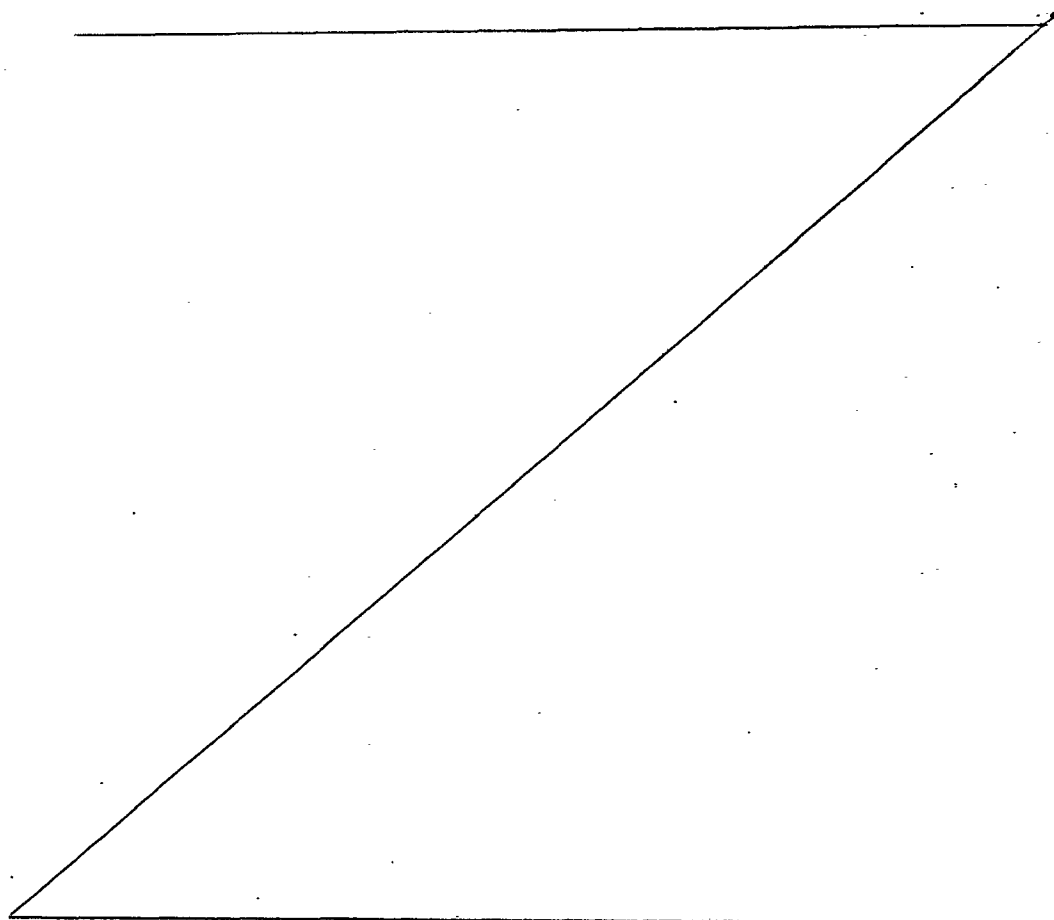


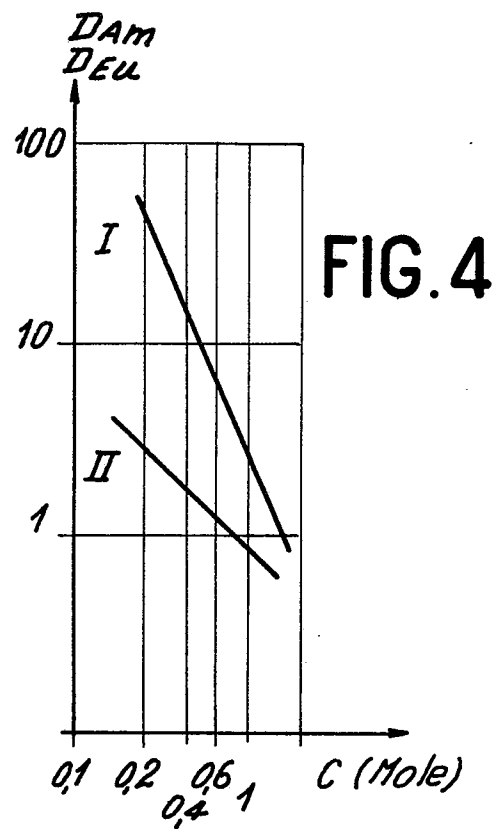
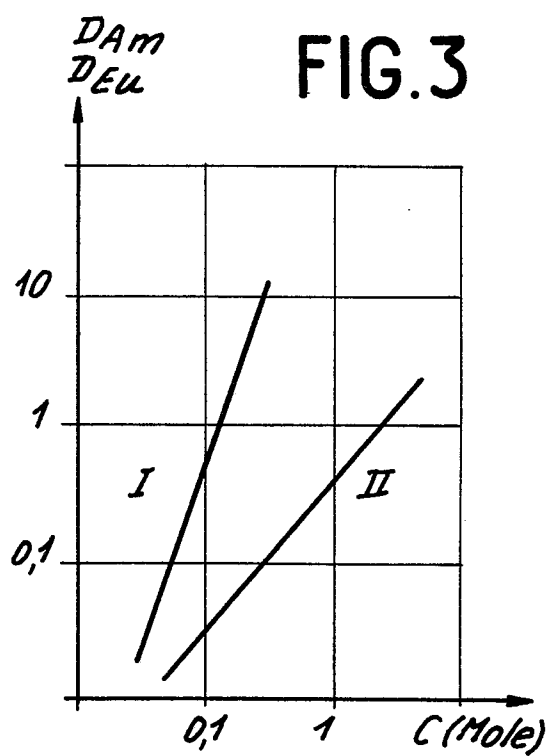
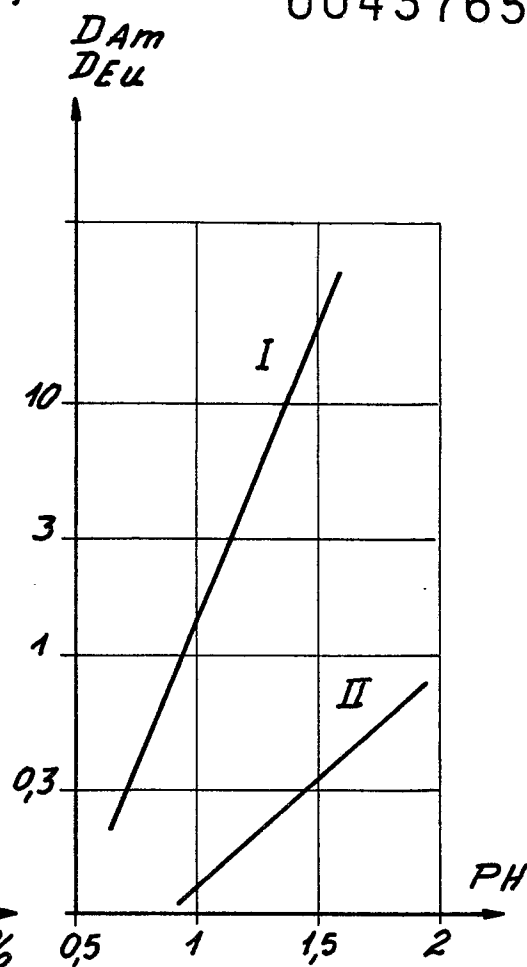
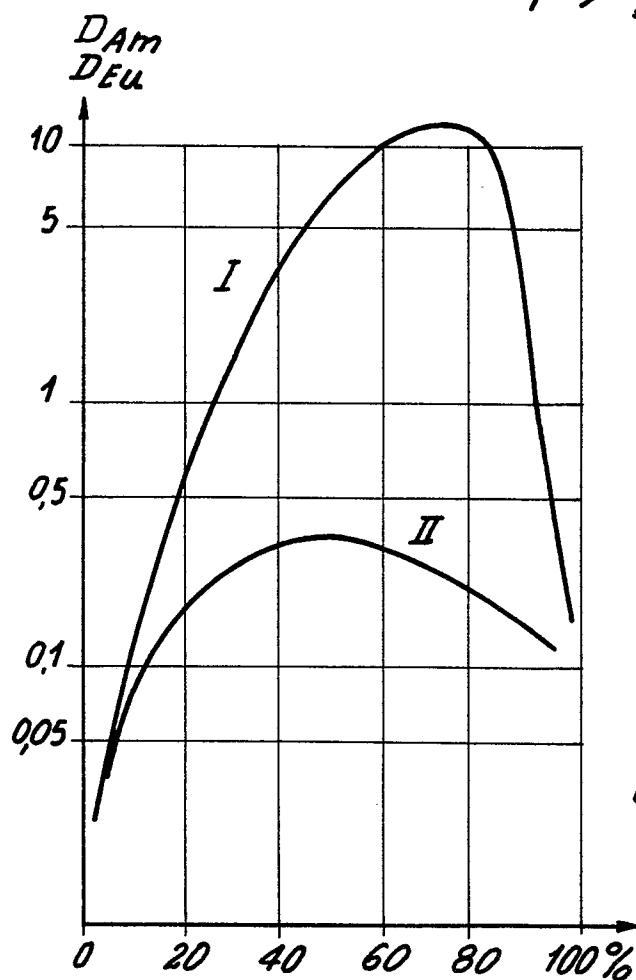
35 dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical alkyl, un radical alcoxyalkyle ou un radical aryle.

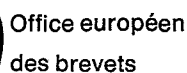
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxyde de phosphine est l'oxyde de trioctylphosphine.

5 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxyde de phosphine est l'oxyde de di-n-hexyl-octoxyméthyl-phosphine.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les concentrations desdits extractants dans le solvant organique sont telles que le rapport molaire du composé organophosphoré acide à atome de soufre donneur d'électrons sur le composé organophosphoré neutre à atome d'oxygène donneur d'électrons soit compris entre environ 2/3 et 9/1.







0043765

EP 81 40 1060

OEB Form 1503.1 06.78