

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.06.03.

30 Priorité : 20.06.02 JP 02180390.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.01.04 Bulletin 04/02.

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) : INSTITUTE OF RESEARCH AND INNOVATION — JP et JAPAN NUCLEAR CYCLE DEVELOPMENT INSTITUTE — JP.

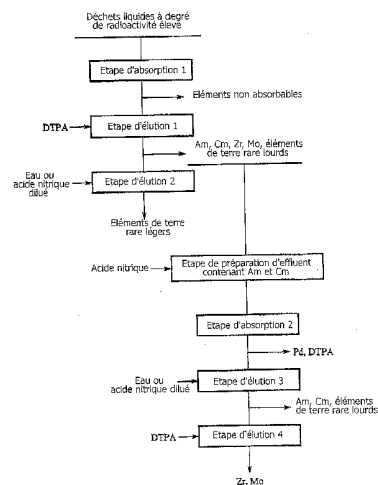
72 Inventeur(s) : KURAOKA ETSUSHU, ZHANG ANYUN, KUMAGAI MIKIO, WATANABÉ MESAYUKI et NAKAMURA HIROFUMI.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 PROCÉDE DE SEPARATION ET DE RECUPERATION D'ELEMENTS A PARTIR DE DECHETS RADIOACTIFS LIQUIDES.

57 La présente invention est relative à un procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides, caractérisé en ce qu'il comprend: une première étape d'absorption consistant à mettre en contact un déchet liquide à degré de radioactivité élevé contenant des éléments cibles à séparer comprenant de l'américium, du curium, du zirconium, du molybdène, du palladium et des éléments de terre rare, avec un absorbant solide contenant des composés organophosphorés, de sorte que les éléments cibles séparés sont absorbés dans l'absorbant solide; une première étape d'élution consistant à mettre en contact l'absorbant solide avec une solution acide contenant de l'acide diéthylènetriaminepentacétique, de sorte que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare lourds sont élués de l'absorbant solide; et une deuxième étape d'élution consistant à mettre en contact l'absorbant solide ayant subi la première étape d'élution, avec de l'eau ou de l'acide nitrique dilué, de sorte que les éléments de terre rare légers sont élués à partir de l'absorbant solide.



La présente invention est relative à un procédé de séparation et de récupération de l'américium (Am), du curium (Cm), du zirconium (Zr), du molybdène (Mo), du palladium (Pd) et des éléments de terre rare à partir de déchets radioactifs liquides.

En général, des éléments tels que l'américium (Am), le curium (Cm), le zirconium (Zr), le molybdène (Mo), le palladium (Pd) et des éléments de terre rare, sont inclus dans les déchets liquides dérivés des déchets à degré de radioactivité élevé qui sont par exemple produits par retraitement de combustible nucléaire usé et par des étapes de production et de dissolution de substance nucléaire dans des centrales nucléaires.

Les déchets à degré de radioactivité élevé produits dans les centrales nucléaires sont définis comme étant des déchets radioactifs contenant principalement les produits de fission nucléaire et des éléments transuraniens tels que des éléments radioactifs ayant un numéro atomique supérieur à 92. Le produit de fission nucléaire et les éléments transuraniens sont formés lorsque l'on récupère l'uranium (U) ou le plutonium (Pu) de valeur à partir du combustible nucléaire usé et retraité issu de centrales nucléaires. Les déchets à degré élevé de radioactivité sont produits dans un état liquide à

partir d'un tel retraitement. Dans un procédé de  
retraitement de combustible nucléaire usé qui est  
dénommé procédé Pulex, actuellement effectué à  
l'échelle industrielle, on emploie un procédé  
5 d'extraction par solvant afin de récupérer l'uranium  
et le plutonium qui sont extraits et séparés. Le  
procédé comprend un première étape de dissolution du  
combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique et  
une étape ultérieure d'extraction de l'uranium et du  
10 plutonium en utilisant du phosphate de tributyle  
(dénommé TBP ci-dessous) comme agent d'extraction.  
Les divers types de produits de fission nucléaire et  
les éléments transuraniens contenus dans une solution  
de combustible nucléaire sont présents dans le résidu  
15 du procédé d'extraction, et ce résidu est produit  
sous forme d'un déchet à degré de radioactivité  
élevé. Dans une étape de dissolution du combustible  
nucléaire usé, ou une étape de traitement d'un résidu  
de la solution de combustible nucléaire, le déchet à  
20 degré de radioactivité élevé décrit ci-dessus, est  
également produit. En outre, dans certaines  
institutions d'Outre-Mer, le déchet à degré de  
radioactivité élevé décrit ci-dessus est également  
produit lorsque l'on prépare ou que l'on dissout une  
25 substance nucléaire telle que l'uranium ou le  
plutonium.

En outre, en ce qui concerne le déchet à degré  
de radioactivité élevé décrit ci-dessus, on suit un  
plan de rejet. Le plan comprend une étape de  
30 récupération du déchet radioactif liquide en  
utilisant de l'acide nitrique, une étape de  
concentration du déchet liquide par vaporisation, une  
étape de transformation du déchet liquide en un corps  
vitreux solidifié, et une étape finale de stockage du  
35 corps vitreux solidifié dans une strate profonde.

Le déchet liquide à degré de radioactivité élevé comprend environ 40 nucléides en plus d'une faible quantité d'uranium et de plutonium qui ne peut pas être totalement récupérée en utilisant le  
5 retraitement décrit ci-dessus. Les nucléides comprennent des métaux alcalins tels que le césium (Cs), des métaux alcalino-terreux tels que le strontium (Sr), le baryum (Ba), des éléments de terre rare tels que le néodyme (Nd), le cérium (Ce), le  
10 prométhium (Pm), l'yttrium (Y), des éléments mineurs de type actinide tels que le neptunium (Np), l'américium (Am), le curium (Cm), des métaux du groupe du platine tels que le palladium (Pd), le rhodium (Rh), le ruthénium (Ru), le zirconium (Zr),  
15 le molybdène (Mo), le niobium (Nb) et le technétium (Tc). Il est très important de séparer divers éléments contenus dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, en certains groupes d'éléments en fonction des degrés de radioactivité,  
20 de la durée de vie et des propriétés exothermiques des éléments afin d'élaborer un procédé rationnel de traitement de ces substances selon les paramètres suivants. Ces paramètres comprennent par exemple la rentabilité, et les améliorations d'efficacité du  
25 rejet des déchets, de la diminution des charges sur l'environnement et de l'utilisation efficace des ressources.

En particulier, il y a un besoin urgent d'élaborer une technologie pour la séparation et la  
30 récupération à partir des déchets liquides à degré de radioactivité élevé, des éléments mineurs de type actinide tels que l'américium et le curium qui sont des espèces nucléaires à longue durée de vie ayant une demi-vie de plus de 10 000 ans. Il est utile que  
35 la technologie élaborée contribue à réduire la charge

radioactive durable sur l'environnement, et à améliorer la rentabilité de même que les améliorations d'efficacité du rejet des déchets radioactifs dans la strate profonde.

5 Dans certains pays du monde, l'élaboration de la technologie dite de séparation-transformation s'est vigoureusement poursuivie ces dernières années. Cette technologie comprend une étape de séparation et de récupération des actinides mineurs tels que  
10 l'américium, le curium ou analogue à partir des déchets liquides à degré de radioactivité élevé, et une étape de transformation des actinides mineurs en espèces nucléaires stables ou à courte durée de vie, dans un réacteur ou un accélérateur nucléaire.

15 Toutefois, dans les conditions actuelles, on n'a pas encore élaboré de procédé de séparation et de récupération efficaces des actinides mineurs tels que l'américium, le curium ou analogue à partir des déchets liquides à degré de radioactivité élevé. En  
20 particulier, puisque l'américium ou le curium et les éléments de terre rare dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, se révèlent analogues en ce qui concerne la structure atomique et les propriétés chimiques, il est difficile d'en séparer  
25 un de l'autre. Jusqu'à maintenant, on a vigoureusement effectué des recherches et des mises au point de divers procédés de séparation comprenant le procédé d'extraction par solvant en utilisant l'agent d'extraction, afin de séparer et de récupérer  
30 l'américium et le curium des déchets liquides à degré de radioactivité élevé. Toutefois, on n'a pas encore élaboré de procédé de séparation et de récupération assurant la rentabilité et à l'efficacité, et dans les conditions actuelles, il n'est pas encore  
35 réellement employé à une échelle industrielle.

Un procédé d'extraction par solvant caractéristique est le procédé TRUEX bien connu. Le procédé TRUEX comprend une étape de dissolution d'un solvant mixte à base d'oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine (dénommé CMPO ci-dessous) et de TBP dans un solvant hydrocarboné de base tel que le dodécane ou analogue, afin de préparer un solvant organique, et une étape de mise en contact des déchets liquides à degré de radioactivité élevé avec le solvant organique (dénommé ci-dessous solvant mixte CMPO-TBP ou phase organique) afin d'extraire et de séparer l'américium et le curium à partir des déchets liquides. En d'autres termes, selon le procédé TRUEX, on extrait dans le solvant mixte CMPO-TBP les actinides trivalents tels que l'américium et le curium dans le solvant mixte CMPO-TBP. Par ailleurs, la grande majorité des éléments de métal dans les déchets liquides à degré élevé de radioactivité, n'est pas extraite dans le solvant mixte CMPO-TBP, et reste dans une phase aqueuse. L'aptitude à l'extraction des éléments de terre rare trivalents dans le solvant mixte CMPO-TBP est toutefois analogue à celle des actinides trivalents. Puisque les éléments de terre rare sont en conséquence extraits ensemble avec l'américium et le curium, il est impossible de séparer les actinides trivalents des éléments de terre rare.

Afin de séparer les actinides trivalents des éléments de terre rare dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, on a proposé ces dernières années un nouveau procédé d'extraction par solvant (voir le document JP-A-80194/9). Le nouveau procédé utilise le solvant mixte CMPO-TBP en association avec un complexe dérivé d'acide amino-

polyacétique tel que l'acide diéthylènetriamine-pentacétique (dénommé DTPA ci-dessous). Avec ce procédé, les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, sont initialement mélangés avec le solvant mixte CMPO-TBP, et tant les actinides trivalents que les éléments de terre rare dans les déchets liquides, sont extraits dans le solvant mixte CMPO-TBP. On ajoute ensuite des agents de relargage tels que le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) dans la phase organique afin de nettoyer et d'éliminer l'acide nitrique de la phase organique. On ajoute ensuite une solution qui contient les actinides trivalents, du DTPA ayant une aptitude accrue à la formation d'un complexe et l'agent de relargage, dans la phase organique afin de réextraire les actinides trivalents à partir de la phase organique dans la phase aqueuse. De cette façon, puisque les éléments de terre rare restent dans la phase organique, les actinides trivalents sont séparés des éléments de terre rare. Selon ce procédé, il est possible de séparer les actinides trivalents et les éléments de terre rare des déchets liquides à degré de radioactivité élevé, et de séparer soigneusement les actinides trivalents de la grande majorité des éléments de terre rare (éléments de terre rare légers en tant que principaux éléments).

Cela dit, étant donné que l'agent de relargage employé dans l'étape de séparation des actinides trivalents à partir des éléments de terre rare contient plusieurs moles par litre de nitrate de sodium, le procédé présente un problème de production d'un déchet radioactif contenant une concentration élevée en sels difficiles à rejeter. Puisque l'on dissout une concentration élevée de TBP de plus d'une mole par litre dans un diluant organique tel que le

dodécane, en plus du CMPO en tant que solvant organique, le procédé pose le problème consistant en ce qu'il produit une importante quantité du déchet organique liquide qui présente des difficultés de traitement dans des étapes ultérieures. En outre, avec le procédé d'utilisation du solvant mixte CMPO-TBP, le zirconium, le molybdène et le palladium contenus dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, sont extraits ensemble avec les actinides trivalents et les éléments de terre rare dans le solvant organique. Il est en conséquence impossible de séparer le zirconium, le molybdène et le palladium des actinides trivalents et des éléments de terre rare.

En outre, un procédé caractéristique de séparation de l'américium et du curium à partir des éléments de terre rare comprend un procédé de séparation par chromatographie d'extraction au lieu du procédé d'extraction par solvant décrit ci-dessus. La chromatographie d'extraction est effectuée entre une phase solide consistant en un support poreux imprégné du CMPO et du TBP, et d'une phase aqueuse comprenant un agent complexant dérivé d'acide organique tel que le DTPA (voir le document JP-A-113689/9). Avec ce procédé de séparation, une matière cible à rejeter consiste en une solution mixte de produit contenant de l'américium, du curium et les éléments de terre rare qui sont séparés des autres éléments dans les déchets liquides à degré élevé de radioactivité selon le procédé TRUEX bien connu. On fait passer la solution mixte de produit à travers la phase solide sous la forme d'une colonne, de sorte que l'américium, le curium et les éléments de terre rare sont absorbés dans la phase solide. Ce procédé sépare l'américium et le curium des éléments

de terre rare à l'aide de variations de la vitesse de déplacement de chaque ion d'élément individuel dans la colonne lorsque la solution traverse la phase solide. Avec ce procédé, lorsque la solution d'agent complexant tel que le DTPA, traverse la phase solide, l'américium, le curium et une faible quantité des éléments de terre rare (principalement des éléments de terre rare lourds) sont éliminés de la colonne dans une étape préliminaire. Par ailleurs, une importante quantité des éléments de terre rare (principalement des éléments de terre rare légers) est éliminée de la colonne dans une étape ultérieure, et il est possible de séparer les premiers des derniers.

La séparation des actinides trivalents des éléments de terre rare selon le procédé ci-dessus, est basée sur la différence d'aptitude à la complexation entre l'américium, le curium et les éléments de terre rare, et l'agent complexant tel que le DTPA. Il est conséquence possible d'effectuer une séparation nette des actinides trivalents à partir de la quantité importante des éléments de terre rare (principalement des éléments de terre rare légers). Toutefois, si le procédé ci-dessus est directement appliqué à la séparation de l'américium et du curium à partir des éléments de terre rare dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, les produits de fission absorbables qui comprennent le zirconium, le molybdène ou le palladium, sont également absorbé dans l'absorbant de type CMPO. En outre, les produits de fission sont séparés ensemble avec l'américium et le curium à partir de l'absorbant grâce au DTPA. Il est en conséquence impossible de séparer l'américium et le curium des éléments absorbables. Afin d'appliquer le procédé ci-dessus à la séparation de

l'américium et du curium à partir des éléments de terre rare, il est nécessaire d'effectuer une opération préalable de séparation et de récupération de l'américium, du curium et des éléments de terre rare à partir des déchets liquides à degré de radioactivité élevé. Si une telle opération préalable d'extraction par solvant est effectuée, la rentabilité et les améliorations de l'efficacité du procédé de séparation-récupération globale, subissent une dégradation marquée dans la mesure où l'on doit ajouter des moyens de séparation supplémentaires à ceux existants, et où le volume de la solution traitée de même que les diversités et la quantité de réactif de séparation dans le nouveau procédé, sont nettement accrues. Le nouveau procédé résulte en outre en un accroissement marqué du volume des déchets liquides radioactifs difficiles à rejeter dans une étape ultérieure.

Un autre procédé proposé comprend une étape d'absorption des éléments transuraniens tels que l'américium et le curium à partir des déchets liquides radioactifs dans un absorbant, et une étape de séparation des éléments à partir de l'absorbant en utilisant de l'acide nitrique dilué afin de les récupérer (voir les documents JP-A2-97155/7 et JP-A2-97156/7). Dans ce cas, l'absorbant est préparé en imprégnant un corps particulaire résineux de support tel que l'Amber-Light XAD-4 avec le CMPO, du N,N-diéthylcarbamoyleméthylphosphonate de dihexyle (dénommé CMP ci-dessous) ou un mélange de ces substances avec le TBP. Selon ce procédé, il est possible de séparer les éléments absorbables tels que l'américium et le curium, des éléments non absorbables tels que le strontium ou le fer dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé. Avec

ce procédé, puisque les éléments de terre rare ont à peu près la même aptitude à l'absorption que l'américium ou le curium par le CPM ou le CMPO, et qu'ils ont en outre à peu près la même aptitude à la  
5 séparation que l'américium ou le curium lorsque l'on emploie de l'acide nitrique dilué, il est en conséquence impossible de séparer les éléments de terre rare de l'américium ou du curium. Il est en outre également impossible de séparer et de récupérer  
10 les éléments absorbables tels que le zirconium, le molybdène ou le palladium qui sont absorbés dans le CMP ou le CMPO.

En outre, les oxydes de zirconium ou de molybdène ont respectivement un point de fusion  
15 élevé. Lorsque le corps vitreux solidifié est produit à partir des déchets liquides à degré de radioactivité élevé, il est nécessaire d'accroître la température de chauffage en fonction du point de fusion des oxydes ci-dessus. En outre, puisque les  
20 oxydes de zirconium ou de molybdène réduisent la résistance mécanique du corps vitreux solidifié, la teneur en les déchets dans le verre doit être limitée. Cela provoque en conséquence un accroissement du volume du corps vitreux solidifié  
25 dans son ensemble.

Par ailleurs, le zirconium et le molybdène contenus dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, sont des espèces nucléaires  
30 presque stables ayant de faibles degrés de radioactivité. Si le zirconium et le molybdène sont séparés des déchets liquides à degré de radioactivité élevé, le produit séparé peut être rejeté de façon acceptable sous forme de déchets liquides à faible degré de radioactivité. Toutefois, puisque le  
35 zirconium et le molybdène contenus dans les déchets

liquides à degré de radioactivité élevé ont des configurations chimiques complexes ou un comportement complexe, on n'a pas élaboré à l'heure actuelle de procédés de séparation et d'élimination efficaces.

5           En outre, le palladium contenu dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, se déposent sous forme métallique à haute température en fournissant de la chaleur. Le palladium déposé manifeste une tendance évidente à prévenir la  
10           préparation d'un corps solidifié homogène.

          Par ailleurs, le palladium contenu dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, est intéressant dans la mesure où il consiste en une ressource potentielle ayant des degrés de  
15           radioactivité extrêmement élevés et une importante valeur lorsqu'il est employé dans des matériaux pour électrode tels que dans des piles à combustible, et dans une catalyse chimique. Afin de séparer et de récupérer le palladium, on effectue en permanence des  
20           recherches et une mise au point de procédés de réduction électrolytique, de procédés d'extraction par solvant ou de procédés d'échange d'ions. Toutefois, on n'a pas encore élaboré de procédés de séparation et d'élimination qui soient appropriés  
25           pour la rentabilité et l'efficacité.

          Ainsi que cela est décrit ci-dessus, avec le procédés usuels de séparation et de récupération de l'américium et du curium à partir des déchets  
30           liquides à degré de radioactivité élevé provenant du retraitement d'un combustible nucléaire usé et d'étapes de production et de dissolution de substance nucléaire dans des centrales nucléaires, les éléments spécifiques ne peuvent pas être séparés de façon économique les uns des autres de manière efficace. En  
35           conséquence, il existe un problème, consistant en ce

que les procédés usuels empêchent la mise au point de technologies de séparation-transformation.

5 En outre, avec les procédés usuels, si du zirconium, du molybdène et du palladium sont contenus dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, il est possible que ces éléments empêcheront l'opération de préparation des corps vitreux solidifiés, et résulteront en outre en des accroissements de la quantité employée de la matière vitrifiable. Cet aspect constitue l'un des principaux facteurs empêchant les améliorations de rentabilité et d'efficacité du traitement des déchets liquides à degré élevé de radioactivité.

10 Avec les procédés classiques, le palladium ne peut pas être séparé ni récupéré à partir des déchets liquides à degré élevé de radioactivité. Le procédé classique présente un autre problème consistant en ce que la ressource de palladium de valeur n'est pas efficacement employée.

20 Le but de la présente invention est de fournir un procédé de séparation et de récupération des éléments tels que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare à partir de déchets liquides à degré de radioactivité élevé, issus d'opérations de retraitement de combustible nucléaire usé, ainsi que de production et de dissolution de substance nucléaire dans des centrales nucléaires.

25 30 En conséquence, un des objets de la présente invention est un procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets liquides radioactifs, comprenant :

35 une première étape d'absorption consistant à mettre en contact un déchet liquide à degré de

radioactivité élevé contenant des éléments cibles à séparer, lesdits éléments cibles comprenant de l'américium, du curium, du zirconium, du molybdène, du palladium et des éléments de terres rares, avec un  
5 absorbant solide contenant des composés organophosphorés, de sorte que les éléments cibles séparés sont absorbés dans l'absorbant solide ;

une première étape d'élution consistant à mettre en contact l'absorbant solide avec une solution acide  
10 contenant de l'acide diéthylènetriaminepentacétique, de sorte que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare sont élués de l'absorbant solide ; et

une deuxième étape d'élution consistant à mettre  
15 en contact l'absorbant solide issu de la première étape d'élution, avec de l'eau ou de l'acide nitrique dilué, de sorte que les éléments de terre rare légers sont élués de l'absorbant solide.

De cette façon, dans la première étape  
20 d'absorption, l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare peuvent être absorbés dans l'absorbant solide. Dans la première étape d'élution, l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et  
25 les éléments terres rares lourds peuvent être élués efficacement à partir de l'absorbant solide. Dans la deuxième étape d'élution, les éléments de terre rare légers peuvent être séparés et récupérés efficacement à partir des autres éléments.

30 L'agencement d'étapes ci-dessus peut comprendre en outre :

une étape de préparation d'une solution séparée, consistant à ajuster la concentration en acide d'une solution séparée à 1 mole par litre jusqu'à 6 moles  
35 par litre, la solution séparée contenant l'américium

et le curium obtenue dans la première étape d'élution ;

5 une deuxième étape d'absorption, consistant à mettre en contact la solution séparée dont la concentration en acide a été ajustée dans l'étape de  
préparation de solution séparée, avec un absorbant solide contenant des composés organophosphorés, de sorte que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare  
10 lourds, sont absorbés dans l'absorbant solide ; et

une troisième étape d'élution, consistant à mettre en contact l'absorbant solide obtenu dans la deuxième étape d'absorption avec de l'eau ou de l'acide nitrique dilué, de sorte que l'américium, le  
15 curium et les éléments de terre rare lourds sont élués de l'absorbant solide. De cette façon, il est possible de séparer le palladium des autres éléments dans la solution séparée. Puisque le zirconium et le molybdène sont maintenus sur l'absorbant solide, il  
20 est possible de séparer ces éléments de l'américium, du curium et des éléments de terre rare lourds de manière efficace.

L'agencement d'étapes précitées peut aussi comprendre en outre :

25 une quatrième étape d'élution consistant à mettre en contact l'absorbant solide avec une solution acide contenant de l'acide diéthylène-triaminepentacétique, de sorte que le zirconium et le molybdène sont élués de l'absorbant solide. De cette  
30 façon, il est possible de séparer et de récupérer efficacement le zirconium et le molybdène à partir de l'absorbant solide.

Dans les agencements d'étapes précités, l'absorbant solide contenant des composés organo-  
35 phosphoré peut être un absorbant solide comprenant :

un support complexe contenant des particules de silice poreuse de support liées à des polymères organiques macromoléculaires, et au moins un composé choisi parmi l'oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutyl-carbamoylméthylphosphine ou le N,N-diéthylcarbamoylméthylphosphonate de dihexyle, en général supporté sur le support complexe. De cette façon, puisque les éléments cibles à séparer des déchets liquides à degré de radioactivité élevé, sont absorbés sélectivement dans l'absorbant solide, il est possible d'améliorer la rentabilité et les améliorations d'efficacité de rejet des déchets radioactifs liquides.

Selon la présente invention, on peut utiliser le CMPO ou le CMP comme absorbant solide, sans avoir à diluer le CMPO ou le CMP avec un diluant à base d'hydrocarbures, tel que le dodécane, et sans avoir à utiliser un solvant organique tel que le TBP. Il est en conséquence possible de réduire la quantité des déchets radioactifs liquides, susceptibles de présenter des difficultés de traitement dans des étapes ultérieures.

Selon la présente invention, dans l'étape de traitement, on n'emploie pas de sels contenant des sels de métal ou d'ammonium. Il est en conséquence possible d'empêcher la production de déchets radioactifs liquides à concentration élevée en sels.

La présente invention va maintenant être décrite en se référant aux dessins annexés ci-dessous.

La figure 1 est un schéma de principe général d'un procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets liquides à degré de radioactivité élevé.

La figure 2 est un graphique représentant des courbes de franchissement pour l'absorption du néodyme absorbé dans un absorbant à base de CMPO de type lié à un support complexe de silice et de polymère, et un absorbant à base de CMPO de type lié à un support de polymère, dans des solutions.

La figure 3 est un graphique illustrant des résultats d'essai de séparation sur colonne effectué en utilisant une solution imitant les déchets liquides à degré de radioactivité élevé dans l'exemple 1 selon la présente invention.

La figure 4 est un graphique illustrant des résultats d'essai de séparation sur colonne effectué en utilisant une solution imitant une solution séparée contenant de l'américium et du curium dans l'exemple 1 selon la présente invention.

#### Mode de réalisation 1

On va exploiter plus en détail chaque étape d'un procédé préféré de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets liquides à degré de radioactivité élevé selon la présente invention. La figure 1 est un schéma de principe décrivant de manière générale un procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets liquides à degré de radioactivité élevé.

##### 1. Etape d'absorption (première étape d'absorption)

Les déchets liquides à degré de radioactivité élevé qui sont produits par des étapes de retraitement de combustible nucléaire usé de même que de production et de dissolution de substance nucléaire dans des centrales nucléaires, sont des solutions d'acide nitrique contenant environ 1 mole par litre à 6 moles par litre d'acide nitrique dans la plupart des cas. Il est possible d'utiliser

seulement les solutions d'acide nitrique comme solution à traiter, et d'utiliser les solutions d'acide nitrique soumises à une opération de concentration telle qu'une vaporisation, dans  
5 certains cas.

En outre, les déchets liquides à degré de radioactivité élevé peuvent être dans certains cas, des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acide fluorhydrique (théorique), au  
10 lieu des solutions d'acide nitrique. Le procédé ci-dessus de la présente invention n'est pas spécifique des déchets liquides à base d'acide nitrique, et il peut être appliqué de manière analogue à des déchets liquides à base d'acide chlorhydrique, d'acide  
15 sulfurique ou d'acide fluorhydrique. Dans ce cas, l'opération d'élution d'éléments peut être effectuée comme dans les déchets liquides à base d'acide nitrique, à l'exception du fait que l'on emploie de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou de  
20 l'acide fluorhydrique comme solutions à séparer, solutions d'ajustement ou solutions de nettoyage, au lieu d'acide nitrique. A des fins de commodité, on va expliquer ci-dessous un cas de déchets liquides à base d'acide nitrique (également qualifiés ci-dessous  
25 de liquide à traiter).

Selon la présente invention, le liquide à traiter est mis en contact avec l'absorbant de sorte que les éléments absorbables tels que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et  
30 les éléments de terre rare qui sont contenus dans le liquide à traiter, sont absorbés dans l'absorbant. De cette façon, il est possible de séparer les éléments absorbables des éléments non absorbables tels que le césium, le strontium, le rhodium ou le ruthénium  
35 contenus dans le liquide à traiter.

On peut employer, de préférence, une opération d'absorption bien connue de type sur colonne ou de type discontinu. En d'autres termes, avec l'opération de type sur colonne, on fait passer le liquide à  
5 traiter à travers la colonne remplie de l'absorbant, de sorte que les éléments absorbables contenus dans le liquide à traiter sont absorbés dans l'absorbant. Dans l'opération de type discontinu, le liquide à  
10 traiter et l'absorbant contenus dans un récipient sont agités ou secoués de sorte que les éléments absorbables contenus dans le liquide à traiter sont absorbés dans l'absorbant. En outre, après que les  
éléments absorbables aient été absorbés dans l'absorbant, on effectue une opération de nettoyage  
15 en employant une solution d'acide nitrique ayant à peu près la même concentration que le liquide à traiter afin de nettoyer les interstices formés dans l'absorbant. De cette façon, il est possible  
d'éliminer la totalité des éléments non absorbables  
20 de l'absorbant.

L'absorbant à base de CMPO, l'absorbant à base de CMP ou une association de ceux-ci peut être employé comme absorbant. Ces substances ont de  
relativement bonnes propriétés d'absorption de  
25 l'américium, du curium, du zirconium, du molybdène, du palladium et des éléments de terre rare par comparaison à d'autres absorbants. En outre, on peut employer un absorbant solide préparé en mélangeant le  
CMPO ou le CMP avec un agent d'extraction auxiliaire  
30 tel que le TBP. Les particules résineuses contenant du CMPO ou du CMP bien connues, (CMPO ou CMP lié chimiquement à une matrice de haut polymère organique), ou des perles de haut polymère organique  
dont les pores sont imprégnés de CMPO ou de CMP, sont  
35 connues comme absorbant.

Par ailleurs, la vitesse d'absorption d'ions d'un liquide par l'absorbant solide, et la vitesse de séparation des ions de l'absorbant solide vers le liquide, sont toutes les deux déterminées par la vitesse de diffusion des ions dans l'absorbant solide. L'absorbant de type à résine contenant du CMPO ou du CMP ou l'absorbant solide à base de perles de haut polymère organique dont les pores sont imprégnés avec du CMPO ou du CMP, bien connu, est lent à absorber les ions d'élément du liquide à traiter, et à libérer les ions d'élément de l'absorbant solide. Les absorbants solides ont une efficacité de séparation médiocre. Si la taille de chaque particule d'absorbant est réduite, il est possible d'améliorer les vitesses tant d'absorption que de séparation. Au contraire, puisque le polymère a un pouvoir gonflant en phase aqueuse, il y a une perte de pression marquée lorsque la séparation de type en colonne est effectuée, et que l'on fait passer le liquide à traiter à travers la colonne. L'accroissement de la chute de pression réduit le degré de sûreté pour la séparation de type sur colonne. En particulier, une opération sûre en cours de séparation est le problème le plus important lorsque les déchets liquides radioactifs sont traités.

Les présents inventeurs ont prêté un soin important à la résolution du problème de l'élaboration d'un nouvel absorbant comprenant un support complexe contenant des particules poreuses de silice de support liées à des hauts polymères organiques, et imprégné avec au moins un composé choisi parmi le CMPO et le CMP. L'absorbant est préparé par imprégnation d'un support complexe silice/polymère avec du CMPO ou du CMP. Le support

complexe silice/polymère obtenu par polymérisation de hauts polymères poreux tels qu'un dérivé de styrène et de divinylbenzène ou un dérivé acrylique, dans les pores de particules sphériques de silice poreuse ayant de petits diamètres de plusieurs dizaines de microns à plusieurs centaines de microns. Avec l'absorbant de type support complexe silice/polymère, puisque la matière de type polymère est liée dans les pores de silice, le gonflement des polymères dans la phase aqueuse est efficacement limité, ce qui réduit la chute de pression produite en la faisant passer à travers la colonne par comparaison aux absorbants à base de CMPO ou de CMP bien connus. En outre, puisque la partie de type polymère contenant le CMPO ou le CMP dispersée est liée dans les particules de silice comportant de petits pores, la partie de type polymère a des vitesses d'absorption et de séparation nettement plus élevées que l'absorbant à base de CMPO ou de CMP bien connu.

Des exemples de résultats d'essai montrant des variations de vitesse d'absorption de chaque absorbant individuel, vont être illustrés sur la figure 2. La figure 2 est un graphique illustrant des courbes de franchissement pour l'absorption du néodyme absorbé dans un absorbant à base de CMPO de type lié à un support complexe silice/polymère et un absorbant à base de CMPO de type lié à un support de polymère, dans des solutions. L'absorbant de type lié à un support complexe silice/polymère, est préparé selon les étapes suivantes. L'intérieur des particules de silice poreuses ayant chacune un diamètre de 50 micromètres et une taille de pore de 0,6 micromètre est ainsi polymérisé avec du styrène et du divinylbenzène pour produire un support complexe silice/polymère. Le support complexe silice/

polymère est ensuite imprégné avec une solution obtenue en dissolvant l'agent d'extraction CMPO disponible dans le commerce (Hokko Chemical) dans un solvant de type dichlorométhane. Le solvant est vaporisé pour obtenir l'absorbant de type lié à un support complexe silice/polymère. L'absorbant de type lié à un support de polymère est préparé de la même façon que ci-dessus à l'exception du fait que l'on emploie les particules de support Amber-Light XAD-4 disponibles dans le commerce (l'un des supports de polymère les plus représentatifs) ayant chacune un diamètre d'environ 450 micromètres. Chacun des absorbants comporte 0,5 g de CMPO par gramme du support. La figure 2 montre, lorsque l'on fait passer 10 millimoles par litre de la solution d'acide nitrique contenant 0,3 mole par litre de néodyme (III) à travers la colonne garnie d'absorbants à base de CMPO respectifs, des courbes (courbe de franchissement d'absorption) représentant le rapport de la concentration en néodyme dans l'effluent de la colonne à la concentration initiale en néodyme. Ainsi que cela est illustré par la figure 2, dans un cas où l'on emploie l'adsorbant de type lié à un support de polymère, le néodyme commence à être évacué de la colonne lorsque l'on a introduit environ 12 ml du liquide à traiter dans la colonne, et la courbe de franchissement montre la faible élévation. Contrairement à l'absorbant ci-dessus, dans un cas où l'absorbant de type lié à un support complexe silice/polymère est employé, le néodyme commence à être évacué de la colonne lorsque l'on a introduit environ 27 ml du liquide à traiter dans la colonne, et la courbe de franchissement révèle un net accroissement. En d'autres termes, la vitesse d'absorption manifestée par l'absorbant de type lié à

un support complexe silice/polymère, est nettement améliorée par comparaison à la vitesse d'absorption généralement manifestée dans l'absorbant de type lié à un support de polymère.

5           En outre, la quantité de CMPO ou de CMP dans l'absorbant n'est pas limitée à la valeur ci-dessus, et on préfère employer d'environ 0,1 g à 1 g de CMPO ou de CMP par gramme de support. Les présents inventeurs ont trouvé que plus la quantité de CMPO ou  
10 de CMP est élevée dans l'absorbant, plus la quantité d'éléments absorbés tels que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare est élevée, et plus la vitesse d'absorption et de séparation (également qualifiée  
15 ci-dessous de désorption) est faible. Les présents inventeurs ont en outre trouvé que l'absorbant à base de CMP a une plus faible force d'absorption des éléments décrits ci-dessus que l'absorbant à base de CMPO, et que les absorbants à base de CMP et de CMPO  
20 ont des propriétés analogues pour la séparation et l'élimination d'éléments spécifiques. La température d'absorption n'est également pas limitée à une valeur spécifique, et on préfère employer une plage allant de la température à 80 °C, qui est industriellement  
25 réalisable et facilement maintenue. En outre, grâce à l'élévation de la température, il est possible d'améliorer la vitesse d'absorption et de séparation dans une certaine mesure.

## 2. Etape d'élution 1 (première étape d'élution)

30           Les présents inventeurs ont soigneusement étudié divers agents et conditions au cours de la séparation afin de séparer sélectivement l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et une partie des éléments de terre rare (en tant que  
35 principaux éléments contenus : l'yttrium (Y) de

numéro atomique 39 et les éléments des numéros atomiques 63 à 71 qualifiés ci-dessous d'éléments de terre rare lourds) du reste des éléments de terre rare (principalement les éléments des numéros atomiques 57 à 62 qualifiés ci-dessous d'éléments de terre rare légers). Par suite de cette étude, les présents inventeurs ont trouvé un procédé efficace. Le procédé comprend une étape de séparation de l'américium, du curium, du zirconium, du molybdène, du palladium et des éléments de terre rare lourds à partir des autres éléments en utilisant la solution d'acide nitrique contenant du DTPA, et une étape ultérieure de séparation des éléments de terre rare légers en utilisant de l'eau pure ou de l'acide nitrique dilué.

Le DTPA est un agent complexant ayant l'aptitude à se dissoudre dans les solutions acides, une forte aptitude à former un complexe avec l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare lourds, et une relativement faible aptitude à former un complexe avec les éléments de terre rare légers. Lorsque la solution contenant du DTPA est en conséquence employée comme agent d'élution, il est possible d'éluer sélectivement l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare lourds sous forme d'un complexe de DTPA soluble dans l'eau, à partir de l'absorbant, afin de déplacer les éléments vers la phase aqueuse. Bien entendu, la concentration et la quantité de la solution de DTPA employée comme agent d'élution, dépendent de la quantité d'américium, de curium, de zirconium, de molybdène, de palladium ou des éléments de terre rare lourds absorbés dans l'absorbant, et elles sont déterminées par la stœchiométrie de la

réaction de formation de complexe. L'élution  
suffisante est habituellement effectuée en utilisant  
l'équivalent de DTPA à raison d'une fois à environ 10  
fois l'équivalent chimique de ces éléments. Dans ce  
5 cas, on peut supposer que la concentration en  
américium, en curium, en zirconium, en molybdène, en  
palladium ou en les autres éléments de terre rare  
lourds sont au total de 0,01 mole/litre à 0,1 mole/  
litre dans le liquide initial à traiter. Dans ce cas,  
10 lorsque l'on fournit au liquide à traiter, de 0,01  
mole/litre à 0,1 mole/litre de la solution de DTPA  
correspondant à une quantité équivalente de liquide  
de une à plusieurs fois celle du liquide à traiter,  
il est possible d'effectuer une élution efficace.  
15 L'acidité de la solution de DTPA employée comme agent  
d'élution, est dans la plage de pH de 0 à environ 4,  
et de préférence dans la plage de pH de 1 à 3.  
Lorsque le pH est de 0 ou moins et dans la zone de  
forte acidité, l'aptitude à la formation d'un  
20 complexe entre le DTPA et l'américium est affaiblie,  
et on ne peut pas effectuer d'élution efficace. Par  
ailleurs, lorsque le pH est de 4 ou plus, la grande  
majorité des éléments de terre rare légers sont  
séparés ensemble avec le DTPA, et l'aptitude à la  
25 séparation à partir de l'américium est dégradée.

Avec l'opération d'élution, le procédé de type  
sur colonne ou de type discontinu, peut être effectué  
comme dans le cas de l'étape d'absorption 1 décrite  
ci-dessus. Lorsque l'absorbant vient en contact avec  
30 la solution contenant l'agent d'élution, l'américium,  
le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium  
ou les éléments de terre rare lourds sont élués de  
l'absorbant, ce qui déplace les éléments vers une  
phase sous forme de solution. La température dans  
35 l'opération d'élution peut être de préférence dans la

plage allant de la température ambiante à 80 °C, laquelle est industriellement réalisable et facilement maintenue. On peut effectuer une autre étape d'élution décrite ci-dessous comme dans le cas de l'étape d'élution 1.

3. Etape d'élution 2 (deuxième étape d'élution)

Après l'étape d'élution 1, lorsque l'on fournit à la solution, de l'eau pure ou de l'acide nitrique dilué comme agent d'élution, les éléments de terre rare légers restant dans l'absorbant sont élués. Les éléments de terre rare légers sont absorbés dans l'absorbant sous la forme d'un complexe nitrique dans l'étape d'absorption. La fourniture d'eau pure ou d'acide nitrique dilué réduit la concentration en ions nitriques dans l'absorbant jusqu'à un relativement faible taux, et le complexe nitrique est dissocié en déplaçant les éléments vers la phase aqueuse. En outre, plus la concentration en ions nitriques agissant comme agent d'élution dans la solution, est faible, plus la vitesse d'élution est élevée. Toutefois, afin d'éviter la formation d'un précipité par dégradation hydrolytique des éléments de terre rare, il est nécessaire de maintenir la valeur du pH de l'effluent à environ 5 ou moins.

4. Etape de préparation d'effluent contenant de l'américium et du curium

Selon la présente invention, afin de séparer et d'éliminer le zirconium, le molybdène ou le palladium de l'effluent contenant de l'américium, du curium, du zirconium, du molybdène, du palladium ou les éléments de terre rare lourds, on effectue à nouveau l'opération de séparation comprenant des étapes d'absorption et d'élution (l'étape d'absorption 2 et l'étape d'élution 3 suivantes). La concentration en acide nitrique dans l'effluent est ajustée dans la

plage de 1,0 mole/litre à 6 moles/litre avant l'opération de séparation. Puisque l'absorbant a un médiocre pouvoir d'absorption de l'américium, etc. lorsque la concentration de l'acide nitrique est inférieure à 1,0 mole/litre, il est difficile d'absorber efficacement ces éléments. Par ailleurs, puisque l'acide nitrique dans la solution est absorbé lorsque la concentration de l'acide nitrique est supérieure à 6 moles/litre, il est possible d'empêcher l'absorption de l'américium, etc. En outre, l'ajustement de la concentration en acide nitrique est facilement effectuée par addition d'une solution concentrée d'acide nitrique dans la solution.

5. Etape d'absorption 2 (deuxième étape d'absorption)

Lorsque l'effluent produit dans l'ajustement de la concentration d'acide nitrique en tant que liquide à traiter, vient à nouveau en contact avec l'absorbant, l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène ou les éléments de terre rare (les éléments de terre rare lourds en tant que principaux éléments contenus, et une faible quantité des éléments de terre rare légers mélangés dans l'étape d'élution 1), sont absorbés dans l'absorbant. Après fourniture du liquide à traiter, l'absorbant est nettoyé en utilisant une solution d'acide nitrique selon à peu près la même quantité que le liquide à traiter. En outre, le DTPA est contenu dans le liquide à traiter. Puisque le palladium ayant l'extrêmement forte aptitude à former un complexe avec le DTPA, n'est pas absorbé dans l'absorbant et reste ensemble avec le DTPA dans le liquide à traiter et le liquide de nettoyage, le palladium est séparé de l'américium, du curium, du zirconium, du molybdène et des éléments de

terre rare. Avec l'opération d'absorption, on préfère utiliser le procédé bien connu de type sur colonne ou de type discontinu comme dans le cas de l'étape d'absorption 1 décrite ci-dessus.

5 6. Etape d'élution 3 (troisième étape d'élution)

Les présents inventeurs ont soigneusement étudié divers agents et conditions pour la séparation afin de séparer sélectivement l'américium, le curium et les éléments de terre rare qui sont absorbés dans l'absorbant dans les étapes d'absorption, à partir du zirconium et du molybdène. Par suite de cette étude, les présents inventeurs ont trouvé un procédé efficace. Le procédé comprend une étape de séparation de l'américium, du curium et des éléments de terre rare qui sont absorbés dans l'absorbant, des autres éléments en utilisant de l'eau pure ou de l'acide nitrique dilué, et une étape ultérieure d'élution du zirconium et du molybdène en utilisant la solution d'acide nitrique contenant du DTPA.

20 Le principe et l'exécution de l'étape d'élution 3 sont les mêmes que dans le cas de l'étape d'élution 2. Lorsque l'on fournit de l'eau pure ou de l'acide nitrique dilué agissant en tant qu'agent d'élution, à la solution, l'américium, le curium et les éléments de terre rare qui sont absorbés dans l'absorbant, sont élués. Dans ce cas, puisque le zirconium et le molybdène ne sont pas élués et restent dans l'absorbant, ces éléments sont séparés de l'américium, du curium et des éléments de terre rare.

30 7. Etape d'élution 4 (quatrième étape d'élution)

Après l'étape d'élution 3, l'élution est effectuée en utilisant la solution d'acide nitrique contenant du DTPA comme dans le cas de l'étape d'élution 1 afin d'éluier le zirconium et le molybdène restés dans l'absorbant. Lorsque l'on emploie le DTPA

comme agent d'élution, le zirconium et le molybdène forment un complexe soluble dans l'eau avec le DTPA, et déplacent les éléments absorbés dans l'absorbant, vers la phase aqueuse. En outre, les présents  
5 inventeurs ont trouvé que la vitesse d'élution du zirconium et du molybdène en utilisant le DTPA est nettement accrue, lorsque l'absorbant est nettoyé en utilisant environ 1 mole/litre à 6 moles/litre de la solution d'acide nitrique avant l'élution en  
10 utilisant le DTPA.

#### Exemple 1

L'exemple 1 est un exemple d'un essai de séparation et de récupération d'éléments à partir d'un liquide à traiter imitant les déchets liquides à  
15 degré de radioactivité élevé produits dans le retraitement des combustibles nucléaires usés. On va expliquer ci-dessous l'essai selon ces opérations.

#### (1) Etape de préparation de liquide à traiter 1

Chacun des nitrates de strontium (Sr), de lanthane (La), de cérium (Ce), de néodyme (Nd), de  
20 samarium (Sm), d'euporium (Eu), du gadolinium (Gd), d'yttrium (Y), de zirconium (Zr), de palladium (Pd) et de ruthénium (Ru), ou le sel d'ammonium de l'acide molybdique, a été sélectionné en tant qu'élément  
25 caractéristique contenu dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé. Chaque sel a été dissous dans 3 moles/litre d'une solution d'acide nitrique selon la composition mentionnée dans le tableau 1, pour obtenir un liquide à traiter  
30 (solution imitant les déchets liquides à degré de radioactivité élevé) employé pour l'essai de séparation et de récupération des éléments.

Tableau 1

COMPOSITION DE LIQUIDE A TRAITER POUR UN ESSAI DE  
SEPARATION ET DE RECUPERATION (SOLUTION IMITANT LES  
DECHETS LIQUIDES A DEGRE DE RADIOACTIVITE ELEVE)

5

CONSTITUANT	Sr	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Zr	Mo	Pd	Ru	ACIDE NITRIQUE
CONCENTRATION (millimoles/l)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	3 000

En outre, dans l'essai suivant, le volume total du liquide à traiter entrant dans la colonne était de 30 cm<sup>3</sup>.

(2) Etape de préparation de colonne 1

10

L'absorption, l'éluion et la récupération du zirconium, du molybdène, du palladium et des éléments de terre rare, ont été effectuées selon le mode sur colonne. On a employé une colonne de verre chemisée ayant un diamètre intérieur de 1 cm et une longueur de 50 cm. La colonne de verre a été remplie avec l'absorbant à base de CMPO de type lié à un support complexe silice/polymère, sous la forme d'une suspension comme dans le cas de l'essai illustré sur la figure 2 sous pression. On a recyclé de l'eau à une température constante ajustée à 50 °C dans la chemise, et la température de la colonne a été réglée à 50 °C jusqu'à la fin de l'essai. On a ensuite envoyé 200 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique à 3 moles/litre à l'extrémité supérieure de la colonne en utilisant une pompe à un débit constant de 5 cm<sup>3</sup>/min afin d'effectuer un conditionnement de l'absorbant.

15

20

25

(3) Etape d'absorption (première étape d'absorption)

30

Le liquide à traiter a été introduit à l'extrémité supérieure de la colonne en utilisant la pompe à un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min afin

d'absorber le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare dans l'absorbant.

(4) Etape de nettoyage 1

5 Après l'étape d'absorption 1, on a envoyé 50 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide nitrique à 3 moles/litre, à l'extrémité supérieure de la colonne à un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à ci-dessus afin de nettoyer les interstices formés entre l'absorbant et une paroi intérieure de la colonne.

10 (5) Etape d'élution 1 (première étape d'élution)

On a ensuite introduit 190 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide nitrique et de DTPA à 0,05 mole/litre (pH : 2) dans la colonne selon un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à celle ci-dessus.

15 (6) Etape d'élution 2 (deuxième étape d'élution)

On a ensuite introduit 140 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide nitrique dilué à un pH de 3,5 dans la colonne selon un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à celle ci-dessus.

20 (7) Récupération et analyse 1

Un collecteur de fraction de 10 cm<sup>3</sup> a recueilli l'effluent qui était évacué de l'extrémité inférieure de la colonne lorsque la solution était introduite dans la colonne. On a analysé quantitativement les concentrations des métaux dans chaque fraction d'effluent recueillie, par spectrométrie par plasma à couplage inductif (ICP) afin de déterminer la relation entre le poids de l'effluent et la concentration en métal dans l'effluent. Les résultats sont mentionnés sur la figure 3.

30 Sur la figure 3, il apparaît que la grande majorité du strontium et du ruthénium dans le liquide à traiter fourni à la colonne dans l'étape d'absorption 1, n'est pas absorbée dans l'absorbant et est évacuée ensemble avec le liquide à traiter

35

fourni et le liquide de nettoyage. Par ailleurs, la quantité totale des éléments de terre rare, du zirconium, du molybdène et du palladium, est absorbée dans l'absorbant dans l'étape d'absorption ci-dessus.

5 En outre, le zirconium, le molybdène et la grande majorité des éléments de terre rare ont été efficacement élués en utilisant une solution à 0,05 mole/litre d'acide nitrique et de DTPA (pH : 2) dans l'étape d'élu-  
10 tion 1 décrite ci-dessus. Une partie du palladium a été efficacement éluee en utilisant de l'acide nitrique dilué à un pH de 3,5 fourni dans l'étape d'élu-  
15 tion 2.

En outre, l'ordre d'élu-  
15 tion des éléments de terre rare illustrés sur la figure 3, est l'yttrium, le gadolinium, l'euprasi-  
20 um, le samarium, le néodyme, le cérium et le lanthane. En d'autres termes, plus le numéro atomique est élevé (éléments de terre rare lourds), plus l'élu-  
25 tion est rapide. Dans ce cas, l'yttrium appartient aux éléments de terre rare lourds pour les propriétés chimiques. Par ailleurs, puisque le comportement d'absorption de l'absorbant à base de CMPO lorsqu'il absorbe l'américium et le curium, est analogue à celui du même absorbant lorsqu'il absorbe les éléments de terre rare, on  
30 s'attend à ce que la quantité totale des éléments soit absorbée dans l'étape d'absorption 1 décrite ci-dessus. Eu égard au degré d'aptitude à la formation d'un complexe entre l'américium, le curium, les éléments de terre rare et le DTPA, on estime que le  
35 comportement d'élu-  
tion de la solution contenant du DTPA lorsque l'on élue l'américium, est analogue à celui pour l'yttrium, et que l'élu-  
tion du curium est plus rapide que celle de l'yttrium dans une certaine mesure. D'après les résultats d'essai de l'exemple illustré sur la figure 3, il est apparent que presque

la totalité du zirconium, du molybdène, de l'yttrium et du gadolinium (environ 50 % du palladium), environ 77 % de l'euporium et environ 29 % du samarium sont mélangés dans l'effluent contenant l'américium et le curium. On s'attend à ce que la totalité des éléments de terre rare (numéros atomiques 65 à 71) plus lourds que le gadolinium, y soient mélangés. Par ailleurs, environ 23 % de l'euporium, environ 71 % du samarium, 71 % ou plus du prométhium, la totalité du néodyme et des éléments de terre rare (numéros atomiques 57 à 59) plus légers que le néodyme, ne sont pas mélangés dans l'effluent contenant l'américium et le curium. En conséquence, il s'avère que ceci permet de séparer efficacement les éléments ci-dessus. Le poids des éléments de terre rare lourds habituellement contenus dans les déchets liquides à degré de radioactivité élevé, est de 5 % à 10 % du poids de la totalité des éléments de terre rare. En conséquence, environ 90 % à 95 % des éléments de terre rare sont séparés de l'américium et du curium dans l'étape d'élution 2.

(8) Etape de préparation de liquide à traiter 2  
(étape de préparation d'effluent)

Chacun des nitrates de samarium, d'euporium, de gadolinium, d'yttrium, de zirconium et de palladium, ou le sel d'ammonium d'acide molybdique a été sélectionné en tant qu'élément caractéristique contenu dans l'effluent contenant de l'américium et du curium qui est produit dans l'étape d'élution 1 illustrée sur la figure 1, chaque sel étant dissous dans une solution à 3 moles par litre d'acide nitrique selon la composition mentionnée dans le tableau 2. Le réactif de type DTPA a été ajouté dans la solution de telle façon que la concentration du DTPA dans la solution soit de 0,05 mole/litre, et on a en conséquence obtenu un liquide à traiter

(solution d'imitation d'effluent contenant de l'américium et du curium dans l'étape d'élution 1).

Tableau 2

5 COMPOSITION DE LIQUIDE A TRAITER POUR UN ESSAI DE  
SEPARATION ET DE RECUPERATION (SOLUTION D'IMITATION  
D'EFFLUENT CONTENANT DE L'AMERICIUM ET DU CURIUM DANS  
L'ETAPE D'ELUTION 1)

CONSTITUANT	Sm	Eu	Gd	Y	Zr	Mo	Pd	ACIDE NITRIQUE	DTPA
CONCENTRATION (millimoles/litre)	5	5	5	5	5	2	5	3 000	50

10 En outre, dans l'essai suivant, le volume total  
du liquide à traiter entrant dans la colonne était de  
30 cm<sup>3</sup>.

(9) Etape de préparation de colonne 2

15 On a employé le même absorbant et la même  
colonne que dans l'étape de préparation de colonne 1  
qui est décrite en (2) ci-dessus. On a recyclé dans  
la chemise de l'eau ajustée à une température  
constante de 50 °C, et la température de la colonne a  
été réglée à 50 °C jusqu'à achèvement de l'essai. On  
20 a ensuite envoyé 200 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique à 3  
moles/litre à l'extrémité supérieure de la colonne en  
utilisant la pompe à un débit constant de 5 cm<sup>3</sup>/min  
afin d'effectuer un conditionnement de l'absorbant.

(10) Etape d'absorption 2 (deuxième étape  
d'absorption)

25 On a introduit le liquide à traiter à  
l'extrémité supérieure de la colonne en utilisant la  
pompe à un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min afin  
d'absorber le zirconium, le molybdène et les éléments  
de terre rare dans l'absorbant.

30 (11) Etape de nettoyage 2

Après l'étape d'absorption 2, on a envoyé une  
solution d'acide nitrique à 3 moles/litre à

l'extrémité supérieure de la colonne à un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à celle ci-dessus afin de nettoyer les interstices formés entre l'absorbant et la paroi intérieure de la colonne.

5 (12) Etape d'élution 3 (troisième étape d'élution)

On a fourni 120 cm<sup>3</sup> d'eau distillée dans la colonne à un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à celle ci-dessus.

(13) Etape de nettoyage 3

10 Après l'étape d'élution 3, on a envoyé 50 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide nitrique à 3 moles/litre à l'extrémité supérieure de la colonne selon un débit constant de 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à ci-dessus afin de nettoyer les interstices formés entre  
15 l'absorbant et la paroi intérieure de la colonne.

(14) Etape d'élution 4 (quatrième étape d'élution)

On a ensuite fourni 100 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide nitrique et de DTPA à 0,05 mole/litre (pH : 2) à la colonne à un débit constant de  
20 1 cm<sup>3</sup>/min de façon analogue à ci-dessus.

(15) Récupération et analyse 2

Un collecteur de fraction de 10 cm<sup>3</sup> a recueilli l'effluent qui était évacué de l'extrémité inférieure de la colonne lorsque la solution était fournie à la  
25 colonne. On a analysé de manière quantitative les concentrations en métaux de chaque fraction d'effluent recueillie par spectrométrie par plasma à couplage inductif (ICP) afin de déterminer la relation entre le poids d'effluent et la  
30 concentration en métal dans l'effluent. Les résultats sont mentionnés sur la figure 4.

Il s'avère d'après la figure 4 que le palladium contenu dans le liquide à traiter n'est pas absorbé dans l'absorbant et qu'il est évacué ensemble avec le  
35 liquide à traiter fourni et le liquide de nettoyage.

Par ailleurs, la quantité totale des éléments de terre rare, du zirconium et du molybdène est absorbée dans l'absorbant dans l'étape d'absorption ci-dessus. L'eau distillée fournie élue efficacement la totalité de éléments de terre rare dans l'étape d'élution 3. 5  
Finalement, le zirconium et le molybdène sont efficacement élués en utilisant une solution de DTPA et d'acide nitrique à 0,05 mole/litre (pH : 2), et sont séparés efficacement des éléments de terre rare. 10  
Par ailleurs, le comportement d'absorption de l'absorbant à base de CMPO à l'égard de l'absorption d'américium et le curium, et le comportement d'élution en utilisant de l'eau ou de l'acide nitrique dilué, sont analogues à ceux du même 15  
absorbant. On s'attend en conséquence à ce que les éléments soient en totalité mélangés dans l'effluent contenant les éléments de terre rare et soient séparés du zirconium et du molybdène.

Comme décrit ci-dessus, selon le procédé de l'exemple 1, il est possible de séparer et de récupérer efficacement l'américium et le curium à partir des déchets produits par retraitement d'un combustible nucléaire usé. En conséquence, les éléments de terre rare mélangés dans le produit 20  
récupéré contenant de l'américium et du curium, représentent d'environ 5 % à environ 10 % de la quantité totale des éléments de terre rare contenus dans les déchets destinés à être retraités. Il est en outre possible de séparer et de récupérer 25  
efficacement le zirconium, le molybdène et le palladium à partir des autres éléments. En conséquence, il est possible d'améliorer la rentabilité, la sûreté et l'efficacité du traitement des déchets liquides à degré de radioactivité élevé. 30  
Simultanément, puisqu'il est possible d'utiliser 35

efficacement le palladium comme ressource potentielle, on s'attend à ce que la présente invention contribue à élaborer un nouveau projet de recyclage de combustible nucléaire.

5           En outre, avec l'exemple 1, on a tenté selon la présente invention de séparer et de récupérer les éléments à partir d'un liquide à traiter imitant les déchets liquides à degré de radioactivité élevé. Il est possible d'appliquer la présente invention à la  
10           séparation et à la récupération des éléments à partir des déchets liquides à degré de réactivité faible ou moyen, sans limitation aux déchets liquides à degré de radioactivité élevé.

          La présente invention peut être mise en œuvre  
15           sous d'autres formes spécifiques sans s'écarter du fondement ou des caractéristiques essentielles de celle-ci. Le présent mode de réalisation doit être en conséquence considéré à tout égard comme étant illustratif et non limitatif, la portée de la  
20           présente invention étant définie par les revendications annexées plutôt que par la description ci-dessus, et toutes les modifications ressortant de la signification et d'un domaine d'équivalence des revendications, sont en conséquence destinées à être  
25           comprises dans celle-ci.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides, caractérisé en ce qu'il comprend :

5 une première étape d'absorption consistant à mettre en contact un déchet liquide à degré de radioactivité élevé contenant des éléments cibles à séparer, lesdits éléments cibles comprenant  
10 l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et des éléments terres rares, avec un absorbant solide contenant des composés organophosphorés, de sorte que les éléments cibles séparés sont absorbés dans l'absorbant solide ;

15 une première étape d'élution, consistant à mettre en contact l'absorbant solide avec une solution acide contenant de l'acide diéthylène-triaminepentacétique, de sorte que l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et  
20 les éléments de terre rare lourds sont élués de l'absorbant solide ; et

une deuxième étape d'élution, consistant à mettre en contact l'absorbant solide ayant subi la première étape d'élution, avec de l'eau ou de l'acide  
25 nitrique dilué, de sorte que les éléments de terre rare légers sont élués à partir de l'absorbant solide.

2. Procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
30 l'absorbant solide contenant des composés organophosphorés est un absorbant solide comprenant :

un support complexe contenant des particules poreuses de silice de support liées à des hauts  
35 polymères organiques ; et

au moins un composé choisi parmi l'oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine ou le N,N-diéthylcarbamoylméthylphosphonate de dihexyle lié au support complexe.

5           3. Procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

10           une étape de préparation d'une solution séparée, consistant à ajuster la concentration en acide d'une solution séparée dans une plage de 1 mole par litre à 6 moles par litre, la solution séparée contenant l'américium et le curium obtenus dans la première étape d'élution ;

15           une deuxième étape d'absorption, consistant à mettre en contact la solution séparée dont la concentration en acide est ajustée dans l'étape de préparation de solution séparée, l'absorbant solide contenant des composés organophosphorés, de sorte que 20 l'américium, le curium, le zirconium, le molybdène, le palladium et les éléments de terre rare lourds, sont absorbés dans l'absorbant solide ; et

25           une troisième étape d'élution, consistant à mettre en contact l'absorbant solide obtenu dans la deuxième étape d'absorption, avec de l'eau ou de l'acide nitrique dilué, de sorte que l'américium, le curium et les éléments de terre rare lourds sont élués de l'absorbant solide.

30           4. Procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'absorbant solide contenant des composés organophosphorés est un absorbant solide comprenant :

un support complexe contenant des particules de silice poreuses de support liées à des hauts polymères organiques ; et

5 au moins un composé choisi parmi l'oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoyleméthylphosphine ou le N,N-diéthylcarbamoyleméthylphosphonate de dihexyle lié au support complexe.

10 5. Procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

15 une quatrième étape d'élution consistant à mettre en contact l'absorbant solide avec une solution acide contenant de l'acide diéthylène-triaminepentacétique, de sorte que le zirconium et le molybdène sont élués de l'absorbant solide.

20 6. Procédé de séparation et de récupération d'éléments à partir de déchets radioactifs liquides selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'absorbant solide contenant des composés organo-phosphorés est un absorbant solide comprenant :

un support complexe contenant des particules de silice poreuses de support liées à des hauts polymères organiques ; et

25 au moins un composé choisi parmi l'oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoyleméthylphosphine ou le N,N-diéthylcarbamoyleméthylphosphonate de dihexyle lié au support complexe.

FIG.1

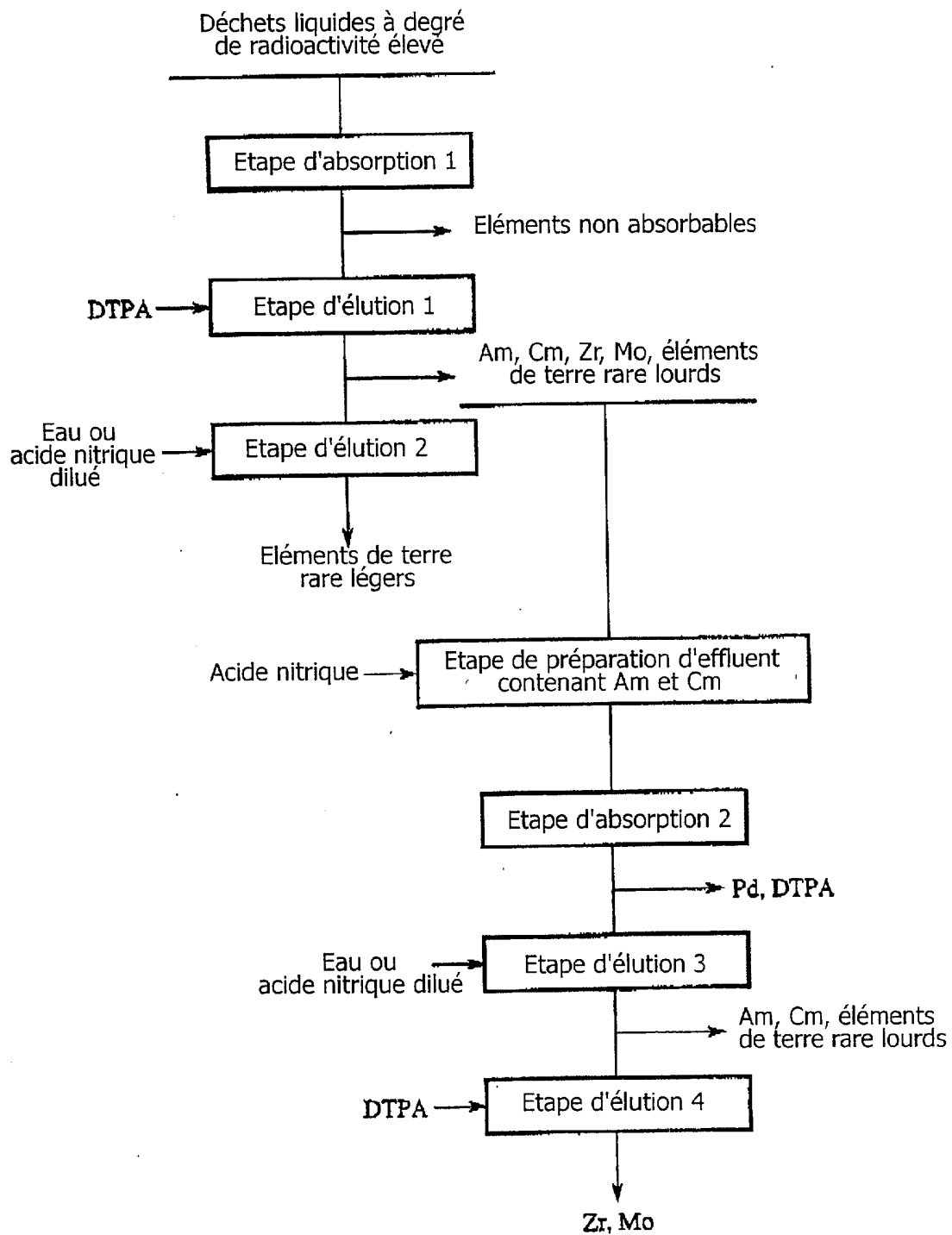


FIG.2

