

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 27.05.99.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.00 Bulletin 00/48.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I — FR et CONSERVATOIRE NATIONAL DES
ARTS ET METIERS — FR.

72) Inventeur(s) : GUY ALAIN, FOOS JACQUES
HENRI, LEMAIRE MARC, CHITRY FREDERIC, PEL-
LET ROSTAING STEPHANE et GOZZI CHRISTEL.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

54) PROCEDE POUR SEPARER EN MILIEU AQUEUX DES LANTHANIDES ET/OU DES ACTINIDES PAR
COMPLEXATION-NANOFILTRATION, ET NOUVEAUX COMPLEXANTS MIS EN OEUVRE DANS CE PROCEDE.

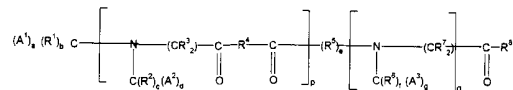
57) L'invention concerne la séparation des lanthanides et
actinides par nanofiltration-complexation.

Le but de l'invention est de satisfaire au besoin existant
d'une technique de séparation des lanthanides et des acti-
nides simple, performante et économique.

Ce but est atteint par le procédé selon l'invention qui
consiste à utiliser des ligands de type polyacides aminés
tels que l'EDTA et le DTPA, pour complexer les lanthanides
et/ ou les actinides, avant de les séparer par nanofiltration.

L'invention concerne également de nouveaux ligands
polyacides aminés à l'exclusion de l'EDTA et du DTPA.

Application à la production de terres rares ou au traite-
ment de déchets nucléaires notamment ceux issus des opé-
rations de traitement - recyclage des combustibles
nucléaires usés.



Le domaine de l'invention est celui de la séparation des terres rares ou lanthanides ainsi que des éléments radioactifs que sont les actinides.

L'enjeu économique et industriel de la séparation des lanthanides se situe notamment dans le cadre de l'extraction des lanthanides des minerais qui les
5 contiennent et qui sont eux-mêmes issus de l'écorce terrestre. Par ailleurs, les lanthanides et les actinides sont présents dans les effluents radioactifs provenant de la combustion nucléaire. Il existe donc un intérêt économique et industriel crucial de pouvoir isoler sélectivement les lanthanides et les actinides.

La présente invention concerne donc un procédé pour séparer, en milieu
10 aqueux, les lanthanides entre eux et/ou les lanthanides des actinides et/ou les actinides entre eux, ce procédé étant du type de ceux faisant intervenir des techniques de complexation-nanofiltration.

La présente invention a également pour objet l'application d'un tel procédé à la production de terres rares et au retraitement d'éléments combustibles nucléaires
15 usés contenant des lanthanides et/ou des actinides.

La présente invention a également été propice à la mise à jour des nouveaux complexants sélectifs des lanthanides et des actinides.

Les lanthanides sont présents dans l'écorce terrestre à hauteur de 0,08 % en masse. L'abondance relative des lanthanides dans les minerais, qui peut varier de
20 50 % à 0,01 %, rend difficile la séparation des divers lanthanides entre eux, d'autant plus que ces éléments présentent des propriétés chimiques semblables. Actuellement, les principaux procédés de production des terres rares font appel à des traitements hydrométallurgiques de minerais enrichis. Ces traitements comprennent les étapes suivantes :

- 25 - attaque des minerais par voie humide ;
- séparations et purifications des solutions obtenues mettant en œuvre des techniques de précipitation sélective [cas des terres rares à degré d'oxydation différent de (III)], parfois des techniques d'échange d'ions sur résine, mais principalement des techniques d'extraction par solvant.
- 30 - obtention des produits finis (oxydes, sels variés) ou bien élaboration de métaux par électrolyse de sels fondus à haute température ou encore par métallothermie.

Les terres rares, du fait de leur structure électronique particulière, trouvent des applications industrielles nombreuses et variées : métallurgie, catalyse, verre, optique,
35 céramique, électronique,...

Les actinides relèvent quant à eux de l'industrie nucléaire. La nocivité potentielle à long terme (supérieure à trois siècles) des déchets nucléaires issus des

opérations de traitement-recyclage des combustibles des réacteurs électrogènes est principalement due à la présence de radionucléides à vie longue des éléments neptunium (^{237}Np), américium ($^{241-243}\text{Am}$) et curium ($^{243-245}\text{Cm}$), appelés actinides mineurs, par opposition aux actinides majeurs que sont l'uranium et le plutonium et qui sont recyclés vers la fabrication de nouveaux combustibles.

5 Dans les effluents nucléaires de haute activité, on trouve des actinides mineurs et des lanthanides à l'état d'oxydation (III). Les lanthanides constituent environ un tiers des produits de fission et sont beaucoup plus abondants que les actinides mineurs (= 3 - 5 % p/p par rapport aux lanthanides). Il est donc nécessaire de les séparer, sachant que
10 le choix de ne pas générer de déchets solides secondaires conduit à ne retenir comme réactifs chimiques pour les nouveaux procédés, que des substances constituées uniquement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N) et donc dégradables en gaz rejetables dans l'environnement à la fin de vie de ces réactifs dans les procédés.

15 L'extraction et la séparation des actinides mineurs, et plus particulièrement de Am et Cm dans les effluents de combustibles nucléaires usés contenant des produits de fission riches en terres rares, constitue donc un défi technologique majeur.

A l'instar des techniques de séparation en cours dans la production des terres rares à partir de minerais, on met en oeuvre des techniques de précipitation ou d'extraction
20 liquide/liquide pour isoler les actinides mineurs dans les effluents radioactifs riches en lanthanides. Ces techniques de précipitation ou d'extraction liquide-liquide ont pour inconvénient majeur de générer des déchets qu'il convient ensuite de traiter. Cela complique notablement les procédés et cela les affecte d'un lourd handicap économique.

25 Il est par ailleurs connu de séparer le sodium, notamment du césium, dans des effluents aqueux provenant du retraitement d'éléments combustibles nucléaires usés. Ceci constitue l'objet du brevet français N° 2 731 831. Le procédé selon ce brevet consiste à faire réagir les effluents aqueux radioactifs contenant du sodium parmi d'autres éléments radioactifs, avec des agents complexants comme par exemple
30 l'acide EthylèneDiamineTétraAcétique (EDTA), des poly(acides acryliques), des poly(acides vinylsulfoniques), les sels de ces polyacides, un polyéthylène-imine, ou bien encore un calixarène du type tétraméthylcalix[4]résorcinarène. Les effluents ainsi traités sont soumis ensuite à une nanofiltration sur une membrane en ionomère perfluoré, en polyaramide ou en alumine poreuse revêtue d'une couche de polysulfone
35 sulfonée. Pour la nanofiltration, on applique à l'effluent une pression variant de 0,25 à 1,5 MPa. Les effluents traités contiennent des ions sodium, des ions strontium, des ions UO_2^{++} . Avec l'EDTA (Exemple 7), il apparaît que le strontium, est l'élément le

plus présent dans le rétentat, suivi ensuite par le sodium et le césium. Il ne s'agit pas, dans ce document, de séparer des lanthanides ou des actinides entre eux, ni des lanthanides et des actinides.

Le brevet français N° 2 751 336 divulgue des polyphénols linéaires utilisés
5 comme agents complexants dans des procédés du type complexation-nanofiltration permettant de séparer le sodium du césium, dans des effluents aqueux provenant du retraitement d'éléments combustible nucléaire, usés. Là encore, il n'est pas question de séparation de terres rares et d'actinides.

L'article de GAUBERT et al paru dans Sep. Science et Techno., 32(14),
10 2309-2320, 1997, présente la séparation de césium dans des effluents radioactifs, par complexation-nanofiltration, à l'aide d'un complexant du type résorcinarène.

Force est donc de constater qu'à ce jour il n'existe pas de procédé de séparation des lanthanides et/ou actinides par complexation-nanofiltration.

Par ailleurs s'agissant des terres rares et des actinides mineurs, il est à
15 souligner que les protagonistes industriels du domaine technique concerné restent dans l'attente d'un procédé de séparation simple, économique, sélectif et performant.

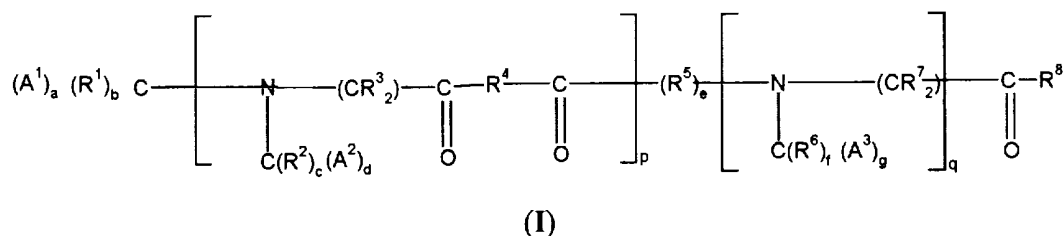
Dans un tel contexte, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé pour séparer en milieu aqueux, les lanthanides entre eux et/ou les lanthanides des actinides et/ou les actinides entre eux, un tel procédé se
20 devant d'être apte à satisfaire le besoin existant et à remédier aux inconvénients des techniques de séparation par précipitation ou extraction liquide-liquide.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de séparation des lanthanides ou actinides entre eux et/ou des lanthanides vis-à-vis des actinides, ce procédé se devant d'être applicable à la production de terres
25 rares ainsi qu'au retraitement des déchets nucléaires notamment ceux issus des opérations de traitement-recyclage des combustibles nucléaires radioactifs usés et, en particulier, ceux contenant, d'une part, des radionucléides à vie longue que sont les actinides mineurs, et d'autre part des terres rares.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir de nouveaux
30 complexants susceptibles d'être utilisés dans des procédés de séparation par complexation-nanofiltration.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord, un procédé pour séparer, en milieu aqueux, les lanthanides entre eux et/ou les lanthanides des actinides et/ou les actinides entre eux et/ou
35 d'autres métaux de transition, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 1 - traitement du milieu aqueux à l'aide d'au moins un ligand choisi dans le groupe comprenant l'acide EthylèneDiamineTétraAcétique (EDTA) et/ou des polyacides aminés linéaires ou cycliques, de préférence linéaires de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- a = 0 ou 1 et b = 2 ou 3 ;
- c = 2 ou 3 et d = 0 ou 1 ;
- p = 0 à 3, de préférence 2
- e = 0 ou 1,
- q = 1 à 4, de préférence 2 ou 3
- f = 2 ou 3 et g = 0 ou 1

A^1, A^2, A^3 sont identiques ou différents entre eux

et correspondent à un groupement acide monovalent, de préférence sélectionné dans le groupe comportant :

- $\text{COOR}, -\text{PO}_3\text{R}', -\text{SO}_3\text{R}''$,

avec $\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{H}$ ou cation ;

- les R_i sont identiques ou différents entre eux et correspondent :

ΔH ,

Δ alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ou,

$\Delta \text{R}^9\text{R}^{10}\text{NC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}$, avec $a = 0, b = 1$ et $\text{R}^9, \text{R}^{10}$ identiques ou différents et correspondant chacun à l'hydrogène ou à un radical monovalent hydrophile sélectionné de préférence parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence du type (cyclo)alkyle, aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;

$\text{R}^9, \text{R}^{10}$ correspondant plus préférentiellement encore chacun à un hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un alcoyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un polyol avantageusement un saccharide hydrogéné ;

- les R^2 sont identiques ou différents entre eux,

les R^3 sont identiques ou différents entre eux,

les R^6 sont identiques ou différents entre eux,

les R^7 sont identiques ou différents entre eux,
 R^2, R^3, R^6, R^7 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à H
ou à un alkyle en C_1-C_{10} ;

5 - les R^4 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à un
groupement divalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les
groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques, les groupements
aminés et/ou hydroxylés aromatiques et alkyles, les groupements aminés
et/ou hydroxylés aromatiques et (cyclo)alkyléniques, ou les groupements
aminés et/ou hydroxylés (cyclo)alkyléniques ;

10 ce groupement pouvant comporter des alcoxyles et/ou des (poly)éthers ;
- le groupement divalent R^5 représentant un alkylène, de préférence CH_2 ,
ou un groupement répondant à la même définition que R^4 , ou
- le groupement R^8 correspondant à un hydroxyle, à A^4 répondant à la
même définition que A^1, A^2, A^3 , à l'hydrogène ou à $-NR^9R^{10}$ avec R^9, R^{10}
15 identiques ou différents entre eux et représentant un radical monovalent
hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les restes hydrocarbonés
aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces
restes étant de préférence de type (cyclo)-alkyle aralkyle, alkylaryle,
(cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;

20 R^8 étant plus préférentiellement encore un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un
alcoxyle en C_1-C_{10} ou un polyol, avantageusement un saccharide
hydrogéné,

- 2 - (nano)filtration de la solution aqueuse traitée à l'aide du ligand (I), sous
une pression transmembranaire supérieure ou égale à 0,01 MPa, de préférence
25 supérieure ou égale à 0,1 MPa, et plus préférentiellement encore comprise
entre 0,2 et 1,0 MPa,

de manière à recueillir, d'une part, un rétentat enrichi en au moins une espèce
de lanthanides, d'actinides ou d'autres métaux de transition, cette espèce étant
celle au moins en partie complexée au ligand (I), et d'autre part, un perméat
30 appauvri en ladite espèce ;

- 3 - éventuellement récupération des complexes ligand/espèce(s) à séparer
dans le rétentat, et traitement de ces complexes à l'aide d'agent(s) de
décomplexation approprié(s), de façon à recueillir, d'une part, les ligands et,
d'autre part, le (ou les) espèce(s) visée(s).

35 Le procédé selon l'invention relève de la combinaison entre un procédé de
complexation sélective d'actinides et/ou de lanthanides avec un procédé de séparation
par membrane, et plus particulièrement de [nano]filtration.

Il va de soi que le procédé selon l'invention n'est pas limité à la [nano]filtration stricto sensu mais englobe toute technique membranaire de séparation dans laquelle on a recours à une membrane semiperméable formant barrière entre deux milieux homogènes, opposant une inégale résistance au passage de différents
5 constituants d'un fluide (suspension, soluté, solvant). La force permettant le franchissement de la barrière pour une partie desdits constituants, peut résulter d'un gradient de pression (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse), d'un gradient de concentration (dialyse ou d'un gradient de potentiel électrique (électrodialyse).

10 Les avantages essentiels du procédé selon l'invention sont : sa simplicité de mise en oeuvre, son caractère économique, sa sélectivité et le fait qu'il ne génère pas de déchets solides secondaires imposant un retraitement lourd. En effet, ce procédé ne fait intervenir que des substances constituées uniquement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. De telles substances organiques sont aisément
15 dégradables en gaz inoffensifs dont les rejets n'ont pas de répercussions néfastes sur l'environnement.

Ces résultats avantageux ont pu être obtenus grâce à la sélection par les inventeurs, de manière méritante et judicieuse, d'une classe spécifique de ligands aptes à complexer des lanthanides et des actinides ou d'autres métaux de transition, avec des
20 pouvoirs complexants suffisamment différents vis-à-vis des divers lanthanides et actinides ou autres métaux de transition pour permettre une bonne séparation entre chacune de ces espèces.

Les ligands/complexants sélectionnés sont des polyacides aminés linéaires ou cycliques, de préférence linéaires, parmi lesquels figurent les complexants connus que
25 sont l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et l'acide DiéthylèneTriaminePenta-Acétique (DTPA).

Suivant une modalité avantageuse de l'invention, pour séparer deux lanthanides ou deux actinides ou un lanthanide et un actinide ou d'autres métaux de transition dans un milieu aqueux, de préférence une solution aqueuse, on procède à la
30 complexation sélective d'un ou plusieurs ion(s) du (ou des) métal(aux) lanthanides ou actinides à séparer.

Il est clair que les complexes *ligand/espèce à séparer* présentant la plus forte masse et le plus grand encombrement stérique, sont ceux qui ont le plus de difficultés à franchir la membrane de nanofiltration, sous l'effet de la différence de pression régnant de part
35 et d'autre de cette membrane. Les ions non complexés passent au travers de la membrane aisément et sont donc séparés des ions complexés, sans utilisation de solvant et en une seule étape.

Dans l'étape 3 éventuelle, les ions complexés peuvent après filtration, être libérés ou décomplexés, par exemple, en milieu basique et par précipitation de leur hydroxyde ou par passage sur résine échangeuse d'ions spécifique. Dans le cadre de cette étape 3, il est avantageux de prévoir conformément à l'invention une élimination
5 du solvant - en l'occurrence de l'eau - par exemple par évaporation, pour permettre la récupération des ions séparés.

L'équipement requis pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est relativement limité puisqu'il suffit d'un réacteur de complexation, d'une pompe et d'une membrane de nanofiltration.

10 Pour optimiser la séparation, il est préférable de faire en sorte qu'il y ait une grande différence entre les constantes de complexation des lanthanides/actinides avec les ligands de type polyacides aminés linéaires ou cycliques. Cela permet une complexation très sélective et donc une séparation très efficace.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention les ligands/complexants
15 sont des polyacides aminés linéaires de formule (I) donnée ci-dessus. Tous les groupes ou radicaux monovalents ou divalents auxquels il est fait référence dans cette formule (I), peuvent être des alkyles ou des alcényles linéaires ou ramifiés pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène à la place des atomes de carbone. (e.g. alcoxy ou (poly)éther).

20 Dans cette même formule (I), on entend par groupe "aryle", un groupe dérivé d'un motif hydrocarboné aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques pouvant être substitué ou non par des groupements OH, alkyle ou des hydroxyalkyles par enlèvement d'un atome d'hydrogène carbone du cycle ou par enlèvement d'un atome d'hydrogène d'un des carbones d'un substituant alkyle ou hydroxyalkyle. A titre
25 d'exemples, on peut citer les groupes benzyles alcools ou hydroxyalkylphénols.

Dans cette formule (I), on entend également par groupe "cycloalkylène", un groupe divalent dérivé d'un hydrocarbocyclique substitué ou non par des chaînes alkyles ou hydroxyalkyles par enlèvement d'un atome d'hydrogène, un atome de carbone du cycle. A titre d'exemple, on peut citer le groupe cyclohexylène.

30 Par "hydrocarboné", on entend au sens de l'invention tout groupement comportant notamment des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène.

Quand on fait référence à des alkyles, des alcoyles ou des alcényles en C_1 - C_{10} , il s'agit plus spécialement de radicaux en C_2 , C_3 , ou C_4 .

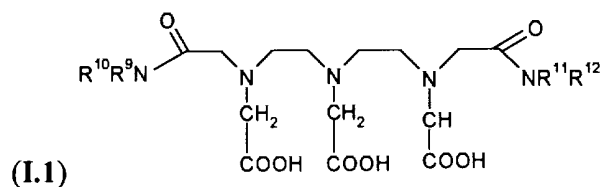
Avantageusement les groupements hydrophiles qui peuvent représenter R^8 , R^9 , R^{90} ou
35 R^{100} sont des polyhydroxyalkyles, de préférence, des saccharides hydrogénés, plus préférentiellement encore, un reste sorbitol ou des chaînes polyéthers de préférence polyéthylèneglycol ou polypropylèneglycol.

Avantageusement, cette formule (I) englobe des polyacides aminés linéaires connus que sont l'EDTA et le DTPA. ($p = 0$, $q = 2$ ou 3 ; $b = 2$, $f = 2$; $A_1, A_3 = \text{COOH}$; $R^1, R^6, R^7 = \text{H}$; $R^5 = \text{CH}_2$; $R^8 = \text{OH}$).

Suivant une variante, les ligands/complexants peuvent être des polyacides aminés cycliques comme, par exemple, les DOTA qui sont des polyaminocarboxylates cycliques.

L'une des caractéristiques essentielles du procédé selon l'invention est d'avoir choisi des ligands/complexants notamment ceux de formule (I) dont la masse moléculaire est supérieure au seuil de coupure de la membrane de nanofiltration, de façon à permettre une rétention complète des ions complexés.

Dans une forme préférée de mise en oeuvre, le ligand/complexant est un produit de formule (I.1) :



15

dans laquelle $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ sont identiques ou différents entre eux et représentent chacun un radical monovalent hydrophile répondant à la même définition que celle donnée pour R^9, R^{10} , les radicaux éthanoyle, méthoxyéthyle, sorbitoyle étant plus spécialement préférés.

20

Il est intéressant de souligner que le procédé selon l'invention permet non seulement la séparation d'une espèce donnée de lanthanides et/ou d'actinides et/ou d'autres métaux de transition, mais également de plusieurs espèces de ces métaux. Ainsi, suivant une disposition avantageuse de l'invention, on sépare plusieurs espèces métalliques appartenant à la famille des lanthanides et/ou des actinides, cette

25 séparation s'opérant par complexations successives des ions de chacune de ces espèces à séparer, en choisissant le ligand sélectif idoine pour chacune d'elles (étape 1) et en mettant en oeuvre, après chaque complexation, une nanofiltration (étape 2) et une décomplexation/collecte (étape 3).

30

Les membranes de (nano)filtration susceptibles d'être utilisées dans le procédé de l'invention peuvent être organiques, minérales ou organo-minérales. Elles doivent présenter un seuil de coupure tel qu'elles laissent passer les ions mono-, di-, tri- et tétravalents non-complexés, et tel qu'elles retiennent les ions lanthanides ou actinides complexés par les ligands de l'invention. Le seuil de coupure d'une membrane vis-à-vis d'un soluté neutre peut être défini comme la masse molaire

minimale d'un composé nécessaire pour avoir un taux de rétention de ce composé à 90 %.

Selon l'invention, le seuil de coupure approprié pour la membrane sélectionnée se définit comme suit (en g/mol) :

5		100 - 5 000
	de préférence	200 - 2 000
	et plus préférentiellement encore	500 - 1 500

En pratique, le seuil de coupure peut être, par exemple, compris entre 200 et 2 000 g/mol.

10 Ces membranes de nanofiltration sont avantageusement réalisées à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe de polymères comprenant :

les polyamides, les polysulfones sulfonés, les polybenzimidazolones, les polyfluorures de vinyldidène greffés ou non, les polyamides, les esters cellulosiques, les éthers cellulosiques ou les ionomères perfluorés, les associations de ces polymères

15 et les copolymères obtenus à partir de monomères d'au moins deux de ces polymères. Pour plus de détails sur les membranes de nanofiltration, on peut se référer à la demande internationale PCT WO - 92/06 675 qui décrit des membranes de nanofiltration organominérales comprenant une couche active d'un polymère du type polysulfoné, polybenzimidazolone, polyfluorure de vinyldidène greffé et ionomère

20 perfluoré (nafion[®]) - seuil de coupure 300 à 1 000 g. mol⁻¹. On renvoie également à la demande de brevet français N° 2 600 264 relative à des membranes organominérales comprenant un support poreux et organique et une membrane microporeuse en polymère organique tel que les polysulfones, les polyamides, les esters cellulosiques et les éthers cellulosiques.

25 A titre d'exemples de membranes préférées pour mettre en œuvre le procédé de l'invention, on peut citer en particulier les membranes commercialisées par la firme OSMONICS sous les noms de SEPA MG-17, SEPA MW-15 et SEPA BQ-01, qui possèdent une perméabilité à l'eau bidistillée comprise entre 2 et 10 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 25°C.

30 Pour mettre en œuvre le procédé de séparation sur membrane de nanofiltration, on utilise de préférence la technique de filtration tangentielle qui limite le phénomène d'accumulation des espèces retenues à la surface de la membrane, car la circulation du rétentat provoque une forte turbulence au voisinage de la membrane. De plus, ce type de filtration permet une utilisation en continu.

35 Dans ce but, on peut utiliser des modules sous forme de tubes ou de plaques parallèles tels que ceux utilisés classiquement dans cette technique. On peut également utiliser

des modules dans lesquels des membranes planes sont enroulées en spirales autour d'un tube perforé et creux destiné à collecter le perméat.

Ces modules peuvent être en série et/ou en parallèle, avec éventuellement des membranes différentes dans certains modules.

5 Pour obtenir les taux de séparation souhaités, on peut agir sur les conditions de traitement telles que le pH de la solution aqueuse à traiter, la différence de pression, la vitesse de circulation du rétentat et la température utilisée.

De préférence, le pH de la solution aqueuse est dans la gamme 1 à 7, car les hydroxydes de lanthanides et d'actinides précipitent lorsque le pH est supérieur à 7.

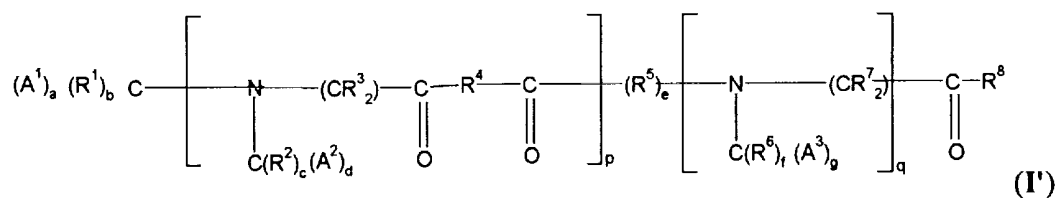
10 On peut ajuster le pH des solutions à traiter par addition de NaOH ou de HNO₃, par exemple.

Pour la température, on peut opérer à la température ambiante ou à une température inférieure ou supérieure allant par exemple de 10 à 40°C.

15 Dans la première étape de ce procédé, on ajoute à la solution aqueuse à traiter le complexant hydrosoluble constitué par le dérivé de formule (I). La quantité de complexant ajoutée est telle qu'elle soit supérieure ou égale à un équivalent de complexant par atome de lanthanide ou d'actinide à séparer. Ces complexants forment des complexes de type 1:1.

20 Pour réaliser ensuite la séparation des lanthanides et/ou des actinides, on fait circuler la solution aqueuse à traiter au voisinage de la membrane de nanofiltration et on applique une différence de pression entre les deux faces opposées de la membrane, de façon à recueillir un perméat appauvri en lanthanide (ou actinide) à séparer, et un rétentat enrichi en lanthanide (ou actinide) à séparer. La différence de pression entre les deux faces opposées de la membrane peut varier dans une large gamme, mais de
25 bons résultats sont obtenus avec une différence de pression allant de 0,2 à 0,8 MPa.

Suivant un autre de ces aspects, l'invention concerne de nouveaux complexants de type polyacides aminés de formule (I') :



30

dans laquelle :

- a = 0 ou 1 et b = 2 ou 3 ;
- c = 2 ou 3 et d = 0 ou 1 ;
- p = 0 à 3, de préférence 2

- e = 0 ou 1,
- q = 1 à 4, de préférence 2 ou 3
- f = 2 ou 3 et g = 0 ou 1

A¹, A², A³ sont identiques ou différents entre eux

5 et correspondent à un groupement acide monovalent, de préférence sélectionné dans le groupe comportant :

- COOR, -PO₃R', -SO₃R",

avec R, R', R" = H ou cation.

- les R₁ sont identiques ou différents entre eux et correspondent :

10 Δ H,

Δ alkyle en C₁-C₁₀ ou,

Δ $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{R}^9\text{R}^{10}\text{NC} - \end{matrix}$, avec a = 0, b = 1 et R⁹, R¹⁰ identiques ou différents et correspondant chacun à l'hydrogène ou à un radical monovalent hydrophile sélectionné de préférence parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence du type (cyclo)alkyle, aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;

15

R⁹, R¹⁰ correspondant plus préférentiellement encore chacun à un hydroxyalkyle en C₁-C₁₀, un alcoxyle en C₁-C₁₀, un polyol
20 avantageusement un saccharide hydrogéné.

- les R² sont identiques ou différents entre eux.
- les R³ sont identiques ou différents entre eux.
- les R⁶ sont identiques ou différents entre eux.
- les R⁷ sont identiques ou différents entre eux.

25 R², R³, R⁶, R⁷ sont identiques ou différents entre eux et correspondent à H ou à un alkyle en C₁-C₁₀ ;

- les R⁴ sont identiques ou différents entre eux et correspondent à un groupement divalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et alkyles, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et (cyclo)alkyléniques, ou les groupements aminés et/ou hydroxylés (cyclo)alkyléniques ;

30

ce groupement pouvant comporter des alcoxyles et/ou des (poly)éthers ;

- le groupement divalent R⁵ représentant un alkylène, de préférence CH₂,
35 ou un groupement répondant à la même définition que R⁴, ou

- le groupement R^8 correspondant à un hydroxyle, à A^4 répondant à la même définition que A^1 , A^2 , A^3 , à l'hydrogène ou à $-NR^9R^{10}$ avec R^9 , R^{10} identiques ou différents entre eux et représentant un radical monovalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence de type (cyclo)-alkyle aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;

5

R^8 étant plus préférentiellement encore un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un alcoxyle en C_1-C_{10} ou un polyol, avantageusement un saccharide hydrogéné,

10

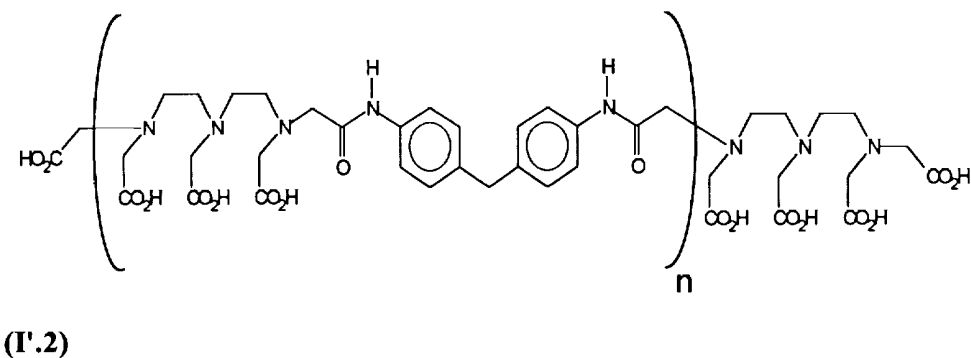
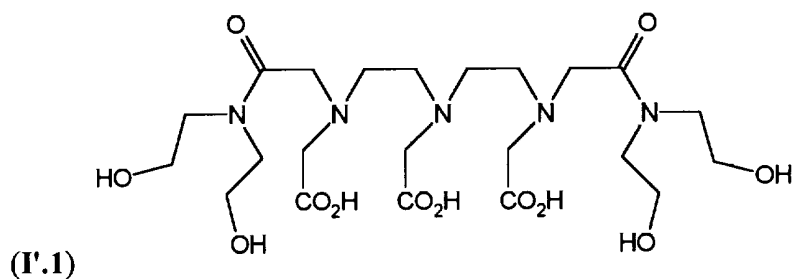
à l'exclusion de l'EDTA et du DTPA.

Ces dérivés (I') d'EDTA et de DTPA se sont révélés être d'excellents complexants des lanthanides, actinides et métaux de transition.

Ces complexants (I') sont hydrosolubles.

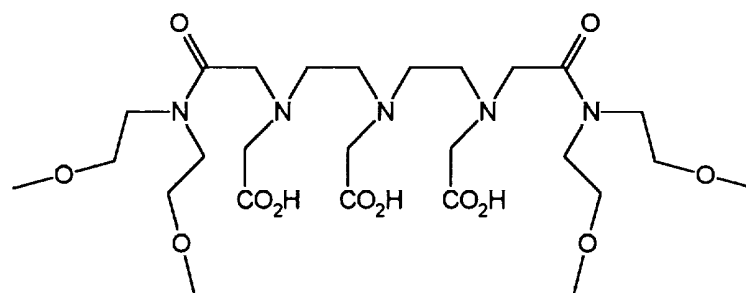
15

De manière plus préférée encore, l'invention concerne les complexants de formules suivantes :



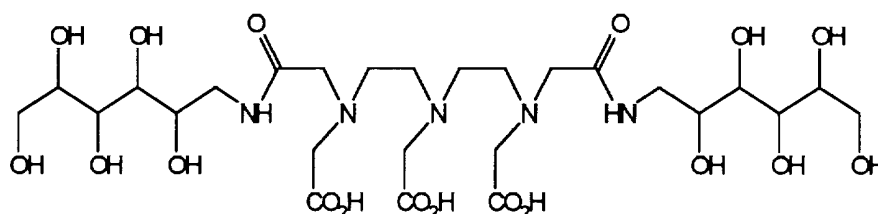
20

- n compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 100.



(I'3)

5



(I'4)

Enfin, l'invention vise l'application du procédé et des complexants (I)/(I')
 10 tels que définis ci-dessus, à la production de terres rares ou au traitement de déchets
 nucléaires notamment ceux issus des opérations de traitement - recyclage et
 combustible nucléaire usés.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples illustratifs et
 non limitatifs qui suivent et qui décrivent un dispositif pour la mise en oeuvre du
 15 procédé, des synthèses de complexants/ligands et des cas concrets de mise en oeuvre
 du procédé à l'aide de ces complexants.

EXEMPLES

DESCRIPTION DES FIGURES

- 20 On fait référence dans ce qui suit aux dessins annexés dans lesquels :
- la Fig. 1 est une représentation schématique du dispositif de mise en oeuvre du procédé de séparation selon l'invention ;
 - Les Fig. 2, 4 et 5 sont des courbes du taux de rétention en % en fonction de la concentration en complexant.
 - 25 - La Fig. 3 est une courbe de la concentration en Gd et en La dans le rétentat en fonction du rapport $\frac{\text{volume diafiltré}}{\text{volume initial}}$.
 - Les Fig. 6 à 8 sont des courbes du taux de rétention en fonction du rapport

de la $\frac{\text{concentration en complexant}}{\text{concentration en espèce à séparer}}$.

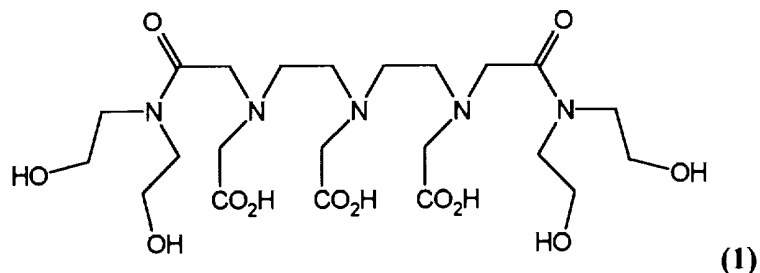
5 Sur la **Fig. 1**, on a représenté une installation d'un module de diafiltration tangentielle, qui comprend un réservoir **1** contenant l'effluent (milieu-solution-aqueux) **3** à traiter. Ce réservoir peut être maintenu à une température appropriée par un cryostat **5**. L'effluent à traiter est acheminé du réservoir **1** vers le module de filtration **11** par une conduite **7**, munie d'une pompe **9**. On soutire à partir de ce module **11** d'une part, le rétentat **R** par la conduite **13** et d'autre part, le perméat **P** par la conduite **15**. Les conduites **13** et **15** permettent l'acheminement de **R** et **P**, respectivement, dans le réservoir **1** et dans un récipient **24**. Les conduites **13** et **15** sont respectivement pourvues d'un débit-mètre **13₁** et d'un conductimètre et d'une électrode désignés par la référence commune **15₁**. Les conduites **7** et **13** sont équipées respectivement de nanomètres **17** et **19** et la conduite **13** est munie en outre d'une vanne **20**. Une conduite **21** équipée d'une vanne **23**, relie la partie de la conduite **7** située en aval de la pompe à la partie supérieure du réservoir **1**. Il est également prévu une conduite **25** d'alimentation en eau (exempte d'espèce à séparer) du réservoir **1**, au fur et à mesure que le perméat **P** est saturé dans le récipient (**24**). Cela permet une optimisation de la filtration par recyclage du rétentat.

15 Dans le module de filtration **11**, on peut utiliser des membranes tubulaires ou des modules en spirale comportant deux membranes semi-perméables enroulées en spirale autour d'un tube support creux et perforé, qui délimite un tube de collection de perméat **P**. Ces deux membranes sont maintenues à un écartement approprié par un grillage d'espacement. En l'espèce, il s'agit d'une membrane de filtration NANOMAX 5°.

25 Dans le procédé selon l'invention, on ajoute l'agent complexant à l'effluent **3**, à l'intérieur du réservoir **1**, avant de commencer le procédé de complexation/filtration.

30

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DU DTPA BIS(DIÉTHANOL)AMIDE (1)



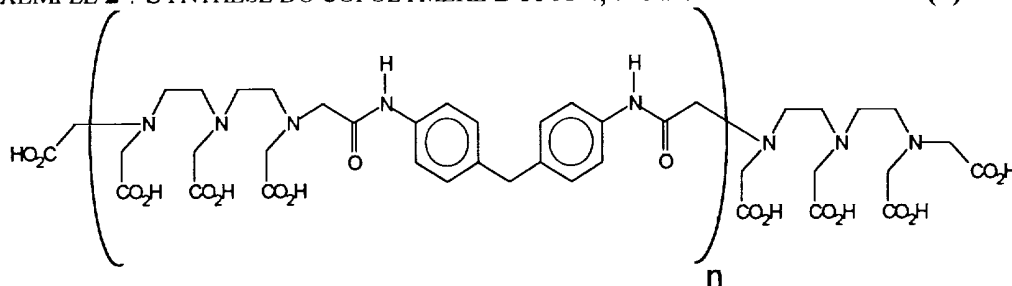
Dans un tricol de 500 mL, 10 grammes de dianhydride de DTPA (27,98 mmol) sont dissous dans 150 mL de DMF anhydre à 80°C sous atmosphère inerte (argon). 17 grammes de diéthanolamine (167,9 mmol) dans 50 mL de DMF sont ajoutés goutte-à-goutte et le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 48 heures. Le résidu huileux obtenu est séparé du solvant par décantation. Après dissolution de ce résidu dans le minimum d'eau, 800 mL d'acétone sont additionnés et le précipité visqueux est trituré, isolé du solvant par décantation, et purifié sur colonne de résine échangeuse d'ions Amberlite IR-120 par élution avec de l'eau distillée. On obtient après évaporation et séchage sous vide 7,98 g de produit (1) sous forme de poudre blanche (50 % de rendement).

RMN ¹H (D₂O) : 3,1 (t, J=6,25, 4H) ; 3,48-3,52 (t+s, 10H) ; 3,59 (t, J=6,2, 4H) ; 3,76 (t, J=5,2, 8H) ; 3,91 (s, 4H) ; 4,49 (s, 4H).

RMN ¹³C (D₂O) : 50,59, 55,88, 56,62, 58,84, 59,95 (CH₂CO₂H et NCH₂CH₂N) ; 51,75, 52,14, 60,85, 61,2 (N(CH₂CH₂OH)₂) ; 169,02, 172,6, 176,8 (CO₂H et CO).

ES-MS : ES⁻ : 566,3 ([M-H]⁻) ; 282,7 ([M-2H]²⁻/2).

EXEMPLE 2 : SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE DTPA-4,4'-MÉTHYLÈNEDIANILINE (2)



20

(2)

Dans un tricol de 250 mL, 1,179 grammes de dianhydride de DTPA (3,3 mmol) sont dissous dans 120 mL de DMF anhydre à 50°C sous atmosphère inerte (argon). 595 milligrammes de 4,4'-méthylènedianiline (3 mmol) dans 45 mL de DMF anhydre sont ajoutés goutte-à-goutte et le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 4 heures à 50°C. Le mélange réactionnel est coulé sur 500 mL d'éther diéthylique. Le précipité est filtré et lavé par 3 fois 100 mL d'éther diéthylique. Après séchage sous

25

vide, on obtient 1,28 g de produit (2) sous forme de poudre blanche (72 % de rendement).

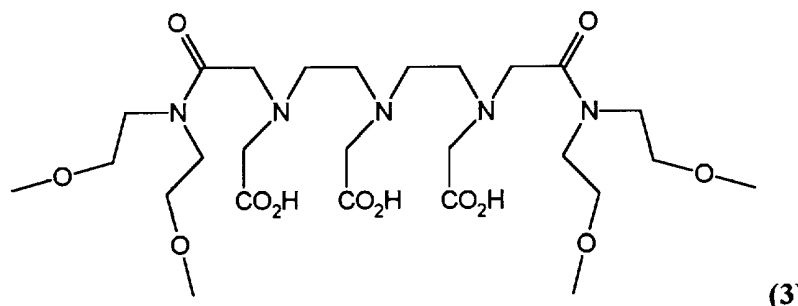
RMN ^1H (D_2O) : 7,17 (s large, 2H) ; 6,76 (m, 2H) ; 3,3-2,1 (m, 14H).

Calcul du degré de polymérisation par RMN ^1H : soit :

$$5 \quad R = \text{surface CH aromatiques} / \text{surface CH}_2 \text{ aliphatiques} = 0,296$$

$$n = -18R / (20R - 8) = 2,57$$

EXEMPLE 3 : SYNTHÈSE DU DTPA BIS-(DI(2-MÉTHOXYÉTHYL)AMIDE) (3)



10 À 5 grammes de dianhydride de DTPA (0,014 mol), dissous dans 80 mL de DMF anhydre sous argon à 80°C, sont ajoutés goutte-à-goutte 12,4 mL de bis(2-méthoxyéthyl)amine (0,084 mol) dissous dans 40 mL de DMF anhydre. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures. Après concentration et addition de diéthyléther, le précipité huileux est séparé des solvants par décantation.

15 Ce résidu est dissous dans un minimum de CHCl_3 et reprécipité dans Et_2O . Après séchage sous vide, on obtient une mousse hygroscopique (3) (6,43 g, 74 % de rendement) utilisée sans purification supplémentaire.

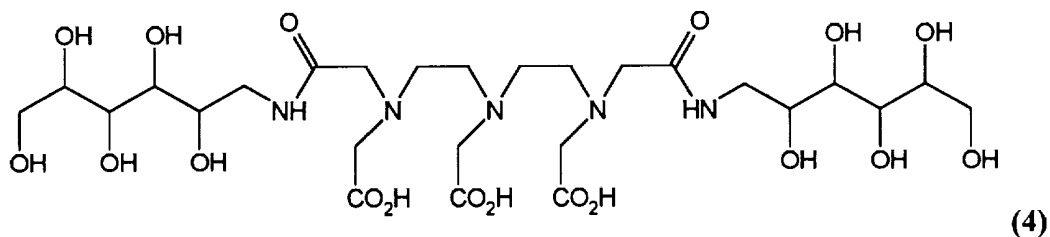
RMN ^1H ($\text{D}_2\text{O} + \text{NaOD}$) : 2,50 (t, 4H) ; 2,52 (t, 4H) ; 2,98 (s, 2H) ; 3,11 (s, 4H) ; 3,31 (s, 6H) ; 3,32 (s, 6H) ; 3,51 (s, 4H) ; 3,53-3,56 (m, 16H).

20 RMN ^{13}C (D_2O) : 45,94, 47,03, 47,81, 49,75, 53,69, 56,29, 57,78, 67,16, 69,56, 69,69 (CH_2) ; 58,63, 59,07, (OCH_3) ; 166,9, 170,5, 175,7 (CO_2H et CO).

ES-MS : ES^- : 622,1 ($[\text{M}-\text{H}]^-$) ; ES^+ : 624,3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) ; 646,2 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

EXEMPLE 4 : SYNTHÈSE DU DTPA BIS(1-DEOXY-1-AMIDOSORBITOL) (4)

25



Dans un tricol de 500 mL, 5 grammes de dianhydride de DTPA (0,014 mole) sont dissous dans 100 mL de DMF anhydre à 70°C sous argon. 5,32 grammes de 1-deoxy-1-amino-sorbitol (0,029 mol) dissous dans 40 mL de DMSO sont ajoutés goutte-à-goutte et le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures. Le résidu visqueux issu de la réaction est séparé des solvants après décantation. Il est ensuite dissous dans un minimum d'eau et reprecipité par addition d'acétone. L'opération est répétée une deuxième fois et l'huile résiduelle est séparée par décantation et séchée sous vide pour donner une mousse blanche légèrement teintée (4) (6,66g, 66 % de rendement).

10 RMN ¹³C (D₂O) : 42,17, 47,14, 49,61, 53,41, 56,73, 57,48, 63,16 (CH₂) ; 69,44, 71,08, 71,18, 71,38 (CH) ; 171,0, 178,86 (CO₂H et CO).
ES-MS : ES⁺ : 741,2 ([M+Na]⁺).

EXEMPLE 5 :

15 Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de gadolinium (Gd) et 2 mmol/L de lanthane (La) sous forme de nitrates de gadolinium et de lanthane hexahydratés. On utilise un module de filtration plan-spiralée équipé de la membrane NANOMAX 50, commercialisée par la firme MILLIPORE et d'une surface S=0,4 m². La membrane plan-spiralée NANOMAX 50 présente une perméabilité à l'eau bidistillée de 10 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 25°C. On ajoute à la solution aqueuse à traiter un agent complexant constitué par le DTPA.

On réalise la séparation Gd/La dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire ΔP = 0,5 MPa,
- température = 20°C,
- 25 - débit de rétentat = 500 L/h,
- [NaNO₃]=0,5 mol/L.

On réalise plusieurs expériences en ajoutant le complexant à des concentrations variant de 0 à 2 équivalents d'unité de DTPA par atome de gadolinium.

Le taux de rétention est défini par la formule suivante :

$$30 \quad TR = [(C_0 - C_p) / C_0] \times 100$$

où C₀ représente la concentration de l'élément dans l'alimentation et C_p la concentration de l'élément dans le perméat.

Les résultats des expériences sont donnés dans la figure 2.

35 Les résultats de la figure 2 montrent que le taux de rétention du gadolinium est supérieur à celui du lanthane lorsque la solution contient entre 0 et 2 équivalents d'unité de DTPA par atome de gadolinium. La différence entre le taux de rétention du

gadolinium et celui du lanthane est maximale lorsque le rapport [complexant]/[gadolinium] est égal à 1. Cette différence vaut alors 14 %.

EXEMPLE 6 :

5 Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de gadolinium (Gd) et 2 mmol/L de lanthane (La) sous forme de nitrates de gadolinium et de lanthane hexahydratés. On utilise un module de filtration plan-spiralé équipé de la membrane NANOMAX 50 d'une surface $S=0,4 \text{ m}^2$. On ajoute à la solution aqueuse à
10 d'unité de DTPA par atome de gadolinium. Le volume total de la solution à filtrer est de 4 litres.

On réalise la filtration de la solution de Gd et de La dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire $\Delta P = 0,5 \text{ MPa}$,
- température = 20°C ,
- 15 - débit de rétentat = 500 L/h ,
- $[\text{NaNO}_3]=0,5 \text{ mol/L}$,
- $\text{pH}=3,8$.

Il s'agit ici d'une expérience de diafiltration, c'est-à-dire que le perméat est évacué du réservoir où se trouve la solution à filtrer, et une solution aqueuse ne contenant ni Gd
20 ni La est ajoutée dans le même temps à la solution à traiter. Cette configuration permet de travailler avec un volume constant dans le réservoir contenant la solution à filtrer.

Les résultats des expériences sont donnés dans la figure 3.

Les résultats de la figure 3 montrent que la concentration en gadolinium dans le rétentat baisse beaucoup moins vite que celle du lanthane. Au terme de cette
25 expérience, c'est-à-dire lorsque le rapport du volume total diafiltré sur le volume du rétentat a atteint la valeur de 20, on a éliminé 88 % du lanthane initial et seulement 8 % du gadolinium initial.

30 EXEMPLE 7 :

Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de gadolinium (Gd) et 2 mmol/L de lanthane (La) sous forme de nitrates de gadolinium et de lanthane hexahydratés. On utilise un module de filtration plan équipé de la membrane SEPA MQ-09 (d'une surface $S=0,015 \text{ m}^2$). La membrane plane SEPA MQ-09
35 présente une perméabilité à l'eau bidistillée de $4,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ à 25°C . On ajoute à la solution aqueuse à traiter un agent complexant constitué par le complexant (3) de l'exemple 3.

On réalise la séparation Gd/La dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire $\Delta P = 0,6$ MPa,
- température = 20°C ,
- débit de rétentat = 80 L/h,

- 5 - $2 < \text{pH} < 4$,
 - $[\text{NaNO}_3] = 0,1$ mol/L

On réalise plusieurs expériences en ajoutant le complexant à des concentrations variant de 0 à 2 équivalents d'unité complexante de complexant (3) par atome de gadolinium.

- 10 Les résultats des expériences sont donnés la figure 4.

Les résultats de la figure 4 montrent que le taux de rétention du gadolinium est supérieur à celui du lanthane dès que l'on ajoute du complexant (3) à la solution à traiter. La différence entre le taux de rétention du gadolinium et celui du lanthane est maximale lorsque le rapport $[\text{complexant}]/[\text{gadolinium}]$ est égal à 1. Cette différence

- 15 vaut alors 11 %.

EXEMPLE 8 :

- 20 Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de gadolinium (Gd) et 2 mmol/L de lanthane (La) sous forme de nitrates de gadolinium et de lanthane hexahydratés. On utilise un module de filtration plan équipé de la membrane SEPA MQ-09 (d'une surface $S = 0,015$ m²). La membrane plane SEPA MQ-09 présente une perméabilité à l'eau bidistillée de $4,5$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 25°C . On ajoute à la solution aqueuse à traiter un agent complexant constitué par le complexant (2) de l'exemple 2.

- 25 On réalise la séparation Gd/La dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire $\Delta P = 0,6$ MPa,
- température = 20°C ,
- débit de rétentat = 80 L/h,
- $3 < \text{pH} < 5$,

- 30 - $[\text{NaNO}_3] = 0,1$ mol/L

On réalise plusieurs expériences en ajoutant le complexant à des concentrations variant de 0 à 1,5 équivalents d'unité complexante de complexant (2) par atome de gadolinium.

Les résultats des expériences sont donnés la figure 5.

- 35 Les résultats de la figure 5 montrent que le taux de rétention du gadolinium est supérieur à celui du lanthane dès que l'on ajoute du complexant (2) à la solution à traiter. La différence entre le taux de rétention du gadolinium et celui du lanthane est

maximale lorsque la concentration totale en complexant **(2)** vaut 0,7 mmol/L. Cette différence vaut alors 21 %.

EXEMPLE 9 :

5 Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de gadolinium (Gd) et 2 mmol/L de lanthane (La) sous forme de nitrates de gadolinium et de lanthane hexahydratés. On utilise un module de filtration plan équipé de la membrane SEPA MG-17 (d'une surface $S=0,015 \text{ m}^2$). La membrane plane SEPA MG-17 présente une perméabilité à l'eau bidistillée de $2,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à 25°C . On ajoute à
10 la solution aqueuse à traiter un agent complexant constitué par le DTPA.

On réalise la séparation Gd/La dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire $\Delta P = 0,6 \text{ MPa}$,
- température = 20°C ,
- débit de rétentat = 80 L/h ,
- 15 - pH = 3,8.

On réalise plusieurs expériences en ajoutant le complexant à des concentrations variant de 0 à 2 équivalents d'unité DTPA par atome de gadolinium.

Les résultats des expériences sont donnés la figure 6.

Les résultats de la figure 6 montrent que le taux de rétention du gadolinium est
20 supérieur à celui du lanthane lorsque la solution contient entre 0 et 2 équivalents d'unité de DTPA par atome de gadolinium. La différence entre le taux de rétention du gadolinium et celui du lanthane est maximale lorsque le rapport [complexant]/[gadolinium] est égal à 1. Cette différence vaut alors 45 %.

25 EXEMPLE 10 :

Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de gadolinium (Gd) et 2 mmol/L de lanthane (La) sous forme de nitrates de gadolinium et de lanthane hexahydratés. On utilise un module de filtration plan équipé de la membrane SEPA MG-17 (d'une surface $S=0,015 \text{ m}^2$). La membrane plane SEPA MG-17
30 présente une perméabilité à l'eau bidistillée de $2,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à 25°C . On ajoute à la solution aqueuse à traiter un agent complexant constitué par le complexant **(1)** de l'exemple 1.

On réalise la séparation Gd/La dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire $\Delta P = 0,6 \text{ MPa}$,
- 35 - température = 20°C ,
- débit de rétentat = 80 L/h ,
- pH = 3,8.

On réalise plusieurs expériences en ajoutant le complexant à des concentrations variant de 0 à 2 équivalents d'unité de complexant (1) par atome de gadolinium.

Les résultats des expériences sont donnés la figure 7.

5 Les résultats de la figure 7 montrent que le taux de rétention du gadolinium est supérieur à celui du lanthane lorsque la solution contient entre 0 et 2 équivalents d'unité de complexant (1) par atome de gadolinium. La différence entre le taux de rétention du gadolinium et celui du lanthane est maximale lorsque le rapport [complexant]/[gadolinium] est égal à 0,8. Cette différence vaut alors 82 %.

10 EXEMPLE 11 :

Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 2 mmol/L de lanthane (La) et 2 mmol/L d'uranyle (UO_2) sous forme de nitrates de lanthane et d'uranyle hexahydratés. On utilise un module de filtration plan équipé de la membrane SEPA MG-17 (d'une surface $S=0,015 \text{ m}^2$). La membrane plane SEPA MG-17 présente une

15 perméabilité à l'eau bidistillée de $2,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à 25°C . On ajoute à la solution aqueuse à traiter un agent complexant constitué par le complexant (1) de l'exemple 1.

On réalise la séparation La/ UO_2 dans les conditions suivantes :

- pression transmembranaire $\Delta P = 0,6 \text{ MPa}$,

- température = 20°C ,

20 - débit de rétentat = 80 L/h ,

- pH = 3,8.

On réalise plusieurs expériences en ajoutant le complexant à des concentrations variant de 0 à 2 équivalents d'unité de complexant (1) par atome de lanthane.

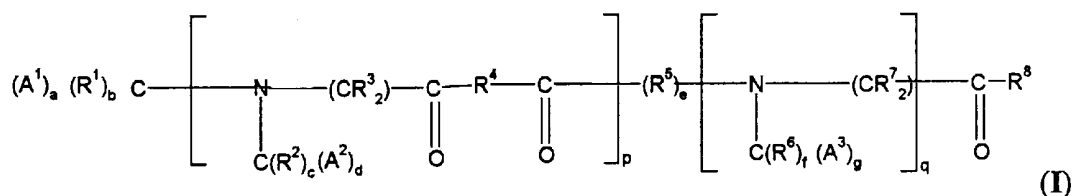
Les résultats des expériences sont donnés la figure 8.

25 Les résultats de la figure 8 montrent que le taux de rétention du lanthane est supérieur à celui de l'uranyle lorsque la solution contient entre 0 et 2 équivalents d'unité de complexant (1) par atome de lanthane. La différence entre le taux de rétention du lanthane et celui de l'uranyle est maximale lorsque le rapport [complexant]/[lanthane] est égal à 1. Cette différence vaut alors 54 %.

REVENDEICATIONS :

1 - Procédé pour séparer, en milieu aqueux, les lanthanides entre eux et/ou les lanthanides des actinides et/ou les actinides entre eux et/ou d'autres métaux de transition, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 5 - 1 - traitement du milieu aqueux à l'aide d'au moins un ligand choisi dans le groupe comprenant l'acide EthylèneDiamineTétraAcétique (EDTA) et/ou des polyacides aminés linéaires ou cycliques, de préférence linéaires de formule (I) suivante :



10 dans laquelle :

- a = 0 ou 1 et b = 2 ou 3 ;
- c = 2 ou 3 et d = 0 ou 1 ;
- p = 0 à 3, de préférence 2
- e = 0 ou 1,

- 15 - q = 1 à 4, de préférence 2 ou 3
 - f = 2 ou 3 et g = 0 ou 1

A^1, A^2, A^3 sont identiques ou différents entre eux

et correspondent à un groupement acide monovalent, de préférence sélectionné dans le groupe comportant :

- 20 - $COOR, -PO_3R', -SO_3R''$,
 avec $R, R', R'' = H$ ou cation ;
 - les R_i sont identiques ou différents entre eux et correspondent :

$\Delta H,$

Δ alkyle en C_1-C_{10} ou,

- 25 $\Delta R^9 R^{10} \overset{O}{\parallel} NC -$, avec a = 0, b = 1 et R^9, R^{10} identiques ou différents et correspondant chacun à l'hydrogène ou à un radical monovalent hydrophile sélectionné de préférence parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence du type (cyclo)alkyle, aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;
- 30

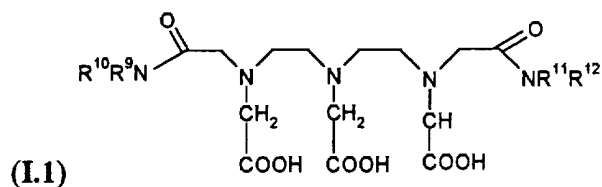
- R^9 , R^{10} correspondant plus préférentiellement encore chacun à un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un alcoyle en C_1-C_{10} , un polyol avantageusement un saccharide hydrogéné ;
- 5 - les R^2 sont identiques ou différents entre eux,
 les R^3 sont identiques ou différents entre eux,
 les R^6 sont identiques ou différents entre eux,
 les R^7 sont identiques ou différents entre eux,
 R^2 , R^3 , R^6 , R^7 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à H ou à un alkyle en C_1-C_{10} ;
- 10 - les R^4 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à un groupement divalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et alkyles, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et (cyclo)alkyléniques, ou les groupements aminés et/ou hydroxylés (cyclo)alkyléniques ;
 ce groupement pouvant comporter des alcoyles et/ou des (poly)éthers ;
- 15 - le groupement divalent R^5 représentant un alkylène, de préférence CH_2 , ou un groupement répondant à la même définition que R^4 , ou
- 20 - le groupement R^8 correspondant à un hydroxyle, à A^4 répondant à la même définition que A^1 , A^2 , A^3 , à l'hydrogène ou à $-NR^9R^{10}$ avec R^9 , R^{10} identiques ou différents entre eux et représentant un radical monovalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence de type (cyclo)-alkyle aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;
- 25 R^8 étant plus préférentiellement encore un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un alcoyle en C_1-C_{10} ou un polyol, avantageusement un saccharide hydrogéné,
- 30 - 2 - (nano)filtration de la solution aqueuse traitée à l'aide du ligand (I), sous une pression transmembranaire supérieure ou égale à 0,01 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,1 MPa, et plus préférentiellement encore comprise entre 0,2 et 1,0 MPa,
 de manière à recueillir, d'une part, un rétentat enrichi en au moins une espèce de lanthanides, d'actinides ou d'autres métaux de transition, cette espèce étant
- 35 celle au moins en partie complexée au ligand (I), et d'autre part, un perméat appauvri en ladite espèce ;

- 3 - éventuellement récupération des complexes ligand/espèce(s) à séparer dans le rétentat, et traitement de ces complexes à l'aide d'agent(s) de décomplexation approprié(s), de façon à recueillir, d'une part, les ligands et, d'autre part, le (ou les) espèce(s) visée(s).

5 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on procède à une complexation sélective des ions du (ou des) métal(aux) à séparer.

 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des ligands (I) de masse moléculaire supérieure au seuil de coupure de la membrane de nanofiltration.

10 4 - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un ligand de formule (I.1) :



15

dans laquelle R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} sont identiques ou différents entre eux et représentent chacun un radical monovalent hydrophile répondant à la même définition que celle donnée pour R^9 , R^{10} dans la revendication 1, les radicaux éthanoyle, méthoxyéthyle, sorbitoyle étant plus spécialement préférés.

20 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on sépare plusieurs espèces métalliques appartenant à la famille des lanthanides et/ou des actinides, cette séparation s'opérant par complexations successives des ions de chacune de ces espèces à séparer, en choisissant le ligand sélectif idoine pour chacune d'elles (étape 1) et en mettant en oeuvre, après chaque
25 complexation, une nanofiltration (étape 2) et une décomplexation/collecte (étape 3).

 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise une membrane de nanofiltration réalisée à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe de polymères comprenant :

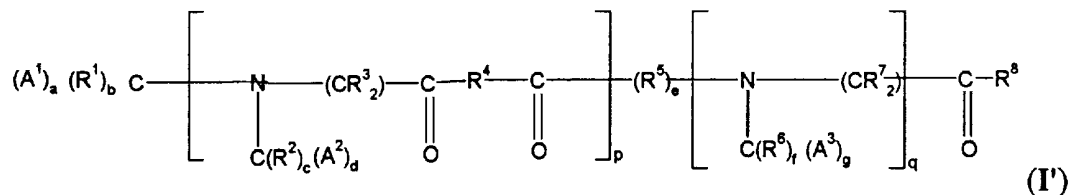
30 les polyaramides, les polysulfones sulfonés, les polybenzimidazolones, les polyfluorures de vinyldidène greffés ou non, les polyamides, les esters cellulosiques, les éthers cellulosiques ou les ionomères perfluorés, les associations de ces polymères et les copolymères obtenus à partir de monomères d'au moins deux de ces polymères.

 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la membrane sélectionnée possède un seuil de coupure exprimé en g/mol qui se
35 définit comme suit :

	100 - 5 000
de préférence	200 - 2 000
et plus préférentiellement encore	500 - 1 500

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fixe le pH du milieu, de préférence, de la solution aqueuse constituant le milieu de complexation/séparation, entre 1 à 6.

9 - Complexant de formule (I) :



10

dans laquelle :

- a = 0 ou 1 et b = 2 ou 3 ;
- c = 2 ou 3 et d = 0 ou 1 ;
- p = 0 à 3, de préférence 2
- e = 0 ou 1,

15

- q = 1 à 4, de préférence 2 ou 3
- f = 2 ou 3 et g = 0 ou 1

A^1, A^2, A^3 sont identiques ou différents entre eux

et correspondent à un groupement acide monovalent, de préférence sélectionné dans le groupe comportant :

20

- $COOR, -PO_3R', -SO_3R''$,

avec $R, R', R'' = H$ ou cation.

- les R_1 sont identiques ou différents entre eux et correspondent :

$\Delta H,$

Δ alkyle en C_1-C_{10} ou,

25

$\Delta R^9 R^{10} \overset{O}{\parallel} NC -$, avec a = 0, b = 1 et R^9, R^{10} identiques ou différents et correspondant chacun à l'hydrogène ou à un radical monovalent hydrophile sélectionné de préférence parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence du type (cyclo)alkyle, aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;

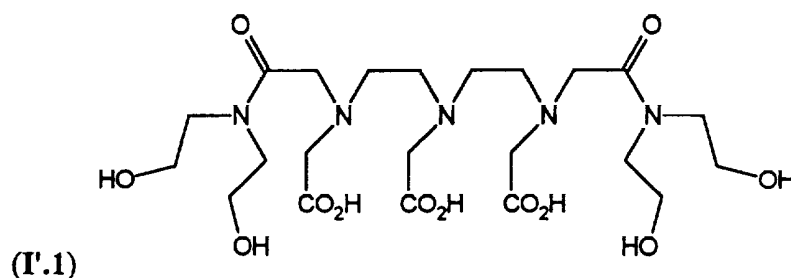
30

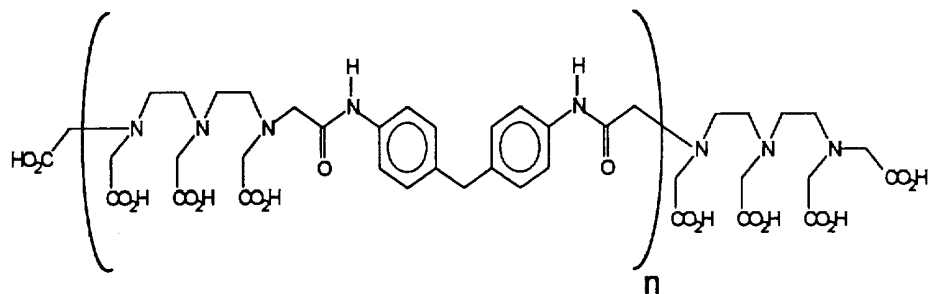
R^9 , R^{10} correspondant plus préférentiellement encore chacun à un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un alcoyle en C_1-C_{10} , un polyol avantageusement un saccharide hydrogéné.

- les R^2 sont identiques ou différents entre eux.
- 5 - les R^3 sont identiques ou différents entre eux.
- les R^6 sont identiques ou différents entre eux.
- les R^7 sont identiques ou différents entre eux.
- R^2 , R^3 , R^6 , R^7 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à H ou à un alkyle en C_1-C_{10} ;
- 10 - les R^4 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à un groupement divalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et alkyles, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et (cyclo)alkyléniques, ou les groupements aminés et/ou hydroxylés (cyclo)alkyléniques ;
- ce groupement pouvant comporter des alcoyles et/ou des (poly)éthers ;
- le groupement divalent R^5 représentant un alkylène, de préférence CH_2 , ou un groupement répondant à la même définition que R^4 , ou
- le groupement R^8 correspondant à un hydroxyle, à A^4 répondant à la même définition que A^1 , A^2 , A^3 , à l'hydrogène ou à $-NR^9R^{10}$ avec R^9 , R^{10}
- 20 identiques ou différents entre eux et représentant un radical monovalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence de type (cyclo)-alkyle aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;
- 25 R^8 étant plus préférentiellement encore un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un alcoyle en C_1-C_{10} ou un polyol, avantageusement un saccharide hydrogéné,

à l'exclusion de l'EDTA et du DTPA.

- 30 10 - Complexants selon la revendication 9 de formules suivantes :

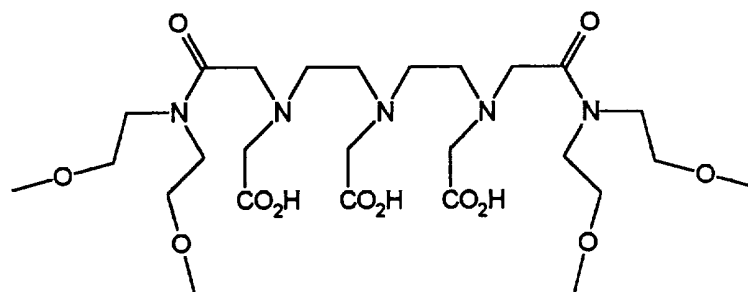




(I'.2)

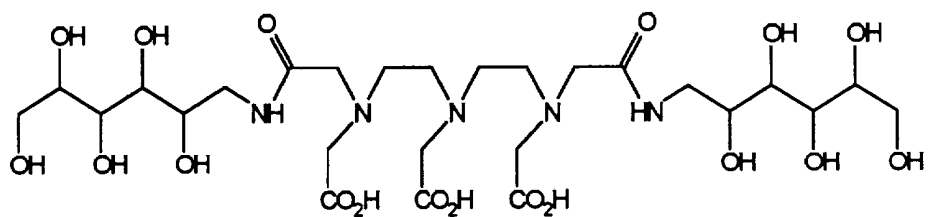
5

- n compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 100.



(I'3)

10



(I'.4)

15

11 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, et des complexants selon les revendications 9 et 10, à la production de terres rares ou au traitement de déchets nucléaires notamment ceux issus des opérations de traitement - recyclage des combustibles nucléaires usés.

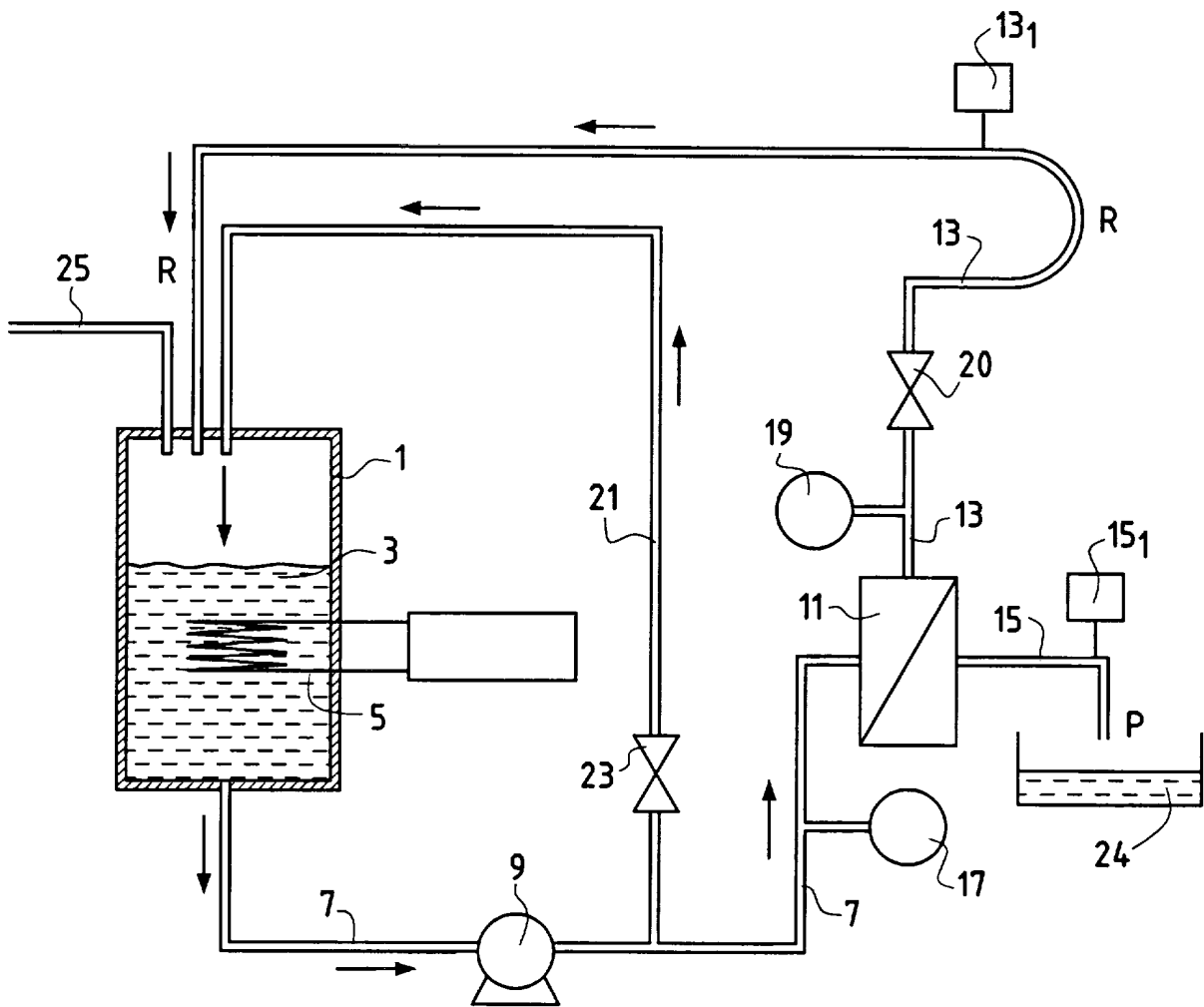


FIG.1

2/5

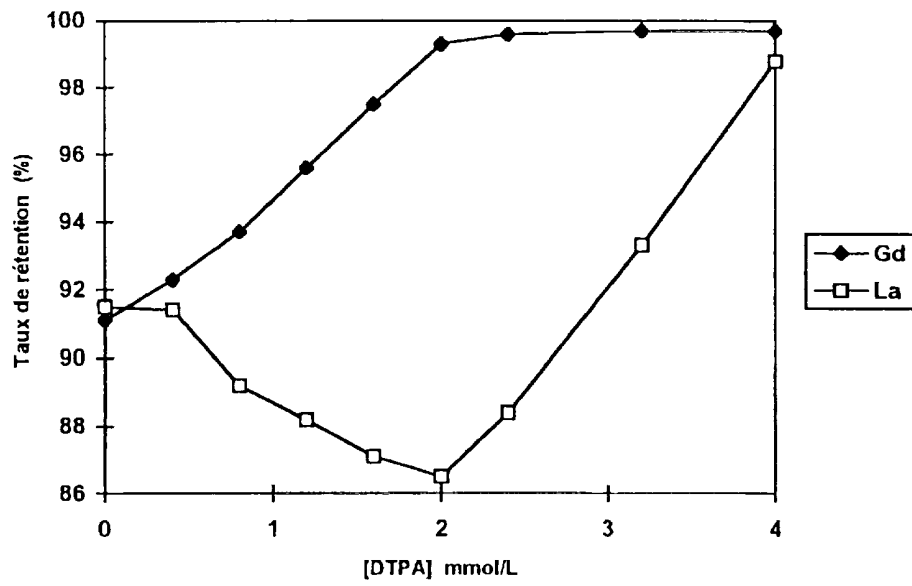


FIG.2

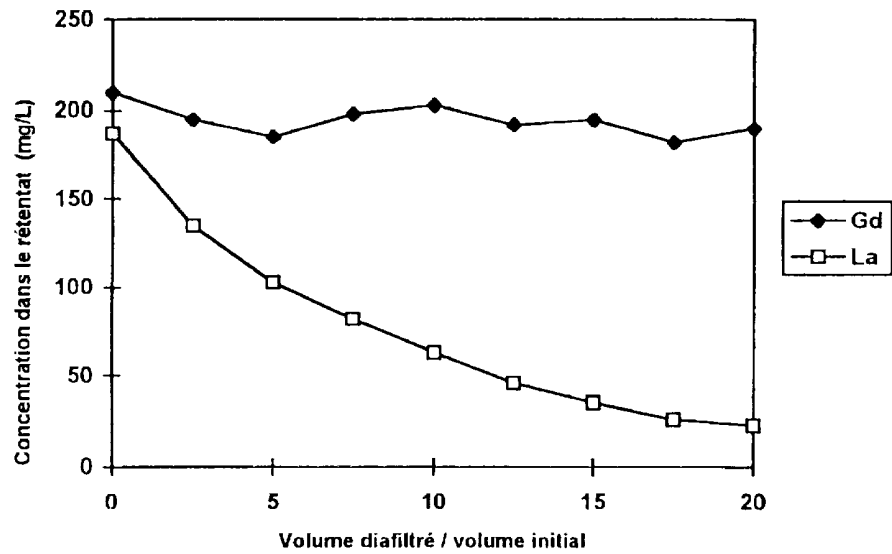


FIG.3

3/5

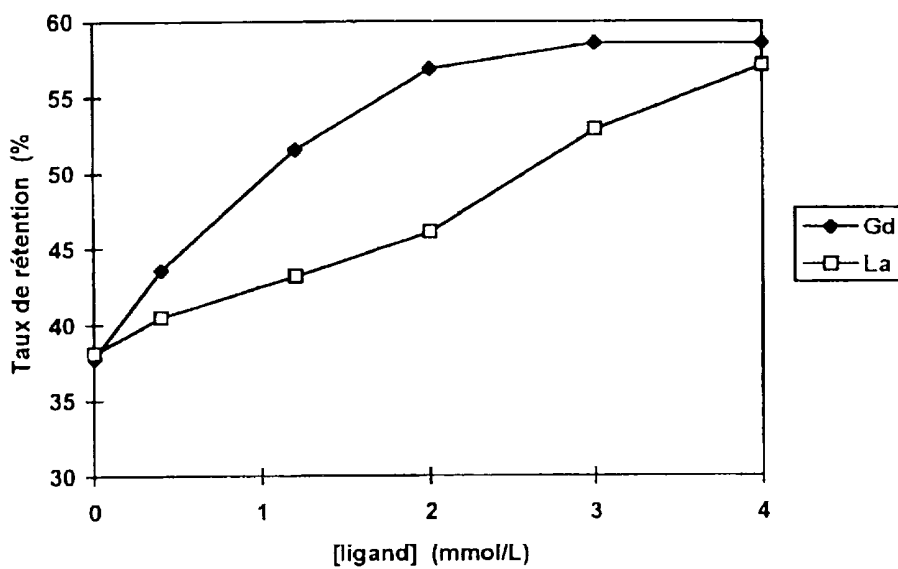


FIG.4

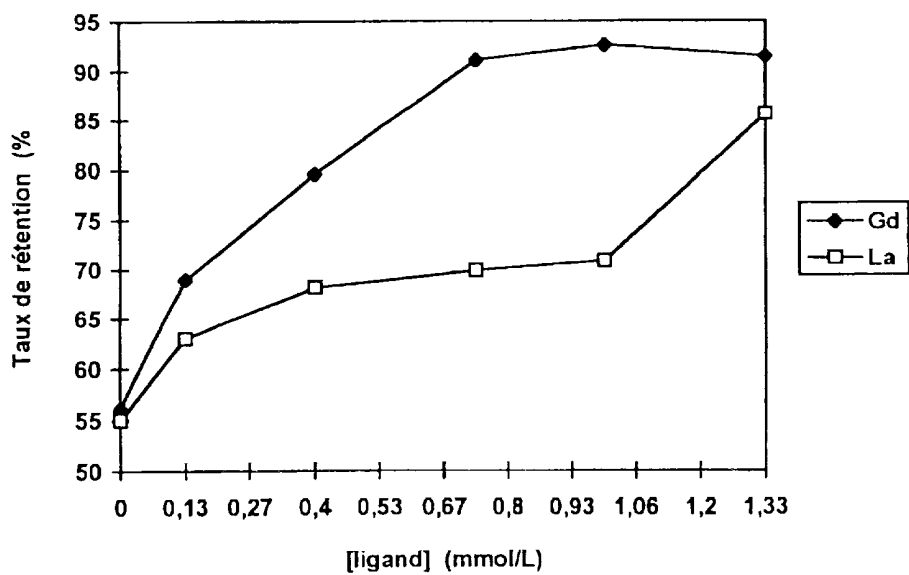


FIG.5

4/5

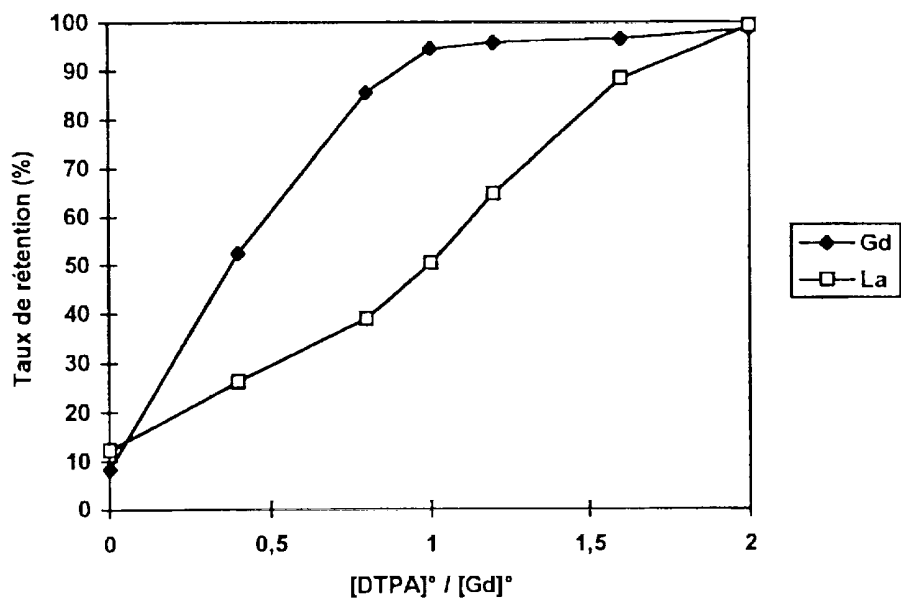


FIG.6

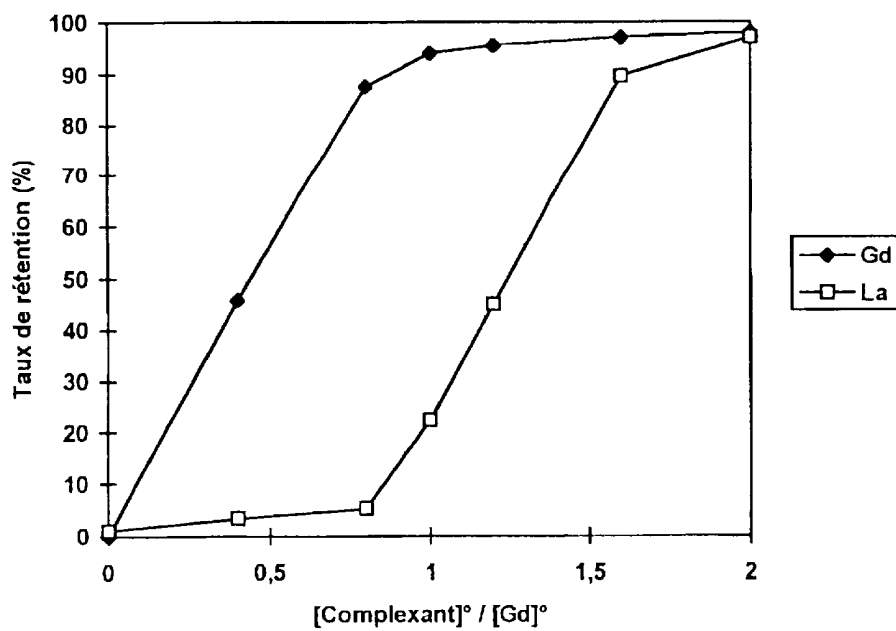


FIG.7

5/5

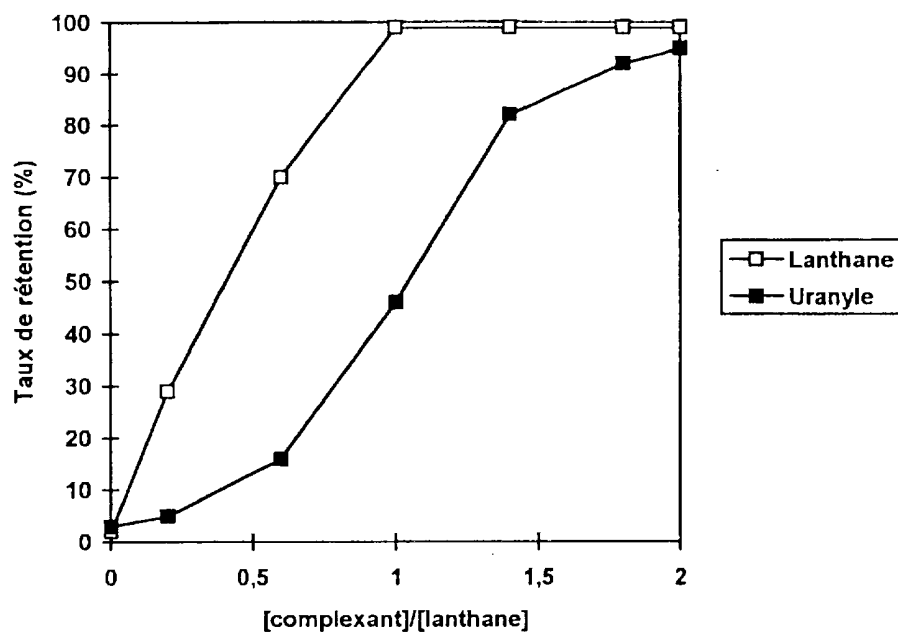


FIG.8

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	FR 2 731 831 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 20 septembre 1996 (1996-09-20) * page 3, ligne 20 - page 4, ligne 7 * * page 6, ligne 7 - ligne 18 * * page 8, ligne 18 - ligne 34; figures 1-4; exemples 1,13-16 *	1-11	
X	WO 98 47856 A (NYCOMED IMAGING AS) 29 octobre 1998 (1998-10-29)	9,10	
Y	* page 1, ligne 1 - page 2, ligne 9 * * page 4, ligne 18 - page 5, ligne 24 *	1-8,11	
Y	WO 95 27681 A (MEMBRANE PRODUCTS KIRYAT WEIZMANN LTD.) 19 octobre 1995 (1995-10-19) * page 8, ligne 10 - page 9, ligne 14; figure 2 *	1-3,5,6,11	
Y	GB 1 193 596 A (UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION) 3 juin 1970 (1970-06-03) * le document en entier *	1,2,5,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
Y	EP 0 436 579 B (NYCOMED SALUTAR INC) 4 août 1993 (1993-08-04) * page 4; revendications 1-9 *	4,9,10	C22B C07C C01G B01D G21F
A	US 5 078 986 A (BOSWORTH M.E. ET AL.) 7 janvier 1992 (1992-01-07) * revendication 4 *	9,10	
A	GB 2 229 312 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC) 19 septembre 1990 (1990-09-19) * page 2, ligne 7 - ligne 9; revendication 1 *	9,11	
	-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
15 février 2000		Bombeke, M	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2
EPO FORM 1600 03.82 (P04C15)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 573195
FR 9906902

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR 2 354 290 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 6 janvier 1978 (1978-01-06) * revendication 1; figures 1-4 *	1, 9, 11
A	US 5 550 160 A (SMITH S.V. ET AL.) 27 août 1996 (1996-08-27) * revendications 1, 3 *	9, 10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 février 2000		Bombeke, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)