

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 janvier 2008 (10.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2008/003681 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
**B01D 11/04** (2006.01) **C22B 60/02** (2006.01)  
**G21C 19/46** (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2007/056651
- (22) Date de dépôt international : 2 juillet 2007 (02.07.2007)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
06 52772 3 juillet 2006 (03.07.2006) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NU-  
CLEAIRES** [FR/FR]; 2, rue Paul Dautier, F-78140 Velizy  
Villacoublay (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MOULIN,  
Jean-Paul** [FR/FR]; 33, rue Baudin, F-78390 Bois D'arcy  
(FR). **ANDREOLETTI, Gilbert** [FR/FR]; 17, allée des  
raz-bannes, F-50460 Urville-nacqueville (FR). **BOUR-  
DET, Patrick** [FR/FR]; 17bis rue du Docteur Grellière,  
F-78640 Neauphle Le Chateau (FR).
- (74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; Brevatome, 3, rue du  
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING A CHEMICAL ELEMENT FROM URANIUM (VI) USING AN AQUEOUS NITRIC PHASE, IN A URANIUM EXTRACTION CYCLE

(54) Titre : PROCEDE POUR SEPARER UN ELEMENT CHIMIQUE DE L'URANIUM(VI) A PARTIR D'UNE PHASE AQUEUSE NITRIQUE, DANS UN CYCLE D'EXTRACTION DE L'URANIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method for very effectively separating a chemical element from uranium using an aqueous acid phase, in a uranium extraction cycle, when this chemical element is present in said phase with a concentration below that of the uranium, or even in trace amount, and when, in addition, it is less extractable by the extractant used in this extraction cycle than uranium. The chemical element may in particular be neptunium (IV) or thorium 228. Applications: reprocessing of irradiated nuclear fuels.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé permettant de séparer très efficacement un élément chimique de l'uranium à partir d'une phase aqueuse acide, dans un cycle d'extraction de l'uranium, lorsque cet élément chimique est présent dans ladite phase à une concentration inférieure à celle de l'uranium, voire à l'état de traces, et qu'il est, de plus, moins extractible par l'extractant utilisé dans ce cycle d'extraction que ne l'est l'uranium. L'élément chimique peut notamment être le neptunium(IV) ou le thorium 228. Applications : retraitement des combustibles nucléaires irradiés.

WO 2008/003681 A1

**PROCEDE POUR SEPARER UN ELEMENT CHIMIQUE DE  
L'URANIUM(VI) A PARTIR D'UNE PHASE AQUEUSE NITRIQUE,  
DANS UN CYCLE D'EXTRACTION DE L'URANIUM**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à un procédé permettant de séparer très efficacement un élément chimique de l'uranium(VI) à partir d'une phase aqueuse nitrique, dans un cycle d'extraction de l'uranium et ce, lorsque cet élément chimique est présent dans cette phase aqueuse à une concentration inférieure à celle de l'uranium(VI), voire à l'état de traces, et qu'il est, de plus, moins extractible par l'extractant utilisé dans ce cycle d'extraction que ne l'est l'uranium(VI).

L'élément chimique peut notamment être un actinide tétravalent comme le neptunium ou le thorium 228 (qui est un produit de décroissance de l'uranium 232), mais le procédé selon l'invention peut également s'appliquer à la séparation de tout autre élément chimique susceptible d'être partiellement co-extrait avec l'uranium d'une phase aqueuse acide, dans un cycle d'extraction de l'uranium, comme le zirconium.

Le procédé selon l'invention peut notamment être mis en -uvre dans le cadre d'un procédé de retraitement des combustibles nucléaires irradiés, et en particulier dans le cycle de purification de l'uranium dénommé "*deuxième cycle uranium*" du procédé PUREX ou de tout autre procédé dérivé de celui-ci, soit dans l'objectif de faciliter la décontamination de

l'uranium vis-à-vis d'un polluant comme le neptunium, soit dans l'objectif de récupérer un élément chimique qui est présent à l'état de traces dans le flux aqueux concentré en uranium, issu du premier cycle de purification de ce procédé, et qui est susceptible d'être valorisé - ce qui est notamment le cas du thorium 228 -, ces deux objectifs n'étant, d'ailleurs, pas exclusifs l'un de l'autre.

#### **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

10 Dans les usines modernes de retraitement des combustibles nucléaires usés telles que les usines UP3 et UP2-800 de la COGEMA en France, Thorp au Royaume-Uni ou Rokkasho au Japon, le retraitement des combustibles usés est basé sur le procédé PUREX et comprend plusieurs cycles de purification.

Le premier cycle de purification vise à séparer conjointement l'uranium et le plutonium des produits de fission puis à réaliser une partition de ces deux éléments en deux flux.

20 Ainsi, ce premier cycle commence par une opération consistant à co-extraire l'uranium et le plutonium, le premier au degré d'oxydation VI, le second au degré d'oxydation IV, d'une phase aqueuse nitrique qui résulte de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique et qui est appelée, de ce fait, liqueur de dissolution.

Cette co-extraction est réalisée au moyen d'une phase organique non miscible à l'eau, qui est constituée d'un extractant ayant une forte affinité pour l'uranium(VI) et le plutonium(IV), en l'espèce le phosphate de tri-*n*-butyle (ci-après TBP), en général à

30% en volume dans un diluant organique, en général un hydrocarbure comme le tétrapropylène hydrogéné (ci-après TPH) ou le *n*-dodécane ou encore l'« odourless kerosene ». Elle est complétée par un lavage de la phase organique qui est réalisé au moyen d'une solution aqueuse nitrique et qui est destiné à parfaire la décontamination de l'uranium et du plutonium vis-à-vis des produits de fission.

L'opération de partition de l'uranium et du plutonium est pratiquée ensuite. Elle repose sur une altération volontaire du degré d'oxydation du plutonium(IV) qui est amené à l'état trivalent, où il est très peu extractible par le TBP, pour favoriser son passage dans une solution aqueuse nitrique et le séparer ainsi de l'uranium(VI) qui reste, lui, dans la phase organique. Cette réduction est réalisée à l'aide d'un agent réducteur, le nitrate uraneux, et d'un agent anti-nitreux, l'hydrazine, dont le rôle est de stabiliser à la fois le nitrate uraneux et le plutonium(III) par destruction de l'acide nitreux.

Le neptunium présent dans la liqueur de dissolution est co-extrait, principalement sous forme de neptunium(VI), avec l'uranium et le plutonium. De même, le thorium 228, qui n'existe en solution aqueuse qu'à l'état tétravalent, est partiellement co-extrait avec l'uranium et le plutonium (Germain et al., *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 1970, vol. 32, pp 245-253).

Lors de l'opération de partition, le neptunium(VI) est réduit par le nitrate uraneux en neptunium(IV), état dans lequel il est extractible par

le TBP, quoique moins qu'au degré d'oxydation VI. Il reste donc dans la phase organique avec l'uranium, tout comme une large part du thorium(IV).

Après l'opération de partition, l'uranium(VI) est désextrait de la phase organique au moyen d'une solution aqueuse nitrique et les actinides tétravalents qui l'ont suivi au cours des opérations précédentes (neptunium(IV), plutonium(IV) et thorium(IV), ces deux derniers éléments étant présents à l'état de traces) sont désextraits avec lui.

L'effluent aqueux issu de la désextraction de l'uranium est alors soumis, après une opération de concentration intercycle, à un deuxième cycle de purification dit "*deuxième cycle uranium*" pour décontaminer l'uranium vis-à-vis du neptunium. Ce dernier est éliminé par un ajustage au degré d'oxydation V où il est inextractible par le TBP.

Cet ajustage est plus délicat à réaliser que l'opération qui consisterait à ajuster le neptunium au degré d'oxydation IV et à éliminer ce dernier grâce à une saturation de la phase organique en uranium(VI), ce qui serait possible puisque le risque de criticité aura été éliminé du fait de l'élimination de la majeure partie du plutonium à l'étape de partition. Des calculs, confirmés par des essais pilotes, montrent que cette configuration implique toutefois, dans la partie de l'extracteur située immédiatement au voisinage du front d'extraction de l'uranium, une accumulation d'acide nitrique de nature à favoriser la formation d'un pic de neptunium(IV).

Cette configuration rend, d'une part, le schéma extrêmement sensible même aux plus faibles variations de la saturation de la phase organique en uranium(VI) et, d'autre part, très difficile l'arrêt du cycle sans contamination de la fraction de l'uranium traitée en fin de campagne.

Par ailleurs, l'élimination du thorium 228, bien que facilitée par rapport à celle du neptunium(IV) en raison de la moindre extractabilité du thorium tétravalent par le TBP, reste néanmoins limitée pour la même raison, à savoir la formation d'un pic de thorium en amont, dans le sens de circulation de la phase organique dans l'extracteur, du front d'extraction de l'uranium.

Les Inventeurs se sont, donc, fixé pour but de fournir un procédé qui permette, dans un cycle d'extraction de l'uranium tel que celui pratiqué dans le "*deuxième cycle uranium*" du procédé PUREX, de séparer très efficacement un élément chimique de l'uranium(VI) à partir d'une phase aqueuse nitrique lorsque cet élément chimique est présent dans cette phase aqueuse à une concentration moindre que celle de l'uranium(VI), voire à l'état de traces, et qu'il est, en outre, moins extractible par l'extractant choisi pour réaliser ce cycle d'extraction que ne l'est l'uranium(VI).

Les Inventeurs se sont, de plus, fixé pour but de fournir un procédé qui permette de récupérer l'élément chimique sous une forme concentrée et purifiée pour le cas où cet élément est valorisable.

**EXPOSÉ SOMMAIRE DE L'INVENTION**

Ce but, et d'autres, sont atteints par un procédé pour séparer un élément chimique de l'uranium(VI) à partir d'une phase aqueuse nitrique A1 dans un cycle d'extraction de l'uranium comprenant :

5 a) une étape d'extraction de l'uranium(VI), dans laquelle une phase aqueuse circule, à un débit  $D_1$ , dans un premier extracteur (10), à contre-courant d'une phase organique, non miscible à l'eau et contenant un extractant, et

10 b) une étape de lavage de la phase organique obtenue à l'issue de l'étape a) par une phase aqueuse nitrique A2, dans laquelle la phase organique circule dans un deuxième extracteur (11) à contre-courant de la phase A2 ;

15 dans lequel les premier et deuxième extracteurs sont reliés l'un à l'autre de sorte que la phase aqueuse qui circule dans le premier extracteur soit formée par la phase A1 et par la phase A2 obtenue à l'issue de l'étape b) ; et

20 dans lequel, l'élément chimique étant présent dans la phase A1 à une concentration inférieure à celle de l'uranium(VI) et étant moins extractible par ledit extractant que ne l'est l'uranium(VI), il s'accumule dans la phase organique au cours de l'étape a) ;

30 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'étape a) comprend le soutirage d'une partie de la phase aqueuse circulant dans le premier extracteur, au pic d'accumulation de l'élément chimique dans la phase

organique, ou bien en amont (dans le sens de circulation de la phase organique) de ce pic.

Conformément à l'invention, la position exacte du soutirage dans le premier extracteur est choisie en fonction de l'objectif principal que l'on s'est fixé.

Ainsi, un soutirage en amont du pic d'accumulation de l'élément chimique dans la phase organique permettra d'obtenir une meilleure décontamination de l'uranium vis-à-vis de cet élément chimique et réciproquement, et sera donc privilégié dans le cas où l'on cherchera essentiellement à décontaminer l'uranium vis-à-vis d'un polluant, tandis qu'un soutirage au pic d'accumulation de l'élément chimique dans la phase organique permettra d'obtenir une concentration maximale de l'élément chimique dans la partie de phase aqueuse soutirée mais au prix d'une plus forte contamination de cet élément par l'uranium, et sera donc privilégié dans le cas où l'on cherchera essentiellement à récupérer cet élément en vue de sa valorisation.

Quelle que soit la position du soutirage, on préfère que le pic d'accumulation de l'élément chimique dans la phase organique soit prononcé, voire le plus marqué possible.

Aussi, les conditions opératoires des étapes a) et b) sont-elles, de préférence, choisies de sorte à obtenir :

\* d'une part, une extraction très forte de l'uranium au cours de l'étape a) et, par la même, une



saturation en uranium de la phase organique avant qu'elle ne quitte le premier extracteur ; et

\* d'autre part, un facteur d'extraction de l'élément chimique supérieur à 1 et, de préférence, largement supérieur à 1 dans la partie du premier extracteur située en amont (dans le sens de circulation de la phase organique) du front d'extraction de l'uranium, mais inférieur à 1 et, de préférence, largement inférieur à 1 dans le deuxième extracteur ainsi que dans la partie du premier extracteur la plus proche de son alimentation en phase aqueuse.

Ainsi, par exemple, dans le cas où l'élément chimique à séparer de l'uranium est du thorium 228 et où l'on a choisi d'utiliser du phosphate de tri-*n*-butyle à 30% v/v dans un diluant organique comme phase organique, ces critères seront satisfaits, comme le montrent les résultats expérimentaux rapportés par Germain et al. (*ibid*) en maintenant :

- dans la partie du premier extracteur située en amont du front d'extraction de l'uranium : une concentration en acide nitrique supérieure à 2 moles/L pour un rapport de débits phase organique/phase aqueuse de l'ordre de 3 dans le premier extracteur ;

- dans le deuxième extracteur et dans la partie du premier extracteur la plus proche de l'alimentation de ce dernier en phase aqueuse : une concentration en acide nitrique égale ou inférieure à 2 moles/L pour un rapport de débits phase organique/phase aqueuse de l'ordre de 6 dans le deuxième extracteur.

Ceci s'applique également à d'autres espèces chimiques qui ont un comportement analogue à celui du thorium 228 comme, par exemple, le neptunium(IV).

5 Par ailleurs, il est souhaitable que le débit  $D_2$  du soutirage représente une fraction du débit  $D_1$  telle que le produit de la concentration de l'élément chimique dans la phase aqueuse au moment du soutirage et du débit  $D_2$  soit égal au flux de cet  
10 élément qui entre dans le premier extracteur, de sorte que les flux entrant et sortant dudit élément soient équilibrés.

Dans le cas où l'on souhaite récupérer l'élément chimique en vue de sa valorisation, alors le  
15 procédé selon l'invention comprend, en outre, une ou plusieurs étapes de concentration et de purification de l'élément chimique présent dans la partie de phase aqueuse soutirée.

Ainsi, dans un premier mode de mise en  
20 -uvre préféré du procédé selon l'invention, celui-ci comprend une étape  $c_1$ ) d'extraction de l'uranium de la partie de phase aqueuse soutirée, au moyen d'une phase organique de même composition que celle utilisée à l'étape a), couplée à une étape  $d_1$ ) de lavage de cette  
25 phase organique par une phase aqueuse nitrique A3.

Conformément à l'invention, l'étape  $c_1$ ) est, avantageusement, réalisée en additionnant la partie de phase aqueuse soutirée à la phase A3 obtenue à l'issue de l'étape  $d_1$ ) et en faisant circuler le flux aqueux  
30 résultant dans un troisième extracteur, à contre-courant de la phase organique.

Ainsi, en soutirant une partie de ce flux aqueux au cours de l'étape c<sub>1</sub>) tout en renvoyant le reste de ce flux, à sa sortie de l'extracteur, vers le premier extracteur, il est possible de récupérer l'élément chimique sous une forme concentrée et purifiée et ce, sans générer d'effluents supplémentaires par rapport à ceux produits au cours des étapes a) et b).

Dans un autre mode de mise en -uvre préféré du procédé selon l'invention, qui est particulièrement bien adapté au cas où l'élément chimique est présent à l'état de traces dans la phase A1, ce procédé comprend une étape c<sub>2</sub>) consistant à soumettre la partie de phase aqueuse soutirée à une ou plusieurs chromatographies sur une phase solide stationnaire pour concentrer et purifier l'élément chimique présent dans cette phase.

De préférence, la phase solide stationnaire est une résine échangeuse d'ions.

Conformément à l'invention, l'extractant présent dans les phases organiques utilisées aux étapes peut être toute molécule connue pour présenter une affinité particulière vis-à-vis de l'uranium. Ceci étant, on préfère utiliser un phosphate de trialkyle et, en particulier, le phosphate de tri-*n*-butyle, qui est l'extractant du procédé PUREX. Auquel cas, celui-ci est, de préférence, utilisé à 30% v/v dans un diluant organique, avantageusement un dodécane linéaire ou ramifié tel que le *n*-dodécane ou le tétrapropylène hydrogéné.

La phase A1 est, de préférence, une phase aqueuse nitrique d'acidité élevée, de concentration en

acide nitrique de l'ordre de 4 à 6 mol/L, auquel cas les phases aqueuses nitriques utilisées pour les lavages (phases A2 et A3) sont de faible acidité, par exemple de concentration en acide nitrique inférieure ou égale à 2 mol/L.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages, à savoir :

\* celui de permettre une décontamination très efficace de l'uranium(VI) vis-à-vis de l'élément chimique et réciproquement ;

\* celui de permettre également une décontamination très efficace de l'élément chimique vis-à-vis des polluants inextractibles de l'uranium(VI) ;

\* celui de permettre une concentration et une purification de l'élément chimique, si l'on souhaite récupérer cet élément.

En outre, appliqué dans un cycle d'extraction de l'uranium, le procédé selon l'invention permet d'éviter que ne se produise, à l'arrêt du cycle, une pollution de l'uranium par l'élément chimique : en effet, il suffit de poursuivre l'étape a) en alimentant le premier extracteur en uranium décontaminé tout en continuant à soutirer une partie de la phase aqueuse circulant dans cet extracteur pour résorber l'accumulation de l'élément chimique sans polluer le dernier lot d'uranium.

Conformément à l'invention, l'élément chimique est, de préférence, un actinide tétravalent choisi parmi le neptunium et le thorium 228.

L'invention a également pour objet un procédé de retraitement d'un combustible nucléaire usé, qui est caractérisé en ce qu'il met en -uvre un procédé de séparation tel que précédemment défini.

5 L'invention a encore pour objet un cycle de purification de l'uranium d'un procédé PUREX, qui est caractérisé en ce qu'il comprend la mise en -uvre d'un procédé de séparation tel que précédemment défini, auquel cas l'élément chimique à séparer de  
10 l'uranium(VI) est, de préférence, un actinide tétravalent choisi parmi le neptunium et le thorium 228.

L'invention sera mieux comprise à la lecture du complément de description qui suit et qui se  
15 réfère aux figures annexées.

Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

## 20 **BREVE DESCRIPTION DES DESSINS**

Les figures 1A et 1B sont destinées à faciliter la compréhension de l'invention, tandis que les figures 2 et 3 se rapportent à des exemples de mise en -uvre du procédé selon l'invention. Ainsi :

25 - la figure 1A correspond à un schéma de principe d'un cycle d'extraction tel qu'il est susceptible d'être mis en -uvre pour décontaminer l'uranium(VI) présent dans une phase aqueuse nitrique vis-à-vis d'un élément chimique, moins extractible que

lui, par exemple dans le cadre du "deuxième cycle uranium" d'un procédé PUREX ;

- la figure 1B représente les profils de concentration  $[C_{org}]$  de l'uranium(VI) (courbe A) et de l'élément chimique (courbe B) dans la phase organique, ainsi que le profil d'acidité (courbe C) de cette phase, au cours du cycle d'extraction illustré sur la figure 1A ;

- la figure 2 illustre, de façon schématique, un exemple du premier mode de mise en -uvre préféré du procédé selon l'invention ; tandis que

- la figure 3 illustre, de façon schématique, un exemple du deuxième mode de mise en -uvre préféré du procédé selon l'invention.

Sur les figures 1A, 2 et 3, les extracteurs sont symbolisés par des rectangles, les flux de phase organique sont symbolisés par un double trait et cette phase est dénommée plus simplement "solvant", tandis que les flux aqueux sont symbolisés par un simple trait.

Les opérations de lavage des phases aqueuses par une phase organique n'ont volontairement pas été représentées par souci de simplification des figures.

## **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE L'INVENTION**

On se réfère tout d'abord à la figure 1A qui représente schématiquement un cycle d'extraction tel qu'il est susceptible d'être mis en -uvre pour décontaminer l'uranium(VI) présent dans une phase aqueuse nitrique, dénommée phase A1, vis-à-vis d'un

élément chimique, dénommé élément E, moins extractible que lui, par exemple dans le cadre du "deuxième cycle uranium" d'un procédé PUREX.

Dans cette phase A1, l'uranium(VI) est présent à une concentration élevée, par exemple de l'ordre de 400 g/L, tandis que l'élément E, qui est, par exemple, du neptunium(IV) ou du thorium 228 (qui est également tétravalent) est présent à une concentration beaucoup plus faible, par exemple de l'ordre de 1% ou moins de celle de l'uranium, voire à l'état de traces.

Quand à la concentration de l'acide nitrique dans la phase A1, elle est, par exemple, de 4 à 6 moles/L.

Dans cet exemple, le cycle d'extraction comprend :

- \* une étape d'extraction proprement dite, qui vise à extraire l'uranium(VI) de la phase A1 au moyen d'une phase organique, non miscible à l'eau et contenant un extractant capable d'extraire l'uranium et, à un moindre degré, l'élément E, et

- \* une étape de lavage de la phase organique par une phase aqueuse nitrique (dénommée ci-après phase A2), qui vise, elle, à désextraire de la phase organique la fraction d'élément E ayant été extraite avec l'uranium(VI) à l'étape précédente.

La phase organique est, par exemple, composée de phosphate de tri-*n*-butyle à 30% v/v dans un dodécane, tandis que la phase A2 est, par exemple, une solution aqueuse d'acidité inférieure à 2 moles/L de HNO<sub>3</sub>, par exemple de l'ordre de 1 mole/L.

Comme visible sur la figure 1A, ces étapes d'extraction et de lavage sont réalisées dans deux extracteurs différents, respectivement 10 et 11, qui sont, de préférence, multiétagés (du type mélangeurs-décanteurs ou colonnes pulsées), qui sont reliés l'un à l'autre et dans lesquels les phases solvant et aqueuses sont mises à circuler à contre-courant.

L'extracteur 10 est donc alimenté :

\* à l'une de ses extrémités, par un flux de phase organique fraîche, et

\* à l'autre de ses extrémités, par un flux aqueux formé par la phase A2 ayant servi à laver la phase organique dans l'extracteur 11 à laquelle est ajoutée la phase A1 ; tandis que l'extracteur 11 est alimenté :

\* à l'une de ses extrémités, par la phase organique ayant servi à extraire l'uranium dans l'extracteur 10, et

\* à l'autre de ses extrémités, par un flux de phase A2 fraîche.

On se réfère à présent à la figure 1B qui représente les profils de concentration  $[C_{org}]$  de l'uranium (courbe A) et de l'élément E (courbe B) dans la phase organique, ainsi que le profil d'acidité (courbe C) de cette phase, sur l'ensemble de son parcours dans les extracteurs 10 et 11.

Cette figure montre qu'il se produit, dans la partie de l'extracteur 10 située en amont (dans le sens de circulation de la phase organique) du front d'extraction de l'uranium qui correspond au segment de la courbe A qui est compris entre les flèches  $f_2$  et



$f_3$  -, une accumulation d'acide nitrique dans la phase organique qui favorise le passage de l'élément E dans la phase organique et la formation d'un pic d'accumulation de cet élément dans cette phase organique (et, de façon inséparable, aussi dans la phase aqueuse).

L'existence de ce pic d'accumulation de l'élément E s'oppose à une séparation efficace de l'uranium et de cet élément et, donc, à la possibilité de décontaminer de façon satisfaisante l'uranium vis-à-vis de l'élément E et, réciproquement, l'élément E vis-à-vis de l'uranium.

C'est la raison pour laquelle l'invention propose de soutirer une partie de la phase aqueuse circulant dans l'extracteur 10, au pic d'accumulation de l'élément E dans la phase organique ou avant que ne se produise ce pic, c'est-à-dire, dans la configuration illustrée sur la figure 1B, dans la partie du réacteur 10 située au niveau de la flèche  $f_1$  ou en amont (dans le sens de circulation de la phase organique) de cette flèche.

Comme précédemment indiqué, la position exacte du soutirage est choisie en fonction du paramètre que l'on souhaite privilégier.

Ainsi, un soutirage au pic d'accumulation de l'élément chimique dans la phase organique permettra d'obtenir une concentration maximale de l'élément chimique dans la partie de phase aqueuse soutirée mais au prix d'une relativement forte contamination de cet élément par l'uranium, tandis qu'un soutirage en amont de ce pic permet d'obtenir une meilleure

décontamination de l'uranium vis-à-vis de l'uranium et réciproquement mais au prix d'une concentration moindre de l'élément E dans la partie de phase aqueuse soutirée.

5                    On se réfère à présent à la figure 2 qui illustre, de façon schématique, un exemple du premier mode de mise en -uvre préféré du procédé selon l'invention, dans lequel la partie de la phase aqueuse soutirée dans l'extracteur 10 est soumise à un cycle  
10 complémentaire d'extraction pour concentrer et purifier l'élément E.

Le procédé selon l'invention comprend donc deux cycles d'extraction, couplés l'un à l'autre, à savoir :

15                    \* un premier cycle, qui est identique à celui illustré sur la figure 1A, à ceci près qu'une partie de la phase aqueuse circulant dans l'extracteur 10 est soutirée au pic d'accumulation de l'élément E dans la phase organique ou en amont (dans le sens de  
20 circulation de la phase organique) de ce pic, et

\* un deuxième cycle, qui comprend :

• une étape d'extraction proprement dite qui vise à extraire l'uranium(VI) présent dans la partie de phase aqueuse soutirée dans l'extracteur 10  
25 de cette partie de phase aqueuse, au moyen d'une phase organique, laquelle est avantageusement de même composition que celle utilisée dans le premier cycle d'extraction (TBP à 30% v/v dans un diluant organique), et

30                    • une étape de lavage de la phase organique par une phase aqueuse nitrique (dénommée

ci-après phase A3), par exemple une solution aqueuse d'acidité inférieure à 2 moles/L de HNO<sub>3</sub>, qui vise à désextraire de la phase organique la fraction d'élément E ayant été extraite avec l'uranium(VI) à l'étape précédente.

Comme visible sur la figure 2, les étapes d'extraction et de lavage de ce deuxième cycle sont réalisées, comme celles du premier cycle, dans deux extracteurs différents, respectivement 12 et 13, qui sont reliés l'un à l'autre et dans lesquels les phases solvant et aqueuses sont mises à circuler à contre-courant.

Ainsi, l'extracteur 12 est alimenté :

\* à l'une de ses extrémités, par un flux de phase organique fraîche, et

\* à l'autre de ses extrémités, par un flux aqueux formé par la phase A3 ayant servi à laver la phase organique dans l'extracteur 13, à laquelle est ajoutée la partie de phase aqueuse soutirée dans l'extracteur 10 ; tandis que l'extracteur 13 est alimenté :

\* à l'une de ses extrémités, par la phase organique ayant servi à extraire l'uranium dans l'extracteur 12, et

\* à l'autre de ses extrémités, par un flux de phase A3 fraîche.

En soutirant une fraction de la phase aqueuse circulant dans l'extracteur 12 tout en envoyant, d'une part, le reste de cette phase aqueuse, une fois sortie de cet extracteur, rejoindre la phase A1 avant que celle-ci ne soit ajoutée à la phase A2,

et, d'autre part, la phase organique issue de l'extracteur 13 rejoindre la phase organique issue de l'extracteur 10 avant que celle-ci ne pénètre dans l'extracteur 11, il est possible de faire fonctionner  
5 le deuxième cycle d'extraction en boucle par rapport au premier et de récupérer, dans la fraction de phase aqueuse soutirée dans l'extracteur 12, l'élément E, à la fois concentré et purifié, sans générer d'effluents supplémentaires par rapport à ceux produits dans le  
10 premier cycle d'extraction.

On se réfère à présent à la figure 3 qui illustre, de façon schématique, un exemple du deuxième mode de mise préféré du procédé selon l'invention, dans lequel la partie de phase aqueuse soutirée dans  
15 l'extracteur 10 est soumise à des opérations complémentaires de chromatographie sur résine échangeuse d'ions pour concentrer et purifier l'élément E qu'elle contient, et qui est particulièrement bien adapté au cas où l'élément E est à l'état de traces  
20 dans la phase A1.

Dans cet exemple, le procédé comprend, tout d'abord, un cycle d'extraction qui est identique à celui illustré sur la figure 1A, à ceci près qu'une partie de la phase aqueuse circulant dans l'extracteur  
25 10 est soutirée au pic d'accumulation de l'élément E dans la phase organique ou en amont (dans le sens de circulation de la phase organique) de ce pic.

Puis, la fraction de phase aqueuse soutirée est amenée dans une cuve tampon 14 où elle est stockée  
30 avant d'être acheminée vers une colonne 15 remplie d'une résine échangeuse d'ions.

L'élution, puis le lavage de la résine par des phases aqueuses nitriques permet de récupérer à la sortie de la colonne des fractions riches en élément E et des fractions riches en uranium(VI). Ces dernières  
5 sont envoyées rejoindre la phase A1 avant que celle-ci ne soit ajoutée à la phase A2.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé pour séparer un élément chimique de l'uranium(VI) à partir d'une phase aqueuse nitrique A1, dans un cycle d'extraction de l'uranium comprenant :

a) une étape d'extraction de l'uranium(VI), dans laquelle une phase aqueuse circule, à un débit  $D_1$ , dans un premier extracteur (10), à contre-courant d'une phase organique, non miscible à l'eau et contenant un extractant, et

b) une étape de lavage de la phase organique obtenue à l'issue de l'étape a) par une phase aqueuse nitrique A2, dans laquelle la phase organique circule dans un deuxième extracteur (11) à contre-courant de la phase A2 ;

dans lequel les premier et deuxième extracteurs sont reliés l'un à l'autre de sorte que la phase aqueuse qui circule dans le premier extracteur soit formée par la phase A1 et par la phase A2 obtenue à l'issue de l'étape b) ; t

dans lequel, l'élément chimique étant présent dans la phase A1 à une concentration inférieure à celle de l'uranium(VI) et étant moins extractible par ledit extractant que ne l'est l'uranium(VI), il s'accumule dans la phase organique au cours de l'étape a) ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'étape a) comprend le soutirage d'une partie de la phase aqueuse circulant dans le premier extracteur, au pic d'accumulation de l'élément chimique dans la phase

organique, ou bien en amont, dans le sens de circulation de la phase organique, de ce pic.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le débit  $D_2$  du soutirage représente une fraction du débit  $D_1$  telle que le produit de la concentration de l'élément chimique dans phase aqueuse circulant dans le premier extracteur, au moment du soutirage, et du débit  $D_2$  soit égal au flux de cet élément qui entre dans le premier extracteur.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, une ou plusieurs étapes de concentration et de purification de l'élément chimique présent dans la partie de phase aqueuse soutirée.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend une étape  $c_1$ ) d'extraction de l'uranium présent dans la partie de phase aqueuse soutirée, au moyen d'une phase organique de même composition que celle utilisée à l'étape a), couplée à une étape  $d_1$ ) de lavage de cette phase organique par une phase aqueuse nitrique A3.

25

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étape  $c_1$ ) est réalisée en additionnant la partie de phase aqueuse soutirée à la phase A3 obtenue à l'issue de l'étape  $d_1$ ) et en faisant circuler le flux aqueux résultant dans un troisième

30

extracteur (12), à contre-courant de la phase organique.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape c<sub>1</sub>) comprend le soutirage d'une partie du flux aqueux circulant dans le troisième extracteur et le renvoi de l'autre partie vers le premier extracteur.

10 7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend une étape c<sub>2</sub>) consistant à soumettre la partie de phase aqueuse soutirée à une ou plusieurs chromatographies sur une phase solide stationnaire.

15 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la phase solide stationnaire est une résine échangeuse d'ions.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extractant est du phosphate de tri-*n*-butyle que l'on emploie, de préférence, à 30% v/v dans un diluant organique, avantageusement un dodécane.

25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la phase A1 présente une molarité allant de 4 à 6 M.



11. Procédé selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce que la phase A2 présente une molarité inférieure ou égale à 2 M.

5 12. Procédé selon la revendication 9 dépendant de la revendication 4, caractérisé en ce que la phase A3 présente une molarité inférieure ou égale à 2 M.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément chimique est un actinide tétravalent choisi parmi le neptunium et le thorium 228.

15 14. Procédé de retraitement d'un combustible nucléaire usé, caractérisé en ce qu'il met en -uvre un procédé de séparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20 15. Cycle de purification de l'uranium d'un procédé PUREX, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en -uvre d'un procédé de séparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25 16. Cycle de purification selon la revendication 15, caractérisé en ce que le procédé est mis en -uvre pour séparer un actinide tétravalent choisi parmi le neptunium et le thorium de l'uranium(VI).

30

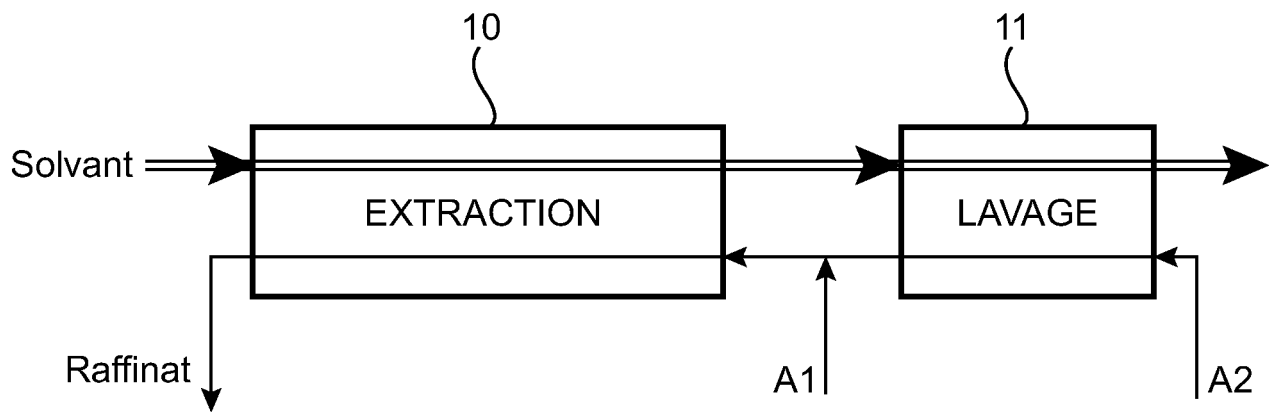


FIG.1A

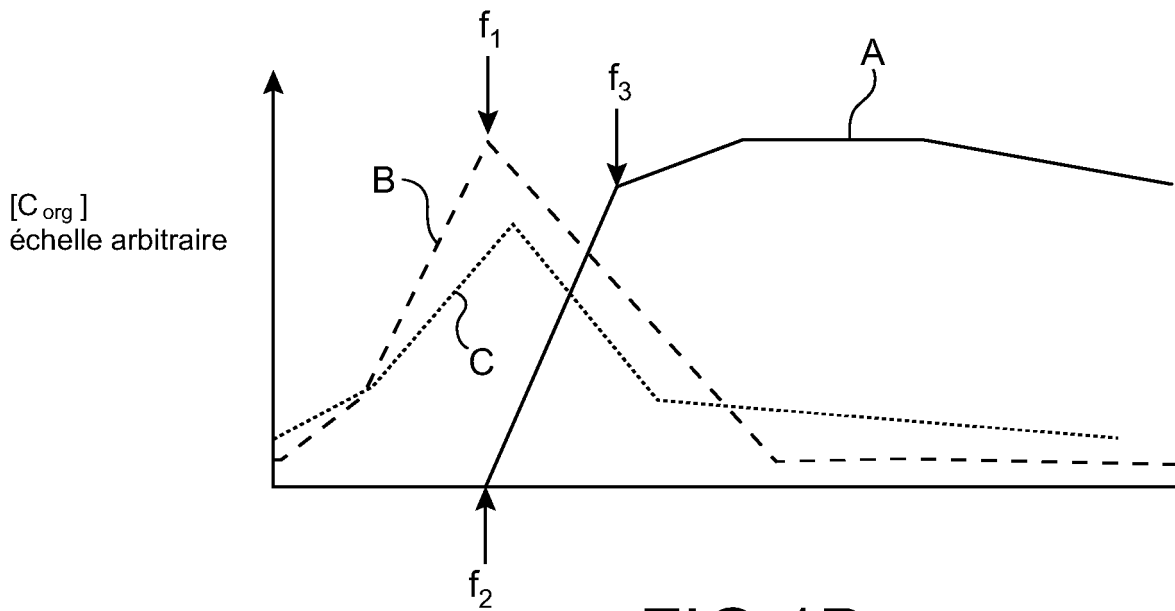


FIG.1B

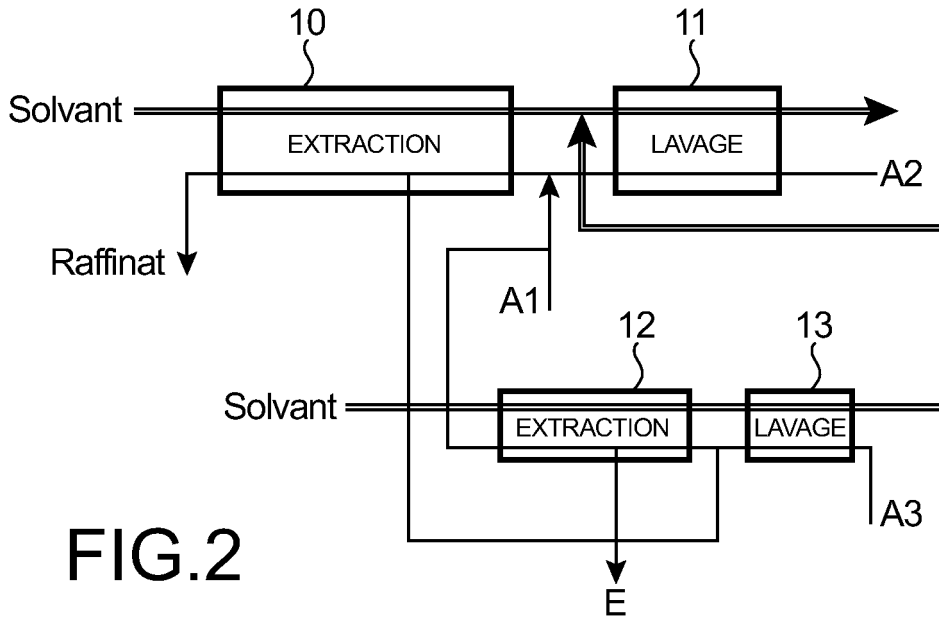


FIG. 2

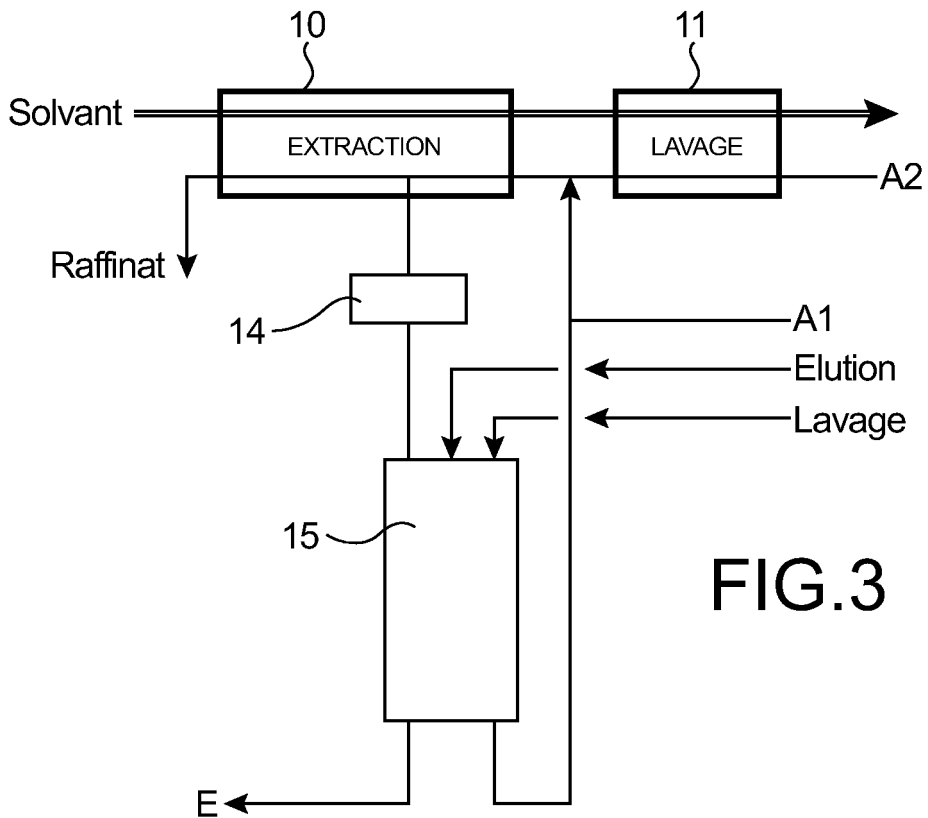


FIG. 3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/056651

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. B01D11/04 G21C19/46 C22B60/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D G21C C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAKANASHI, M, HOMMA, S, KOGA, J, MATSUMOTO, S: "Neptunium concentration profiles in the Purex process" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 271-273, 1998, pages 689-692, XP002417682 figures 1,2  ----- -/--	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2007

Date of mailing of the international search report

18/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haderlein, Andreas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/056651

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHAOWU, Z, JIANYU, H, ZEFU, Z, YU, Z, JIANMIN, Z, WEIFANG, Z: "Uranium/plutonium and uranium/neptunium separation by the Purex process using hydroxyurea" JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, vol. 262, no. 3, 2004, pages 707-711, XP002417683 Budapest figures 6,7	1
A	----- WO 99/62824 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC [GB]; WALLWORK ANDREW LINDSAY [GB]) 9 December 1999 (1999-12-09) page 3, line 22 - line 33; figure 1; table 1	1
A	----- FR 2 880 180 A (COGEMA [FR]) 30 June 2006 (2006-06-30) figure 1	
A	----- DE 24 60 145 A1 (KERNFORSCHUNG GMBH GES FUER) 24 June 1976 (1976-06-24) claims; figures	
A	----- FR 2 591 910 A1 (KERNFORSCHUNGSZ KARLSRUHE [DE]) 26 June 1987 (1987-06-26) figure 1	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/056651
---

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9962824	A	09-12-1999	EP	1091908 A1	18-04-2001
			JP	2002516810 T	11-06-2002
FR 2880180	A	30-06-2006	EP	1831895 A1	12-09-2007
			WO	2006072729 A1	13-07-2006
DE 2460145	A1	24-06-1976	NONE		
FR 2591910	A1	26-06-1987	DE	3546128 A1	02-07-1987
			GB	2184956 A	08-07-1987
			JP	62168502 A	24-07-1987
			US	4787979 A	29-11-1988

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/056651

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. B01D11/04 G21C19/46 C22B60/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B01D G21C C22B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	TAKANASHI, M, HOMMA, S, KOGA, J, MATSUMOTO, S: "Neptunium concentration profiles in the Purex process" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 271-273, 1998, pages 689-692, XP002417682 figures 1,2  ----- -/--	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/10/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Haderlein, Andreas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2007/056651

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ZHAOWU, Z, JIANYU, H, ZEFU, Z, YU, Z, JIANMIN, Z, WEIFANG, Z: "Uranium/plutonium and uranium/neptunium separation by the Purex process using hydroxyurea" JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, vol. 262, no. 3, 2004, pages 707-711, XP002417683 Budapest figures 6,7	1
A	----- WO 99/62824 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC [GB]; WALLWORK ANDREW LINDSAY [GB]) 9 décembre 1999 (1999-12-09) page 3, ligne 22 - ligne 33; figure 1; tableau 1	1
A	----- FR 2 880 180 A (COGEMA [FR]) 30 juin 2006 (2006-06-30) figure 1	
A	----- DE 24 60 145 A1 (KERNFORSCHUNG GMBH GES FUER) 24 juin 1976 (1976-06-24) revendications; figures	
A	----- FR 2 591 910 A1 (KERNFORSCHUNGSZ KARLSRUHE [DE]) 26 juin 1987 (1987-06-26) figure 1 -----	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/056651

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9962824	A	09-12-1999	EP 1091908 A1	18-04-2001
			JP 2002516810 T	11-06-2002
FR 2880180	A	30-06-2006	EP 1831895 A1	12-09-2007
			WO 2006072729 A1	13-07-2006
DE 2460145	A1	24-06-1976	AUCUN	
FR 2591910	A1	26-06-1987	DE 3546128 A1	02-07-1987
			GB 2184956 A	08-07-1987
			JP 62168502 A	24-07-1987
			US 4787979 A	29-11-1988