

EUR 3299.f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

LIBRARY COPY

LA RECUPERATION DES PRODUITS DE FISSION

Rapport Final octobre 1962 - avril 1966

1967



**Rapport établi par le
C.E.A. - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay - France**

Département des Radioéléments

Contrat Euratom N° 025-62-10 RISF

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4e page de couverture

| | | | | |
|--------------------|-------|---------|-----------|----------|
| au prix de FF 8,50 | FB 85 | DM 6.80 | Lit. 1060 | Fl. 6.20 |
|--------------------|-------|---------|-----------|----------|

Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.

Imprimé par Smeets
Bruxelles, avril 1967

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

EUR 3299.f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

LA RECUPERATION DES PRODUITS DE FISSION

Rapport Final octobre 1962 - avril 1966

EUR 3299.f

RECOVERY OF FISSION PRODUCTS -
Final Report, October 1962 - April 1966

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by the CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)
Radioelements Department
Euratom Contract No. 025-62-10 RISF
Brussels, April 1967 - 62 Pages - 6 Figures - FB 85

Summary not available.

EUR 3299.f

RECOVERY OF FISSION PRODUCTS -
Final Report, October 1962 - April 1966

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by the CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)
Radioelements Department
Euratom Contract No. 025-62-10 RISF
Brussels, April 1967 - 62 Pages - 6 Figures - FB 85

que
ance

Summary not available.

- LIMINAIRE -

Ce rapport final ne prétend pas donner l'ensemble de la substance scientifique produite au cours de plus de trois ans de travaux par une équipe numériquement importante mais au contraire de faire une revue synthétique des résultats obtenus en renvoyant la lecture pour l'obtention de renseignements plus complets aux différents rapports scientifiques parus à savoir :

- Décontamination ultime en ^{90}Sr des solutions concentrées de produits de fission par extraction au HD2EHP. EUR 2584.f
- Décontamination en ^{137}Cs des solutions concentrées de produits de fission. EUR 2535.f
- Récupération par précipitation oxalique du ^{90}Sr et du ^{144}Ce à partir de solutions concentrées de produits de fission. EUR 2754.f
- Méthodes analytiques mises au point dans le cadre du contrat 025-62-10 RISF.I. Analyse de solutions de produits de fission.
- Récupération du strontium 90 par extraction liquide-liquide à partir des solutions concentrées de produits de fission.
- Récupération du caesium 137 dans les solutions de produits de fission provenant des alliages uranium-molybdène.
- Installation d'extraction par solvant à un seul étage.
- Projet de cellule pilote d'extraction par solvant du strontium 90.
- Installation pilote de séparation du caesium 137 par précipitation.
- Méthodes analytiques mises au point dans le cadre du contrat 025-62-10 RISF.II. Analyses appliquées au procédé de séparation du caesium 137.
- Installation pilote de séparation du caesium 137 par centrifugation.

- Installation pilote de traitement d'effluents.
- Récupération du caesium 137 par précipitation de phosphotungstate.
- Récupération du caesium 137 à l'aide d'échangeurs d'ions minéraux.
- Récupération du strontium 90 à l'aide d'échangeurs d'ions minéraux.
- Etude d'extractants organiques en vue de la séparation de strontium 90 et de cérium 144 en milieu acide.
- Elan O-Extraction du caesium des produits de fission sur colonne d'échangeur mixte. Pilote inactif.
- Elan I.-Pilote d'extraction du caesium des solutions réelles de produits de fission par échange d'ions.
- Purification finale du strontium par précipitation.

TABLE DES MATIERES

| | Page |
|---|------|
| I - INTRODUCTION | 5 |
| II - ANALYSE DES SOLUTIONS DE PRODUITS DE FISSION | 6 |
| II-1 - Caractéristiques des solutions analysées | 7 |
| II-2 - Sélection des méthodes d'analyse | 8 |
| II-3 - Méthodes analytiques | 9 |
| III - SEPARATION DU CAESIUM 137 | 13 |
| III-1 - Introduction | 13 |
| III-2 - Récupération du caesium par précipitation de phosphotungstate | 14 |
| III-3 - Solutions provenant du retraitement d'alliages uranium-molybdène | 21 |
| III-4 - Récupération du caesium par échange d'ions | 23 |
| IV - SEPARATION DU STRONTIUM 90 | 39 |
| IV-1 - Introduction | 39 |
| IV-2 - Récupération par précipitation oxalique | 40 |
| IV-3 - Décontamination ultime en strontium 90 | 41 |
| IV-4 - Récupération par extraction liquide-liquide à l'acide di-2-éthyl hexyl phosphorique | 42 |
| IV-5 - Récupération du strontium par échange d'ions | 49 |
| IV-6 - Purification finale du strontium par précipitation | 54 |
| V - SEPARATION DES TERRES RARES | 57 |
| V-1 - Séparation du groupe des terres rares du milieu produits de fission | 58 |
| V-2 - Séparation cérium-terres rares | 59 |
| VI - CONCLUSION | 61 |

LA RECUPERATION DES PRODUITS DE FISSION⁽⁺⁾

I - INTRODUCTION -

La proposition de recherche qui a été à l'origine de ce contrat était ambitieuse.

A une époque où les débouchés potentiels pour de grandes quantités de produits de fission séparés étaient encore bien incertains, nous avons proposé d'étudier des méthodes de séparation chimique du strontium 90 et du caesium 137 dans le double but de produire ces deux radioisotopes en grande quantité et de résoudre le problème du stockage à long terme des solutions de produits de fission concentrées provenant du retraitement des combustibles irradiés.

En effet, parmi les produits de fission de période longue le strontium 90 et le caesium 137 étant, de loin, les plus importants, leur récupération avec un rendement ne laissant que 10^{-4} de radioélément initial pourrait permettre, après décroissance appropriée des autres produits de fission, de ramener le problème du stockage à un problème de traitement d'effluents.

L'orientation des travaux de recherche dans le cadre de ce contrat était conditionnée par la composition des solutions de fission dont nous disposons en France; il est en effet impossible d'imaginer une méthode sans tenir compte des éléments parasites : ceci explique l'importance relative accordée à l'analyse dans le cadre du contrat.

⁽⁺⁾ Manuscrit reçu le 2 mars 1967.

II - ANALYSE DES SOLUTIONS DE PRODUITS DE FISSION -

L'étude des procédés de séparation d'éléments de fission intéressants par leurs applications industrielles tels que caesium, strontium, prométhium et cérium, implique une bonne connaissance de la composition des solutions à traiter, celle-ci pouvant aller jusqu'à déterminer le choix du procédé.

Le premier renseignement qui sera demandé à l'analyse sera donc de définir une composition type des solutions à traiter, puis d'évaluer les écarts possibles de composition de ces solutions par des analyses périodiques.

En règle générale, pour un procédé choisi, seuls, parmi les constituants, quelques éléments jouent un rôle prépondérant.

Il sera donc nécessaire de disposer vis-à-vis de ces éléments de méthodes analytiques spécifiques permettant de les doser rapidement afin de pouvoir satisfaire éventuellement à des demandes de contrôle d'exploitation.

C'est en tenant compte de ce double rôle que nous avons abordé le programme d'études analytiques dont l'importance ne peut être mieux illustrée que par la mise en évidence et le dosage du magnésium contenu dans les solutions à traiter alors que la présence de grande quantité de cet élément y était insoupçonnée. Les conséquences en furent capitales pour les procédés de séparation du strontium.

II.1. - Caractéristiques des solutions analysées -

Le principe d'exploitation du stockage de l'usine de retraitement des combustibles irradiés ne permet pas d'évaluer de façon simple, par le calcul, les proportions relatives des éléments de fission. On a pu définir, durant certaines périodes, un âge moyen de refroidissement de certaines cuves de stockage mais il ne constituait en réalité qu'une valeur très approximative et temporaire; en effet, des transferts de cuves, avec mélange, ont été effectués depuis. C'est pour cette raison que nous avons tenu à étudier des mélanges tels que :

$(^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}) + (^{103}\text{Ru} + ^{103}\text{Rh}) ; (^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}) + ^{141}\text{Ce} ;$
 $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb} ;$ ainsi que $^{89}\text{Sr} + (^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y})$ et $^{90}\text{Y} + ^{91}\text{Y}$

actuellement en cours d'étude ; en fait, dans la mesure du possible, on choisira les solutions les plus âgées pour la récupération des isotopes de périodes longues.

Outre les produits de fission et produits d'irradiation secondaire, ces solutions contiennent de nombreuses impuretés provenant essentiellement :

- du combustible (U), de ses impuretés et éléments d'alliages éventuellement (Fe, Al),
- des gaines des barreaux (Mg, Zr),
- des produits de corrosion de l'appareillage (Fe, Cr, Ni, Mo),
- des réactifs chimiques et de leurs produits de décomposition (Na, PO_4 , NH_4 , Ca).

II.2. - Sélection des méthodes d'analyse -

La plupart des méthodes proposées sont extraites de la littérature. Le choix a été essentiellement conditionné par la simplicité opératoire. En effet, tout le travail est réalisé à distance dans l'enceinte d'analyse décrite par ailleurs (1).

Les manipulations compliquées sont pratiquement vouées à l'échec et c'est pourquoi nous avons éliminé à priori toutes les méthodes de séparation non quantitatives. La détermination des rendements, tout en risquant d'entraîner des erreurs supplémentaires, alourdit l'analyse.

De même, nous avons évité dans la mesure du possible les séparations par précipitation dont la mise en oeuvre est délicate dans de telles conditions de travail.

Le double objectif que nous avons défini conduit à deux types d'analyse :

- si le but est de recueillir le maximum de renseignements, la séparation des éléments a été partiellement systématisée. Mais un souci dominant de simplification nous a conduit à ne pas pousser cette systématisation à l'extrême. Le schéma d'analyse est donc complété par des dosages directs ou après séparation sélective.
- si l'information désirée est limitée à un seul élément, le dosage direct ou après séparation sélective s'impose. La méthode de séparation est alors souvent différente de celle décrite dans le cas précédent.

Quel que soit le mode de séparation adopté, les méthodes de dosages chimique et radiochimique sont évidemment les mêmes.

II.3. - Méthodes analytiques -

Les méthodes ont été décrites dans un rapport de fin de contrat (2) et nous ne reprendrons pas ici leur description détaillée.

On pourra constater que le dosage individuel des terres rares autres que le cérium n'a pas été abordé et ce, pour deux raisons : d'une part, la seule origine des terres rares étant la fission pour les solutions à traiter, il est aisé de les calculer à partir de la valeur de cérium pondéral, une vérification étant faite par un dosage global de la somme des terres rares ; d'autre part, l'intérêt majeur de l'analyse individuelle des terres rares réside dans le contrôle de la séparation du prométhium 147 dont l'étude n'a pu encore être abordée.

Par ailleurs le dosage du chrome n'a pu être mis au point de manière satisfaisante pour le milieu considéré.

a) Séparation systématique par échange d'ions.

La séparation systématique sur résine cationique est inspirée de celle décrite par K. KIMURA (3). Le tableau suivant rassemble la séparation par groupes obtenue par élution :

| Phase d'élution | Volume ml | Eléments actifs | Eléments inactifs |
|-------------------------|-----------|--|--|
| HCl 0,2 N | 20 | $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ ($^{103}\text{Ru} + ^{103}\text{Rh}$) | PO_4^{\equiv} , MoO_4^{\equiv} |
| H_2O | 10 | Traces ^{125}Sb | |
| acide oxalique 0,5 % | 50 | $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ | U, Fe |
| HCl 0,7 N | 70 | ^{137}Cs | Ni, Mg, Ca |
| HCl 6 N | 50 | $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$, T.R. $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ | Al, T.R. |

b) Séparations sélectives par extraction liquide-liquide.

Dans le cas d'une analyse partielle la séparation sélective par extraction liquide-liquide s'avère beaucoup plus simple et plus rapide que la séparation systématique.

Les méthodes sélectives permettent de séparer, parmi les éléments radioactifs : caesium, cérium, zirconium, niobium, antimoine, strontium et prométhium (le ruthénium doit être séparé par échange d'ions) et, parmi les composants chimiques : zirconium, terres rares et fer.

c) Dosages chimiques.

Nous avons utilisé essentiellement deux techniques car nous disposons des appareils correspondants en zone active : la polarographie et la spectrophotométrie par absorption.

Par la première technique nous effectuons les dosages de : aluminium, nickel, molybdène, uranium et par la seconde technique de : calcium, magnésium, zirconium, terres rares.

d) Dosages radionucléaires.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un multicanal à sélecteur d'amplitude Intertechnique S A 40.

Par spectrométrie γ à scintillation on peut doser :

$^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$, ^{125}Sb , $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$, $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$, $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$,
 $^{134}\text{Cs} + (^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba})$, $^{103}(\text{Ru} + \text{Rh}) + ^{106}(\text{Ru} + \text{Rh})$,
 $^{141}\text{Ce} + ^{144}(\text{Ce} + \text{Pr})$.

Par combinaison $\alpha + \beta$ à scintillation : $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ et
 par spectrométrie β à scintillation : ^{147}Pm et $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

II

e) Déterminations complémentaires.

L'acidité libre est déterminée par la méthode de MIZZAN (4),

le sodium en acétate triple puis dosé par colorimétrie.

La spectrométrie γ haute activité (5) a été développée comme méthode préliminaire d'évaluation et comme technique de contrôle en semi-continu.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - FRADIN J., AZOEU P., GUILLON A.,
"Installation de chimie analytique sous rayonnement"
CEA-R 2887.
- 2 - AZOEU P., GUILLON A.,
"Méthodes analytiques mises au point dans le cadre du
contrat 025-62-10 RISF. Première partie : Analyse de solutions
de produits de fission"
A paraître en rapport EURATOM.
- 3 - KIMURA K.,
"Analyse radiochimique des poussières radioactives"
Conférence de Genève 1955, P/1058 (1955; VIII, 229).
- 4 - MIZZAN E.,
"The determination of total acetic, formaldehyde and formic
acid in solutions containing nitric acid, uranium and iron"
PDB 153, 1954.

III - SEPARATION DU CAESIUM 137 -

III.1. - Introduction -

Le caesium 137 est parmi les produits de fission l'élément dont les applications ont paru, dès l'origine, les plus prometteuses.

Le programme du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ayant débuté sur la séparation de cet isotope, il existait déjà lors de la signature du contrat, un pilote (1) de récupération du caesium basé sur le principe de la précipitation du phosphotungstate et dont l'exploitation a été intégrée au programme du contrat.

La réalisation d'un pilote à l'échelle semi-industrielle (2) a alors été décidé sur la base du même procédé, mais grâce auquel les séparations étaient améliorées par l'utilisation de décanteuse centrifuge.

Les possibilités nouvelles ainsi offertes ont été exploitées en reprenant une partie de l'étude du procédé (3) en laboratoire et en recherchant les meilleures conditions de décontamination ultime en caesium (4) des solutions traitées.

Parallèlement, nous avons mis au point un procédé de séparation du caesium à partir des solutions de retraitement d'alliages uranium - molybdène (5) pour lequel le pilote s'adaptait parfaitement.

Les diverses raisons, déjà énoncées, nous ayant conduit à abandonner la technique de précipitation, un effort considérable a été entrepris pour mettre sur pied rapidement un procédé de récupération du caesium par échange d'ions. Nous avons donc dû pousser d'abord les études appliquées afin de fournir dans un délai minimal les données nécessaires à l'étude du projet ELAN.

III.2. - Récupération du caesium par
précipitation de phosphotungstate

a) Séparation par décantation.

Le procédé chimique avait été décrit lors de la Conférence de Genève en 1958 (6) et le schéma de traitement en est rappelé figure 1:

- Pilote cellule 10 - Description de l'installation -

L'appareillage chimique d'extraction est implanté dans une série de caissons étanches et blindés, eux mêmes implantés dans le laboratoire de très haute activité.

- Caissons -

Les caissons sont étanches et protégés sur toutes leurs faces par du plomb. Ils sont installés de façon linéaire et seule la face avant de l'ensemble est accessible aux opérateurs : c'est à partir de cette face avant qui comporte le pupitre de commande et de contrôle que l'on peut piloter l'appareillage situé à l'intérieur des caissons.

L'ensemble comporte tout l'équipement général indispensable au traitement chimique des solutions radioactives : entrées et sorties de liquides, réseau d'effluents et de ventilation, sas de sortie d'échantillon, pupitres, etc...

- Appareillage -

Les parties essentielles de l'appareillage d'extraction sont constituées :

- de deux précipitateurs-décanteurs situés dans des caissons successifs ;
- de deux distillateurs-concentrateurs situés aussi dans deux caissons successifs.

Les autres organes concernent :

- la neutralisation de solutions,
- les stockages de solutions,
- les transferts de solutions,
- les prélèvements d'échantillons.

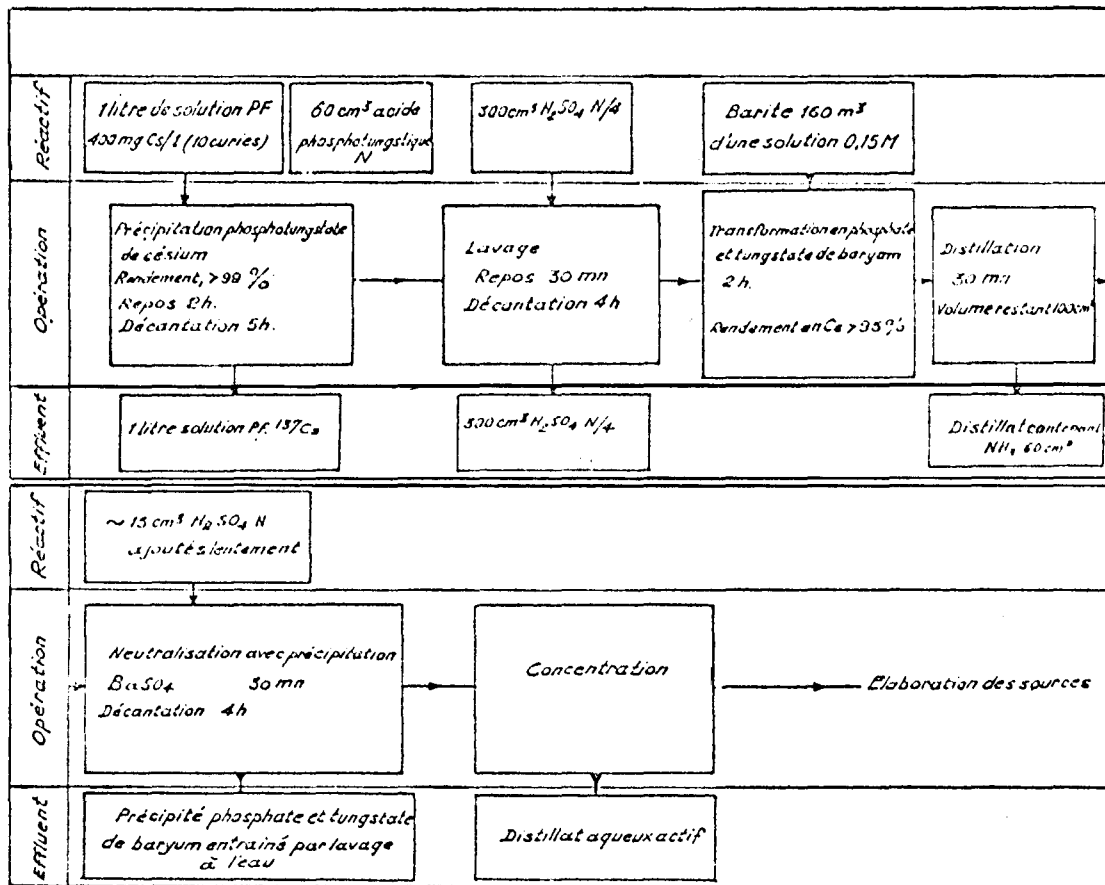


Fig. 1. — Schéma de traitement pour la récupération du césium-137 par précipitation de phosphotungstate de césium.

La confection des sources scellées qui est la phase ultime de mise en oeuvre des sels extraits est réalisée dans une installation située dans un caisson étanche, muni de télé-manipulateurs.

Les caractéristiques importantes de l'installation sont :

- l'implantation de l'appareillage dans une suite de caissons étanches indépendants et amovibles. De cette façon chaque caisson ne comporte qu'une partie de l'appareillage que l'on peut changer ou modifier sans toucher au reste de l'installation
- sa capacité : traitement mensuel maximal de 15 litres de solution concentrée de produits de fission ;
- sa conception générale qui se caractérise par :
 - l'élimination des opérations nécessitant un appareillage d'entretien difficile (aucune vanne sur les circuits de solutions actives),
 - la limitation des opérations manuelles,
 - le renvoi en zone inactive des appareils délicats,
 - la disposition des appareillages les uns par rapport aux autres,
 - le transfert des liquides radioactifs sous vide par l'intermédiaire d'un dispositif original.

b) Séparation par centrifugation.

L'essentiel de l'adaptation du procédé à la technique de centrifugation a été faite avant la signature du contrat.

Nous avons complété les études cinétiques de précipitation en explorant le domaine inférieur à la durée de décantation naturelle des sels. Par ailleurs, libérés des exigences imposées par la précédente technique de séparation nous avons modifié certains milieux pour lesquels la séparation solide-liquide était difficile.

Ainsi, dans le souci d'uniformiser la nature des effluents, afin de simplifier leur traitement de décontamination, nous avons remplacé :

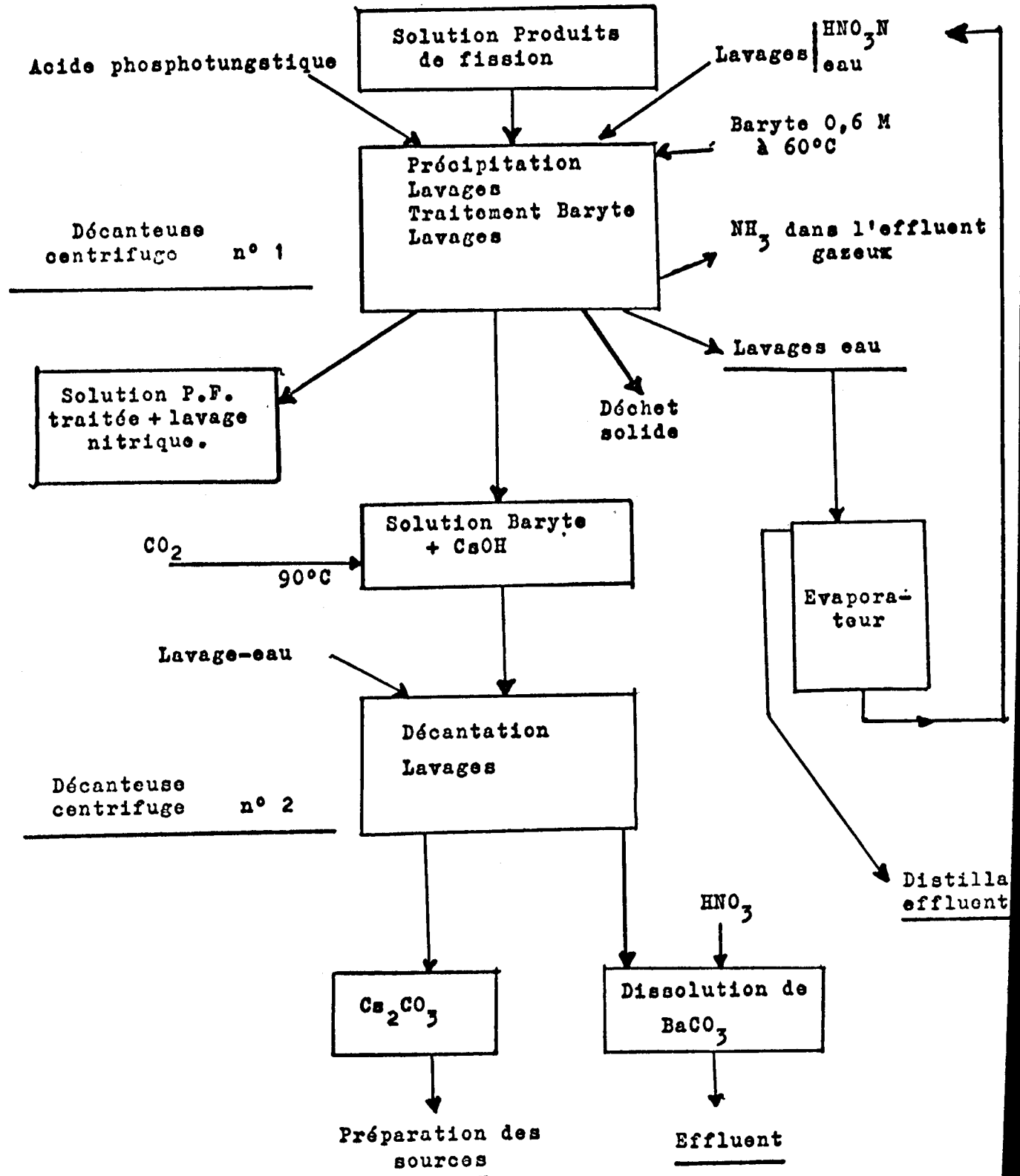
- le lavage sulfurique après fixation, par un lavage à l'eau, ce qui nécessitait l'utilisation d'une sucette de prélèvement du surnageant de lavage en cours de centrifugation ;
- l'élimination du baryum en sulfate par une précipitation en carbonate facile à dissoudre.

Le nouveau schéma de traitement est représenté figure 2. En cours de contrat les études de laboratoires ont été extrêmement succinctes et ont porté essentiellement sur la vérification du procédé dans un milieu produits de fission contenant 15 g.l^{-1} de magnésium pour lequel nous n'avons pu déceler aucune différence dans le bilan caesium.

Bien que la nouvelle orientation du programme nous imposait de porter notre principal effort sur l'échange d'ions, nous avons tenu à réaliser deux essais chimiques dans le pilote centrifugation dont la vocation essentielle devenait le traitement des solutions provenant d'alliages uranium - molybdène pour lesquelles la technique de précipitation était imposée.

Outre les nombreuses informations à caractère technologique que nous avons recueillies au cours de ces essais, une observation d'intérêt majeur a pu être faite concernant l'élimination de l'ammonium: ce composé est éliminé lors du traitement à la baryte par l'effet de brassage de la solution basique sur une grande surface. Ce phénomène ne pouvait être mis en évidence que dans l'appareillage du pilote. La distillation n'étant plus nécessaire, le procédé pouvait être considérablement simplifié, ce qui justifiait pleinement ces essais pilotes.

Figure 2 - Schéma de traitement -
Précipitation phosphotungstate
Séparation par centrifugation



- Décontamination ultime en ^{137}Cs des solutions concentrées de produits de fission (4) -

Dans le but d'obtenir un facteur de décontamination en ^{137}Cs au moins égal à 10^4 , nous avons étudié deux techniques d'élimination du caesium :

1°) précipitation de phosphotungstates par addition d'acide phosphotungstique,

2°) fixation du caesium par échange sur un phosphotungstate d'ammonium insoluble préformé.

Les diverses combinaisons de ces deux techniques ont été envisagées dans le cadre de leur application dans le pilote de centrifugation.

Les résultats prouvent qu'il est toujours possible d'atteindre le facteur de décontamination désiré en agissant sur les paramètres suivants :

a) quantité de phosphotungstates mise en jeu par unité de volume de solution traitée ;

b) nombre d'étages de décontamination.

Pour les conditions étudiées, la formule offrant le maximum d'intérêt est une double précipitation par l'acide phosphotungstique utilisant comme entraîneur l'ammonium déjà présent dans les solutions concentrées de produits de fission. Dans ce cas, l'atteinte du facteur de décontamination global de 10^4 augmente de 17 % la quantité des phosphotungstates à traiter par rapport à une production simple (F. D. environ 85).

- Traitement des effluents du procédé.

Les phosphate et tungstate de baryum étant conservés en déchets solides, seule la solution de dissolution du carbonate de baryum fortement contaminée en caesium nécessitait un traitement avant rejet.

La composition de cet effluent était de : acide nitrique 0,1 N, nitrate de baryum à 30 g.l^{-1} en baryum et contaminé par 12 ng.l^{-1} environ de caesium. Le traitement était réalisable (3) sur phosphate de zirconium dans d'excellentes conditions. (Traitement de 150 volumes de colonne pour un facteur de décontamination global de 100, et élution sélective du caesium qui est ainsi récupéré).

- Pilote centrifugation - Description de l'installation -

L'appareillage chimique d'extraction et implanté dans une cellule blindée, elle même implantée dans le bâtiment des radio-éléments.

- Cellule -

La cellule est protégée sur toutes ses faces par du plomb et est étanche par rapport au laboratoire situé le long de sa face avant. c'est à partir de ce laboratoire que s'effectuent les commandes de l'appareillage :

La cellule est divisée en plusieurs parties correspondant à la compartimentation de l'appareillage :

La cellule comporte en outre l'équipement général indispensable au traitement chimique des solutions radioactives.

- Appareillage -

L'appareillage est composé de deux pièces importantes :

- la centrifugeuse pendulaire,
- l'évaporateur-concentrateur.

Les autres organes concernent :

- le transfert des solutions,
- le stockage des solutions,
- les prélèvements d'échantillons.

Les principales caractéristiques de cette installation sont :

- la capacité de la centrifugeuse : 80 litres,
- l'équipement de la centrifugeuse qui comprend :
 - une double enveloppe,
 - des rampes relevables,
 - un pH mètre,
 - un endoscope,
 - des siphons,
- le transfert des solutions effectué au moyen d'éjecteurs à vapeur
- le chauffage des solutions (avec ou sans éjecteur à vapeur),
- le nombre important de possibilités pour transférer les solutions entre les nombreux réservoirs.

III.3. - Solutions provenant du retraitement
d'alliages uranium - molybdène - (5)

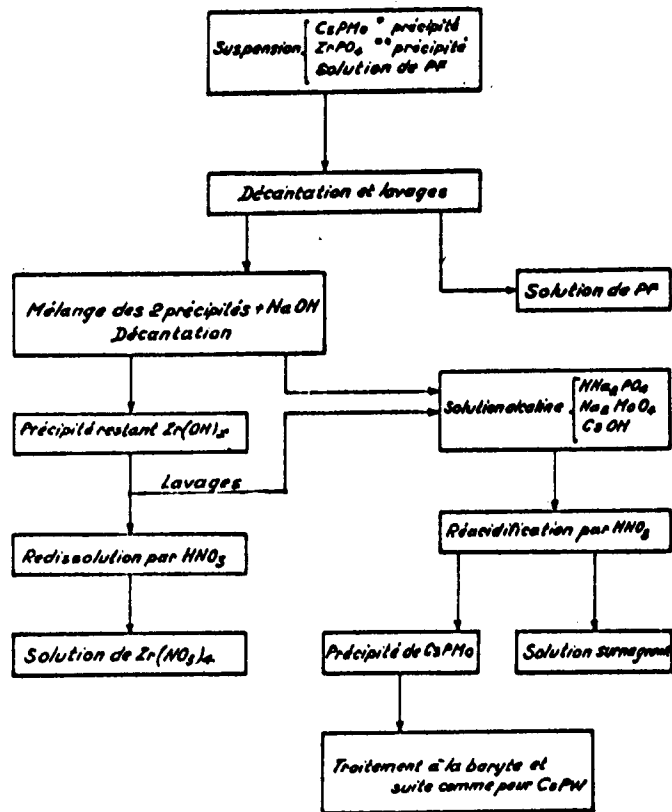
L'emploi d'alliages uranium - molybdène dans les réacteurs de puissance a une répercussion sur la concentration des phases aqueuses d'extraction contenant les produits de fission.

L'emploi de l'acide phosphorique qui est ajouté au cours de la concentration permet de complexer le molybdène sous forme d'acide phosphomolybdique plus soluble, ce qui permet d'atteindre les facteurs de concentration désirés. Au cours de cette étape, le caesium précipite en phosphomolybdate et le zirconium en phosphate.

La récupération du caesium demeure néanmoins possible à partir du précipité, grâce à un traitement alcalin, qui, tout en solubilisant le sel de caesium, permet de laisser la zircone dans le précipité. Le phosphomolybdate de caesium est reformé par acidification de la solution alcaline et la suite du traitement est inspirée du processus classique de séparation du caesium 137 par l'acide phosphotungstique.

Le principe du schéma de traitement (fig. 3) ayant été mis au point dès 1961, nous avons fait essentiellement des essais pilotes et seulement quelques vérifications de détails en laboratoire.

La difficulté principale rencontrée lors des essais pilotes a été occasionnée par la mauvaise adhérence de certains précipités sur les parois de la décanteuse. Ce phénomène a été l'origine des pertes en caesium, entraîné en suspension malgré le système de soutirage par sucette. Par contre, nous avons eu une excellente concordance de résultats pour le procédé chimique.



• Symbolise le phosphomolybdate de césium.

• • Symbolise le phosphate de zirconium

Fig. 3 - Schéma de traitement pour la récupération du caesium provenant du traitement d'alliage uranium-molybdène.

III.4. - Récupération du caesium par échange d'ions -

La mauvaise stabilité des échangeurs organiques sous irradiation intense et la difficulté de trouver de ces échangeurs classiques qui possèdent une bonne sélectivité pour le caesium en milieu très acide nous ont conduit à chercher dans le domaine des échangeurs d'ions minéraux la solution à notre problème.

Nous avons proposé depuis longtemps un sujet de thèse sur le phosphate de zirconium (7) qui nous avait permis d'évaluer les possibilités de ce produit. Possédant d'excellentes qualités mécaniques, le phosphate de zirconium est d'une excellente sélectivité pour le caesium en milieu acide, néanmoins sa capacité s'abaisse considérablement pour des milieux d'acidité élevée.

D'autre part, nous utilisons depuis des années les sels d'hétéropolyacides dans les procédés de récupération du caesium par précipitation et nous avons même utilisé la technique d'échange sur un sel d'ammonium insoluble en profitant des possibilités de séparation offertes par l'appareillage de précipitation.

Connaissant donc bien la très grande sélectivité du phosphotungstate d'ammonium vis-à-vis du caesium en milieu très acide, nous avons songé tout naturellement à utiliser ce sel. Sa très mauvaise tenue mécanique constituait un obstacle à son utilisation dans l'appareillage classique d'échange d'ions.

Après avoir essayé la technique de fluidisation qui se heurtait également à la finesse des grains de phosphotungstate et se trouvait ainsi limitée dans une gamme de débit très faible, nous avons recherché, d'une part, un mode de préparation fournissant un sel de meilleure granulométrie et d'autre part, l'incorporation dans un support convenable.

III.4.1. - Phosphotungstate d'ammonium préparé en milieu organique (8).

L'acide phosphotungstique, de même que les autres hétéropolyacides, est soluble dans de nombreux solvants organiques oxygénés.

Cette propriété peut être exploitée pour former le sel d'ammonium de l'hétéropolyacide dans un autre solvant que l'eau et obtenir ainsi, soit par précipitation, soit par évaporation, un sel de bonne granulométrie.

Parmi les solvants organiques pouvant convenir, on utilise de préférence l'acétone ; cependant, d'autres solvants pourraient tout aussi bien être utilisés : alcools éthylique et butylique, glycol, éthers éthylique et butylique, hexanone, acétate d'isoamyle ou le dioxane. Une partie de solvant est saturée par du gaz ammoniac et mélangée à une autre partie de solvant dans lequel a été dissous l'acide phosphotungstique.

Le précipité obtenu est séché, lavé en solution aqueuse, puis il subit un traitement thermique à 360°C qui lui confère ses bonnes propriétés mécaniques.

L'acétone résiduelle est calcinée à cette température et donne une structure carbonée qui lie les grains de phosphotungstate et assure leur cohésion. La charge en carbone est faible et oscille entre 3 et 5 % en poids. Le produit est poreux, relativement friable mais supporte convenablement la circulation des liquides en colonne.

Chimiquement, il réagit comme un phosphotungstate d'ammonium et fixe sélectivement le caesium dans le milieu synthétique produits de fission (capacité : 25 ng Cs par gramme d'échangeur pour un $\frac{V}{m}$ en $\frac{ml}{g}$ = 100).

L'élué du caesium est réalisable par l'effet des sels d'ammonium : nitrate, acétate, formiate. Le nitrate conduit aux meilleurs résultats et conserve à l'échangeur ses propriétés sur plusieurs cycles.

III.4.2. - Echangeur mixte : phosphotungstate d'ammonium incorporé dans du phosphate de zirconium.

L'étude de ce composé mixte avait été abordée bien avant celle du phosphotungstate d'ammonium en milieu acétone et ses qualités mécaniques exceptionnelles nous l'ont fait préférer au phosphotungstate carboné de fragilité plus grande.

Par contre l'étude chimique est rendue particulièrement délicate du fait de la présence de deux constituants échangeurs d'ions.

1°) Préparation.

Nos connaissances sur les deux constituants nous permettaient de penser qu'il était primordial de respecter les conditions de préparation du phosphate de zirconium. En effet, bien que ce dernier ne soit appelé à jouer qu'un rôle de support, il était très vraisemblable qu'il conditionnerait les phénomènes de diffusion.

Nous avons donc repris les proportions et concentrations de réactifs du mode de préparation que nous avions mis au point pour le phosphate de zirconium (9). L'incorporation du phosphotungstate d'ammonium est réalisée en le maintenant en suspension dans la solution au sein de laquelle se forme le gel de phosphate de zirconium. L'homogénéité du mélange est obtenue par l'efficacité de l'agitation. Nous avons ainsi déterminé qu'une proportion de 20 % en poids de phosphotungstate d'ammonium dans le produit fini, constituait le meilleur compromis entre l'activité chimique du phosphotungstate et les propriétés mécaniques du phosphate de zirconium (10).

De nombreux paramètres de la préparation ont été examinés et particulièrement les conditions de séchage qui jouent toujours un rôle important dans le domaine des échangeurs d'ions minéraux.

Nous avons dû faire de très nombreuses préparations à l'échelle du laboratoire, puis à l'échelle pilote (1 à 10 kg par opération) dont nous avons contrôlé les propriétés et la composition. Cette dernière n'a été suivie qu'incomplètement par suite du travail très important que représentait la mise au point de méthodes d'analyse valable des constituants d'échangeurs (11).

La méthode de préparation qui a été retenue après essais à l'échelle pilote est la suivante : pour obtenir un kilogramme d'échangeur on dissout 200 g d'acide phosphotungstique dans 20 litres d'eau permutée, on lui ajoute 600 ml d'une solution HNO_3 2 N contenant 20 g de nitrate d'ammonium, on agite énergiquement durant 4 heures pour laisser précipiter le phosphotungstate d'ammonium.

Le volume est alors porté à 25 litres avec de l'eau permutée, puis l'on ajoute simultanément, en 30 minutes environ, 4,2 litres d'acide phosphorique 4 N et 12,5 litres d'une solution contenant 825g d'oxychlorure de zirconium hydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). On maintient une très forte agitation durant plusieurs heures afin d'avoir une bonne dispersion du phosphotungstate d'ammonium dans le gel de phosphate de zirconium. Le gel est lavé et mis à sécher à température ambiante durant plusieurs jours ; il est éclaté dans l'eau.

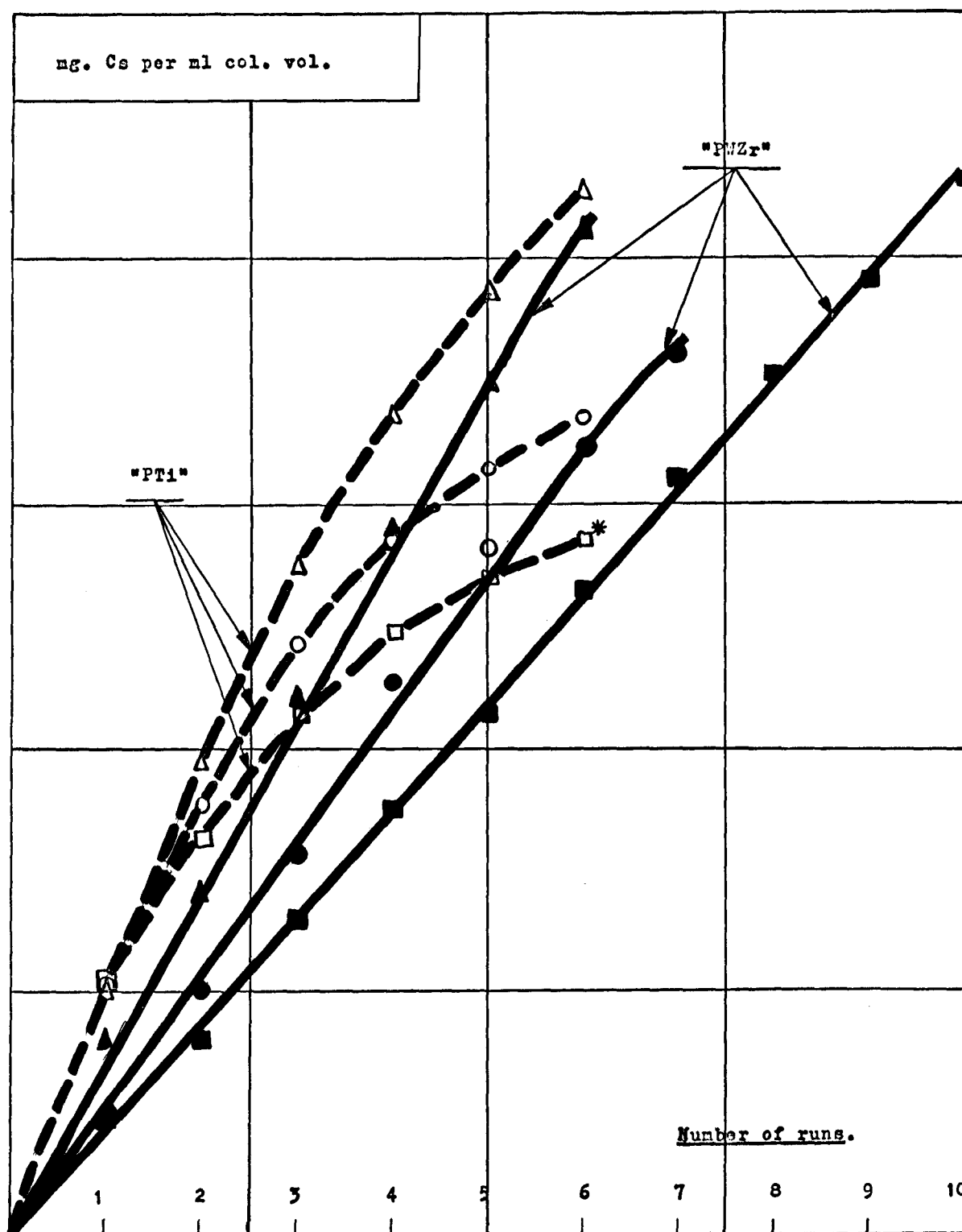


Figure 4 : Récupération du caesium par cycles successifs sur "PTi" et "PWZr".

- LEGENDE -

- △ ▲ Elution par NH_4NO_3 5 M
- ● Elution par NH_4COOH 5 M
- ■ Elution par $\text{H}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 5 M

Courbe en pointillé : échangeur au phosphate de titane

Courbe en trait plein : échangeur "PWZr"

* Colonne obstruée

C'est suivant ce procédé qu'ont été préparées les charges des colonnes ELAN 0 et ELAN 1.

L'analyse chimique nous fournit pour la charge ELAN 0, la composition suivante :

avant utilisation : 80,3 % de $[PO_4H, ZrO, 3,75H_2O] n$

et 19,7 % de $[PO_4, 12WO_3] H_2NH_4$

après 10 cycles d'utilisation : 83 % de $[PO_4H, ZrO, 3H_2O] n$

et 17 % de $[PO_4, 12WO_3] H_{2,6} Cs_{0,2} NH_4$.

La structure cristalline de l'anion phosphotungstique est conservée dans l'échangeur mixte.

2°) Propriétés chimiques de l'échangeur mixte.

On retrouve dans les propriétés de l'échangeur mixte celles des deux constituants.

La capacité en caesium, en milieu produits de fission, varie de 10 à 15 ng ml⁻¹ suivant les lots d'échangeur dont la densité apparente oscille de 1,3 à 1,55. La figure 4 donne les courbes comparatives de caesium récupéré pour divers échangeurs dans diverses conditions. On y a reporté les résultats obtenus dans le pilote ELAN 0.

On peut remarquer que les essais pilotes sont plus satisfaisants que les essais correspondants en laboratoire. Ceci s'explique par la différence de temps de contact en colonne, 1/2 heure en laboratoire pour 2 heures en pilote, due aux valeurs différentes de débits. La correspondance entre les résultats peut être calculée (*) d'après l'équation :

(*) HW. 83 320 - pages 22 et 23.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + e \left(A \log \frac{n}{n_0} \right) \right]$$

$$\text{où } A = \frac{1}{\log n_0} \left(\frac{kQq\epsilon}{2R} \right)^{1/2} \text{ et } n_0 = \frac{Qq\epsilon}{C_0} - C_1 \left(\frac{F}{h} \right)^{1/2}$$

avec :

C_1 = constante empirique,

C = concentration au volume de colonne n ,

C_0 = concentration initiale,

$P(x)$ = fonction de répartition de la loi normale réduite :

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-x}^x e^{-x^2/2} dx$$

A = pente de la droite sur papier logarithmique - probabilité,

n_0 = nombre de volumes de colonne pour la surface $n \frac{C}{C_0} = 0,5$

k = facteur de vitesse pour une réaction de second ordre
($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$),

Q = capacité totale en ng g^{-1} ,

q = fraction équivalente de caesium sur l'échangeur,

ϵ = paramètre de débit : volume de colonne par minute,

F = débit superficiel ($\text{ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$),

h = hauteur de colonne en cm ;

R = paramètre de débit : volume de colonne par minute.

La correspondance des courbes calculée et expérimentale s'avère très satisfaisante.

Le phosphate de zirconium semble conditionner la vitesse de diffusion du caesium dans les grains de l'échangeur mixte. En effet, bien que le phosphotungstate d'ammonium soit beaucoup plus rapide, les coefficients de diffusion déterminés par la technique du lit mince (*) sont du même ordre de grandeur pour le phosphate de zirconium (PZr) et pour l'échangeur mixte (PWZr) bien qu'en faveur de ce dernier :

(*) (Holfferich - Ion Exchange - page 311)

$$PZr = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$PWZr = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

(ELAN 1) et domaine le plus fréquent : 5 à $10 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Le coefficient de diffusion est déterminé par échange isotopique et calculé d'après l'équation :

$$U(t) = 1 - \frac{\bar{Q}_A(t)}{\bar{Q}_A^0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2 n^2}{r_0^2}\right)$$

où : $\bar{Q}_A(t)$ = quantité de A dans l'échangeur à l'instant t,

\bar{Q}_A^0 = quantité initiale de A dans l'échangeur,

$U(t)$ = fraction d'atteinte de l'équilibre,

D = coefficient de diffusion,

t = temps,

r_0 = diamètre moyen des grains d'échangeur.

L'effet de température, très important pour les conditions de séchage, abaisse le coefficient de diffusion (pour 5 jours à 50°C : $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), bien que la capacité totale de l'échangeur ne soit pas sensiblement affectée. Les études de l'effet de température et du vieillissement de l'échangeur ne sont pas terminées. Les résultats partiels que nous possédons semblent montrer qu'il puisse y avoir une évolution double, partiellement réversible. Une faible fraction des sites d'échange est bloquée par une réaction lente entre les deux composants, cette évolution semblant irréversible.

D'autre part, la diminution du coefficient de diffusion abaisse de manière apparente la capacité, mais cet effet peut être annulé par un prétraitement de l'échangeur avant usage (deux cycles sans caesium). Hors l'effet de température associé à l'irradiation γ celle-ci n'apporte jusqu'à 10^9 R aucune modification des propriétés de l'échangeur.

Dans les conditions d'acidité où il est utilisé, l'échangeur est d'une grande sélectivité pour le caesium.

Une manipulation témoin sur solutions réelles de produits de fission nous a fourni un caesium 137 radiochimiquement pur dont nous utilisons le spectre comme étalon.

La pureté chimique est essentiellement conditionnée par la dégradation de l'échangeur, principalement par le tungstène, dont l'élimination est surtout importante lors du premier cycle ce qui peut être évité par le prétraitement.

3°) Elution et traitement de l'éluat.

Le meilleur éluant est sans conteste le nitrate d'ammonium mais les difficultés d'élimination ultérieure de ce sel nous ont fait préférer des sels plus facilement décomposables.

C'est ainsi que nous avons retenu les formiate et acétate d'ammonium. Ce dernier, moins bon éluant que le formiate a pourtant été choisi pour l'exploitation des premiers pilotes à cause de sa facilité de destruction dans un évaporateur classique. On utilise de l'acétate d'ammonium 5 M à 60°C, à un débit double de celui de fixation. Pour le pilote ELAN il a été décidé de traiter 30 volumes de colonne d'éluat.

Les courbes de la figure 4 illustrent parfaitement la grande stabilité de l'échangeur mixte sur 10 cycles d'utilisation. On peut également remarquer le gain que peut apporter le formiate d'ammonium justifiant ainsi la poursuite de nos études sur le traitement électrolytique de ce type de solution d'éluat.

Le schéma de traitement de la figure 5 récapitule les différentes phases du procédé.

III.4.3. - Echangeur mixte au phosphonolybdate.

De même que pour le phosphotungstate on peut incorporer du phosphonolybdate d'ammonium dans le phosphate de zirconium.

Nous avons pu atteindre (12) des teneurs beaucoup plus élevées avec le phosphonolybdate : jusqu'à 60 % en poids dans le mélange avec le phosphate de zirconium. Ces échangeurs mixtes possèdent une bonne tenue mécanique et une capacité élevée pour le caesium : 25 à 30 ng ml⁻¹ pour le milieu produits de fission.

Après examen sérieux des possibilités de cet échangeur, nous l'avons abandonné pour sa trop grande fragilité chimique vis-à-vis des milieux d'élution autres que le nitrate d'ammonium.

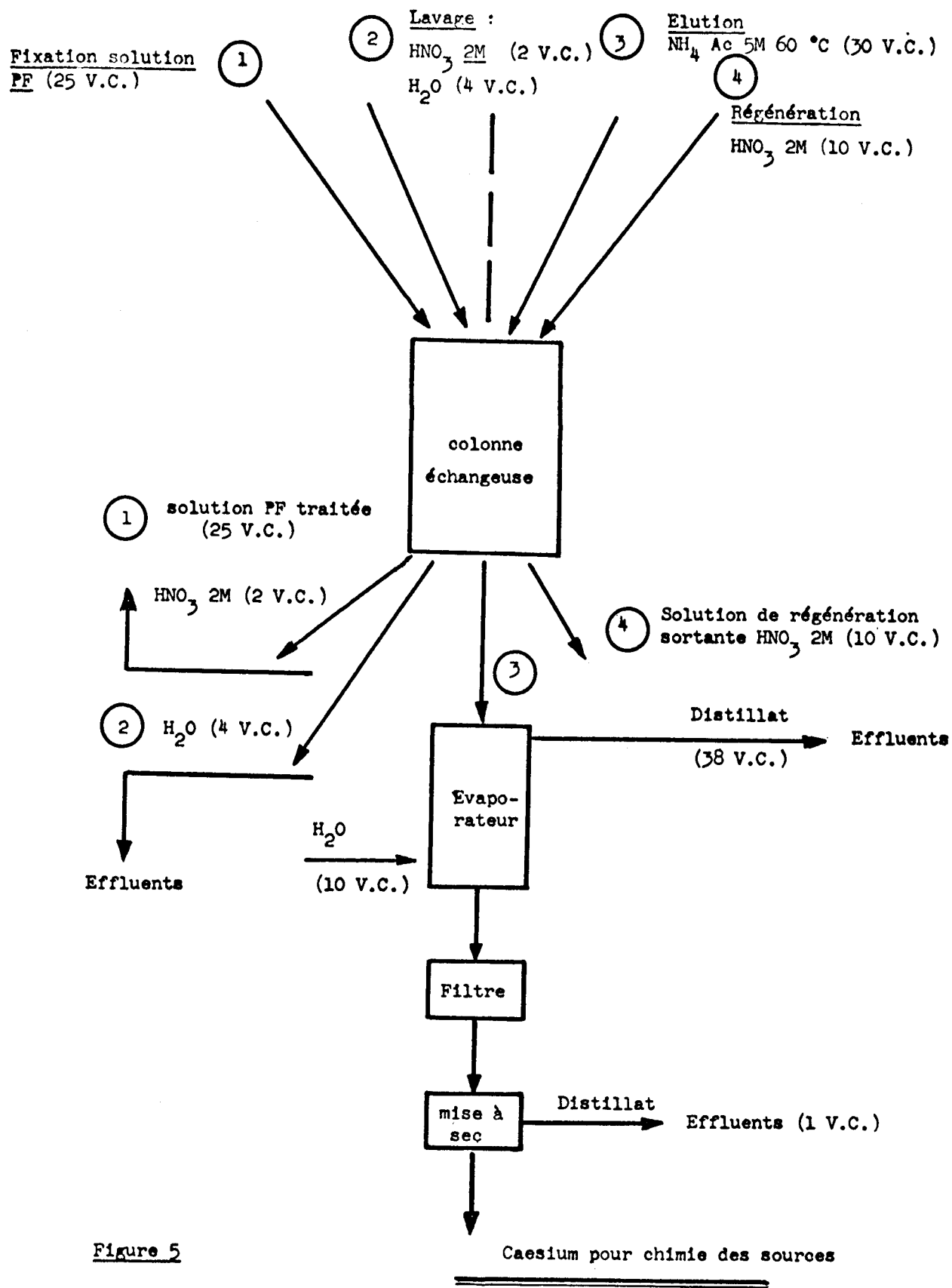


Figure 5

PROCEDE DE RECUPERATION DU CAESIUM 137
PAR ECHANGE D'IONS

III.4.4. - Phosphate de titane.

Le phosphate de titane nous a été fourni par la Société ABEDEM avec des spécifications techniques telles que nous avons jugé indispensable de comparer cet échangeur à nos propres produits.

Nous nous sommes surtout attachés à établir une comparaison dans les conditions d'utilisation possibles des différents échangeurs.

Nous avons rassemblé sur la figure 4 les valeurs cumulées de récupération du caesium en milieu produits de fission en fonction des cycles pour les échangeurs PTi et PWZr - (PMoZr ne pouvant être élué que par le nitrate d'ammonium n'a pas été représenté).

Il ressort essentiellement que le phosphate de titane a une durée de vie inférieure à celle de l'échangeur mixte pour tous les éluants.

Il en résulte qu'au 6ème cycle les deux échangeurs sont équivalents, tandis qu'au delà l'échangeur mixte est plus avantageux.

Le phosphate de titane est incomparablement plus rapide comme échangeur, mais cette caractéristique n'est pas primordiale pour les traitements de récupération du caesium alors que ce pourrait être un facteur intéressant pour des traitements de décontamination.

Nous avons constaté une résistance physique plus faible pour le phosphate de titane entraînant des pertes de charge plus importantes et un colmatage des colonnes vers le 6ème cycle.

Enfin, nous n'avons pas examiné la sélectivité du phosphate de titane ni l'importance de sa dégradation chimique sur la pureté finale du caesium récupéré.

III.4.5. - Pilote ELAN 0.

Les résultats très encourageants obtenus au laboratoire avec l'échangeur mixte au phosphotungstate nous ont amené à envisager rapidement la réalisation d'un pilote capable d'extraire le caesium des solutions réelles de produits de fission. L'échelle de 1000 curies de caesium 137 extrait par opération a été choisie pour être compatible avec les équipements généraux de blindage et de rejets d'effluents existant sur le centre de Saclay.

Toutefois, avant de passer à la réalisation de ce pilote, il a fallu effectuer un certain nombre d'opérations sur un appareil de même taille mais fonctionnant en milieu inactif. Les résultats détaillés sont donnés dans le rapport à paraître : "EURATOM ELAN 0 - Pilote inactif d'extraction du caesium des produits de fission par échange d'ions".

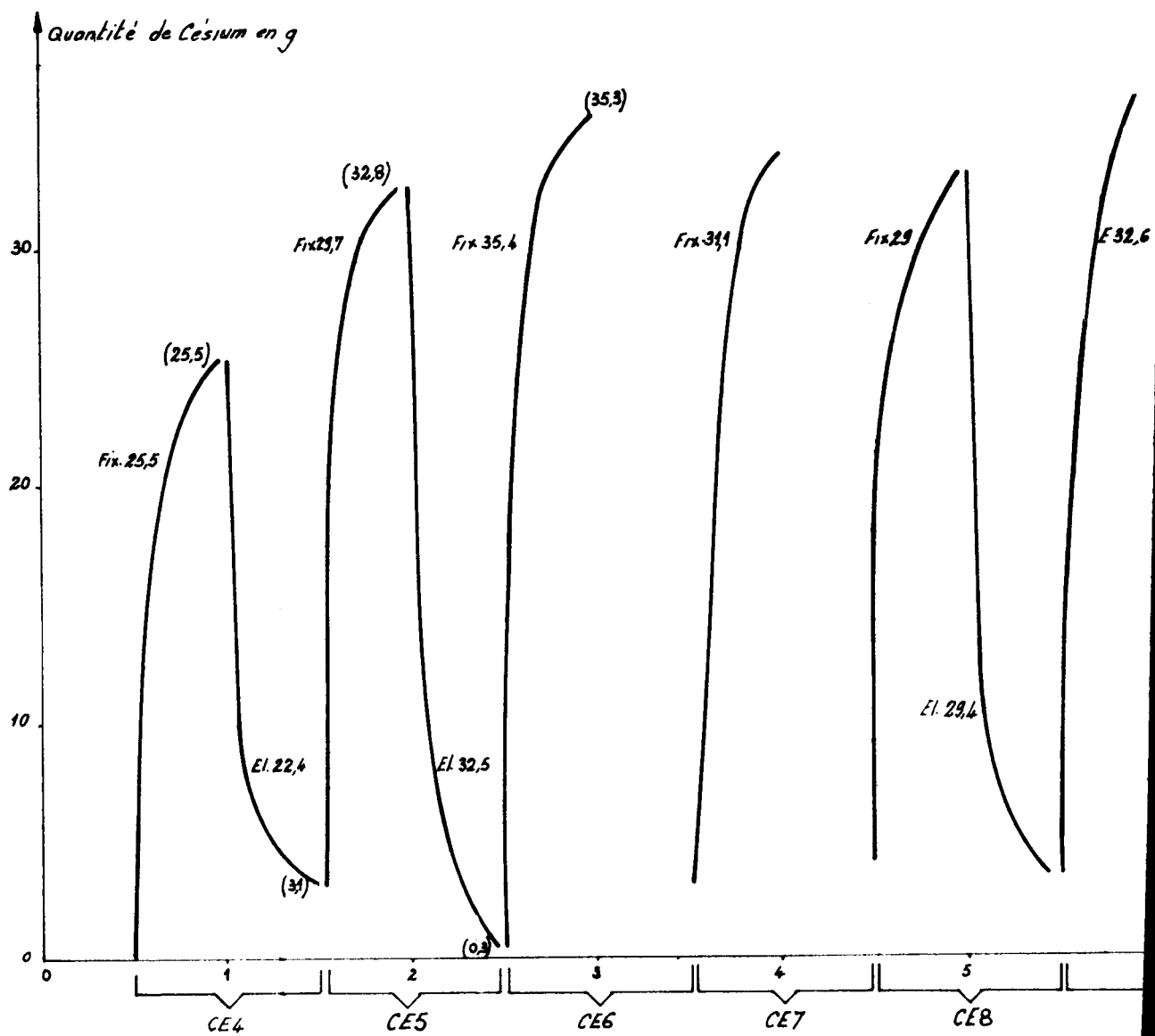
1°) Colonne échangeuse d'ions.

On a mis en évidence la possibilité d'effectuer 10 cycles complets sur une charge d'échangeur mixte au phosphotungstate de 4,5 Kg en récupérant en moyenne un peu plus de 30 g de caesium par opération ce qui correspond à 1000 curies de caesium 137 (voir courbe de la figure 6). On a pu chiffrer quelques phénomènes difficilement mesurables à l'échelle du laboratoire :

- présence au premier cycle avec le caesium d'impuretés provenant du lavage de l'échangeur contenant en particulier tungstène et phosphore ; il sera nécessaire d'effectuer un prétraitement avant toute opération réelle ;

- mise en évidence de l'échange $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ notamment au cours de la régénération acide suivant l'élution.

On a acquis de plus des données utiles concernant l'évolution des pertes de charge des colonnes mettant en évidence "l'usure" de l'échangeur au cours des cycles ainsi que l'efficacité des lavages.



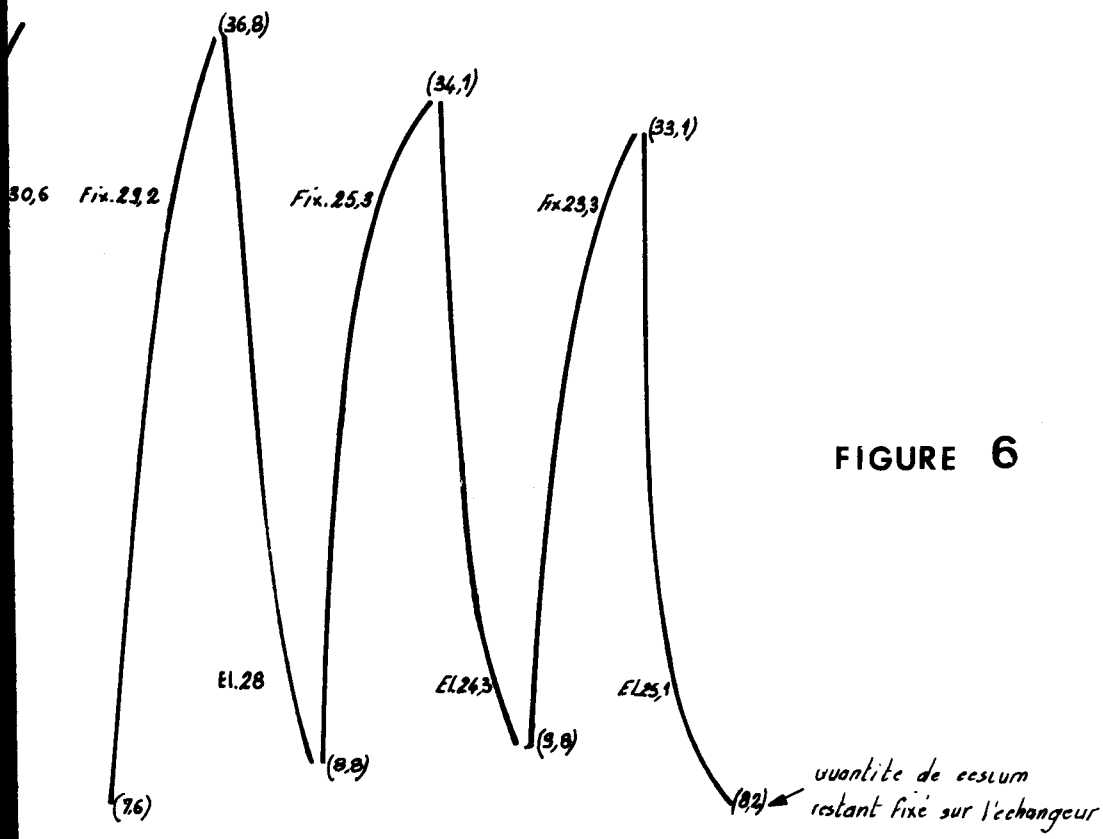
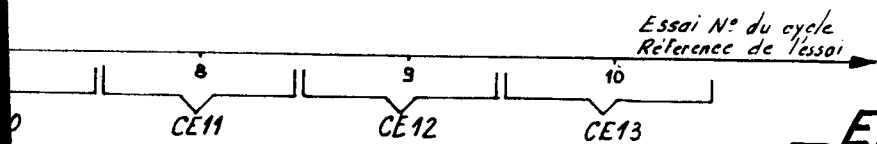


FIGURE 6



ELAN 0

Quantité de Cesium "fixée et éluee"
en fonction des cycles

2°) Destruction de l'acétate par la chaleur.

L'éluat d'acétate d'ammonium possède un rapport $\frac{[NH_4]}{[Cs]}$ de l'ordre de 2000. Les opérations effectuées ont permis de montrer la possibilité de le ramener à une valeur inférieure à l'unité par distillation de l'acétate qui s'accompagne d'une destruction partielle en acétanide. La distillation finale de l'acétanide s'opère vers 220°C. Le procédé a été mis en oeuvre dans un évaporateur classique chauffé à l'huile d'où l'on a extrait les solutions concentrées d'acétate de caesium partiellement décomposé en carbonate.

Les opérations doivent être conduites avec un programme de chauffe progressif pour éviter une corrosion de l'appareil qui serait gênante par les impuretés apportées ainsi au caesium.

III.4.6. - Pilote ELAN 1.

La construction du pilote ELAN 1 vient d'être terminée. L'ensemble est en cours de réception.

On y dispose des équipements permettant :

- a) la fixation de caesium à partir de solutions de produits de fission
- b) l'éluat à chaud du caesium
- c) le traitement de l'éluat en évaporateur jusqu'à une température de 250°C
- d) la mesure en continu du caesium contenu dans les solutions sortant de la colonne
- e) le changement de colonne.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - FRADIN J.
"Installation pilote de séparation du caesium 137 par précipitation"
A paraître en rapport EURATOM.
- 2 - FRADIN J.
"Installation pilote de séparation du caesium 137 par centrifugation"
A paraître en rapport EURATOM.
- 3 - AUBERTIN Ch., LEFEVRE J.
"Récupération du caesium 137 par précipitation de phosphotungstate"
A paraître en rapport EURATOM.
- 4 - AUBERTIN Ch., LEFEVRE J., RAGGENBASS A.
"Décontamination en ^{137}Cs des solutions concentrées de produits de fission"
EUR 2535.f.
- 5 - AUBERTIN Ch., LEFEVRE J., RAGGENBASS A.
"Récupération du caesium 137 dans les solutions de produits de fission provenant des alliages U-Mo".
EUR 3451.f.
- 6 - RAGGENBASS A., QUESNEY M., FRADIN J., DUFRENE J.
"Unité pilote de séparation du caesium 137"
Conférence de Genève 1958, P/1179 ; 1958, 18, 210 et CEA-R 1009.
- 7 - PROSPERT J.
"Etude de quelques propriétés du phosphate de zirconium"
CEA-R 2835.
- 8 - Brevet CEA (AUBERTIN Ch., LEFEVRE J., POUPARD M., RAGGENBASS A.)
"Procédé de préparation du phosphotungstate d'ammonium et produit obtenu"
BF.1.412.528.
- 9 - Brevet CEA (LEFEVRE J., OLLIVIER J.Y., PROSPERT J., STAROZ J.)
"Perfectionnements apportés aux procédés pour préparer du phosphate de zirconium"
BF 1.317.359.
- 10 - Brevet CEA (LEFEVRE J., PROSPERT J., RAGGENBASS A.)
"Perfectionnements apportés aux échangeurs d'ions et à leurs procédés de fabrication"
BF 1.393.546.

- 11 - AZOEUF P., GUILLON A., LEFEVRE J.
"Méthodes analytiques mises au point dans le cadre du contrat
025-62-10 RISF. 2ème partie"
A paraître en rapport EURATOM.
- 12 - Brevet CEA (LEFEVRE J., PROSPERT J., RAGGENBASS A.)
"Perfectionnements apportés aux échangeurs d'ions et à leurs
procédés de fabrication. Première addition"
PV 4422 du 4 février 1965.

IV - SEPARATION DU STRONTIUM 90 -

IV.1. - Introduction.

Initialement les applications du strontium 90 ne semblaient pas devoir justifier une production à très grande échelle de ce radioisotope. L'étude des procédés de séparation a été abordée après celle du caesium et l'on considérait que la décontamination des solutions de produits de fission constituait en fait l'objectif prépondérant de la séparation du strontium 90.

C'est dans cet esprit que les premières études ont été menées et en particulier les procédés de séparation par extraction au HD2EHP et par précipitation oxalique suivie d'une décontamination par extraction au HD2EHP. Nous avons trouvé plus logique d'intégrer ces résultats au contrat, bien qu'ils aient été obtenus pour la majeure partie avant la signature de celui-ci, mais toutefois, avec la collaboration de stagiaires Euratom.

L'apparition et le développement pris par les générateurs d'électricité a bouleversé totalement notre point de vue.

Simultanément, la détection de grandes quantités de magnésium dans nos solutions remettait en cause toutes les études de décontamination ultime du strontium 90. Il en est résulté une nouvelle orientation, axée sur une production massive de strontium. Les impératifs de traitement ne nous permettant plus la neutralisation même partielle des solutions de produits de fission nous avons dû abandonner également le procédé d'extraction au HD2EHP.

Nous avons profité de la mise en évidence par BAESTLE et coll. des propriétés d'échange d'ions en milieu acide vis-à-vis du strontium de l'acide antimonique, pour étudier un nouveau procédé basé sur cet échangeur minéral.

IV.2. - Récupération par précipitation oxalique (1).

Nous avons conduit cette étude dans le but très précis d'évaluer les possibilités d'utilisation pour le strontium du pilote centrifugation conçu pour la récupération du caesium 137 (2).

Pour être intéressant, ce procédé de précipitation oxalique du strontium devait s'adapter à l'appareillage existant et d'autre part, permettre une économie sur l'installation de décontamination ultime par extraction liquide-liquide par rapport à l'installation de traitement complet par cette même technique. Les réponses apportées par cette étude sont négatives, ce procédé étant insuffisamment sélectif et quantitatif, fournissant donc des effluents à décontaminer.

Par ailleurs, le traitement comportant une étape où une solution d'acide oxalique est chauffée à 90°C, les problèmes de corrosion nécessiteraient le choix d'acier inoxydable de nuance plus onéreuse que celle nécessaire au procédé de récupération du caesium 137.

Ultérieurement nous avons repris la séparation par précipitation en la considérant comme une étape préliminaire de séparation grossière du strontium avant sa purification (schéma utilisé à Hanford). Mais, la neutralisation partielle des solutions qu'exigeait la méthode oxalique n'étant pas réalisable, nous avons examiné la séparation en sulfate, en milieu acide. L'addition de plomb entraîneur n'était pas indispensable, mais la concentration de sulfate en excès (1 à 2 M) ayant été jugée prohibitive, nous n'avons pas poursuivi ces essais.

La technique de précipitation a été reprise au cours du contrat comme procédé de purification finale du strontium, particulièrement vis à vis du magnésium qui est en général le contaminant majeur du strontium séparé.

IV.3. - Décontamination ultime en strontium 90 (3).

Les solutions concentrées de produits de fission traitées par précipitation oxalique sont encore fortement contaminées en strontium. Nous avons donc examiné la possibilité de pousser le facteur de décontamination jusqu'à la valeur globale de 10 000, qui avait été évaluée comme suffisante (4) pour contribuer à résoudre le problème du stockage à long terme de ces déchets.

Le traitement de production de strontium 90 par précipitation d'oxalate ne contribuant que pour un facteur de décontamination (FD) compris entre 5 et 10, l'objectif de la présente étude était d'atteindre un FD supplémentaire de 1000 à 2000 pour le strontium 90.

Cette décontamination doit pouvoir être réalisée dans les conditions les plus économiques possibles. Notre choix s'est porté sur l'extraction liquide-liquide par l'acide di-2-éthyl-hexyl-phosphorique. Or, l'étude montrant la nécessité d'avoir au moins 4 étages théoriques d'extraction pour atteindre le FD désiré, prouve que cette installation, avec ses annexes de retraitement de solvant, sera d'une importance comparable à une installation de récupération directe du strontium par la même technique.

Dans ces conditions, la combinaison envisagée : production par précipitation dans l'appareillage du caesium puis décontamination par extraction liquide-liquide serait plus onéreuse, et, surtout moins souple d'emploi que la réalisation de deux installations séparées et de techniques différentes pour le caesium et le strontium.

De plus, nous devons souligner que cette étude de décontamination ultime n'est valable que pour des solutions à faible teneur en magnésium.

IV.4. - Récupération par extraction liquide-liquide
à l'acide di-2-éthyl hexyl phosphorique (5).

Notre connaissance imparfaite de la composition des solutions de produits de fission nous avait d'abord conduit à adopter le schéma de traitement mis au point à Oak Ridge pour les solutions du type Purex. La seule modification que nous avons faite portait sur la nature du complexant de la phase aqueuse, puisque nous avons préféré l'acide citrique à l'acide tartrique pour notre type de solution. Le schéma de traitement ainsi transposé nous donnait entière satisfaction.

La mise en évidence de la teneur en magnésium (15 g l^{-1}) des solutions de produits de fission a nécessité la reprise complète de cette étude.

Dans un premier temps nous avons essayé de concilier récupération et décontamination en adoptant le schéma suivant :

- extraction du cérium et des terres rares à pH 2 ;
- extraction du magnésium et du strontium à pH 4.

Mais la seconde extraction met en jeu des volumes proportionnels à la teneur en magnésium et conduit à une installation de dimensions prohibitives. Nous avons donc modifié notre objectif en ne visant que la production de strontium 90 et des terres rares.

Nous avons alors intercalé entre les deux étapes du schéma précédent, un prétraitement magnésium. Cette extraction supplémentaire permet de réduire de manière importante la teneur en magnésium avant l'extraction du strontium qui peut être ainsi opérée dans un appareillage de dimension raisonnable.

IV.4.1. - Extraction du cérium et des terres rares à pH 2.

Ayant vérifié que l'extraction du magnésium est très faible vers pH 2, nous avons pensé qu'il ne devait donc pas perturber notablement l'extraction des terres rares. Après nous en être assurés nous avons donc placé en tête du procédé l'extraction des terres rares.

Les produits de fission sont complexés par addition de citrate de sodium et amenés à pH 2 par addition de soude ; le facteur de dilution minimal est de 1,5.

Nous avons suivi les éléments des terres rares suivants : cérium, lanthane, praséodyme, néodyme et europium à l'aide de traceurs.

Les ions gênants de cette extraction sont essentiellement le fer et l'aluminium.

Les essais en batterie de mélangeurs - décanteurs ont prouvé sur 4 étages d'extraction la validité du procédé, le facteur de décontamination pour le cérium dépassant 1000.

Les terres rares sont réextraites par l'acide nitrique suivant le procédé classique.

IV.4.2. - Prétraitement magnésium.

Ce prétraitement constitue l'étape la plus délicate du procédé car elle est basée sur la saturation de la phase organique par le magnésium pour ses conditions optimales d'extraction provoquant ainsi un faible entraînement du strontium. Il est donc nécessaire de connaître aussi parfaitement que possible les teneurs des éléments compétitifs (Mg, Na, Sr) à l'entrée du prétraitement afin d'ajuster le rapport des phases pour obtenir cette saturation.

L'optimum d'extraction du magnésium se place vers pH 6 et la vitesse de décantation des phases est d'autant plus rapide que la phase organique est plus proche de sa saturation en sels.

Le diluant de la phase organique joue un rôle non négligeable et nous avons mis en évidence que le toluène conduisait au meilleur facteur de séparation magnésium - strontium.

Dans les conditions optimales qui ont pu être déterminées, il est possible d'éliminer sur deux étages d'extraction 75 % du magnésium entraînant moins de 5 % de strontium. Ce résultat pourrait être considérablement amélioré en adjoignant un étage de lavage au nitrate de sodium qui relargue le strontium, abaissant ainsi considérablement la contamination du magnésium extrait ; on pourrait ainsi espérer atteindre 90 % du magnésium extrait pour moins de 5 % de strontium entraîné.

IV.4.3. - Extraction du strontium à pH 4.

Le strontium et le magnésium résiduel sont extraits à pH 4, ce pH étant atteint par une neutralisation due à la phase organique (0,2 M en HD2EHP et 0,1 M en NaD2EHP).

Nous avons adopté un rapport de phases organique/aqueuse de 3 qui nous a paru raisonnable, la solution de produits de fission n'étant diluée que d'un facteur 1,5.

Il ne semble pas que l'on puisse espérer obtenir une purification complète du strontium par le jeu de la dernière réextraction. La réextraction citrique fournit un certain facteur de séparation vis-à-vis du calcium et une réextraction sulfurique peut permettre après concentration d'obtenir une précipitation sélective du strontium.

Différents procédés de purification du strontium par précipitation ont été étudiés et sont mentionnés ci-après:

1°) Pilote d'extraction - Description de l'installation -

L'appareillage chimique d'extraction est implanté dans une cellule blindée, elle-même implantée dans le bâtiment des Radioéléments.

-Cellule-

La cellule est étanche et protégée sur toutes ses faces par du plomb sauf sur sa face avant qui est constituée de béton baryté. Seule cette face avant est accessible aux opérateurs qui disposent de trois postes de travail comportant chacun un hublot de verre au plomb stabilisé et une paire de télémanipulateurs MODEL 8.

La cellule est divisée en deux parties inégales protégées l'une par rapport à l'autre, ce qui permet l'étude simultanée de deux techniques d'extraction différentes.

La cellule comporte en outre tout l'équipement général indispensable au traitement chimique des solutions radioactives : réseau d'effluents et de ventilation, sas de passages étanches, pupitres de contrôle et de télécommande, etc...

- Appareillage -

La partie principale de l'appareillage est constituée d'une batterie de mélangeurs-décanteurs, les autres organes concernant :

- la régulation de débit des solutions,
- le stockage des solutions,
- le transfert des solutions,
- les prélèvements d'échantillons.

L'ensemble est complété par un concentrateur de solutions et une colonne d'échange d'ions pour leur purification finale.

Les principales caractéristiques de cette installation sont :

- sa capacité : traitement mensuel de 10 litres de produits de fission concentrés ;
- son principe de réalisation : la disposition des appareillages les uns par rapport aux autres est faite de façon à permettre l'écoulement des liquides par gravité, à grouper sélectivement les différents organes pour réduire au maximum les longueurs de tuyauteries, à placer les alimentations et régulations de solutions inactives hors de la zone active et en position haute par rapport à celle-ci, et enfin à permettre l'utilisation des télémanipulateurs chaque fois que cela est nécessaire, pour les manipulations d'échantillons notamment.

2°) Pilote Glaucidie.

Le pilote Glaucidie permet de travailler sur solution réelle de produits de fission mais ne comporte qu'un étage d'extraction. Nous avons donc sélectionné les diverses opérations réalisables dans ce pilote.

a) Complexation citrique.

Elle est d'une grande importance tant pour éviter toute précipitation à la neutralisation qu'en tant que participant à l'extraction (compétition entre deux complexants).

On peut évaluer dans ce pilote les possibilités d'ajustage de la complexation sur des lots différents de solutions de fission.

b) Facteur de dilution.

On peut vérifier sur ce pilote si les conditions très sévères adoptées au laboratoire sont réalisables dans une installation active.

c) Concentration de la phase organique.

Vérification des vitesses de décantation pour des solvants plus riches en extractant (terres rares).

d) Extraction des terres rares.

Cette étape peut être expérimentée sur plusieurs étages d'extraction par épuisement, de même la réextraction nitrique peut nous permettre de séparer un lot terres rares brut pouvant servir aux études de séparation de ces éléments.

Pour le reste du procédé on ne peut espérer obtenir qu'une confirmation de valeurs de coefficient de partage par essais comparatifs en milieu synthétique.

La stabilité au rayonnement des divers réactifs sera examinée avec soin.

3°) Pilote Glaucidie - Description de l'installation -

L'appareillage chimique d'extraction est implanté dans un caisson étanche et blindé, lui-même implanté dans le laboratoire de très haute activité.

- Caisson -

Le caisson est étanche et protégé sur toutes ses faces par du plomb. Seule sa face avant est accessible aux opérateurs qui disposent d'un poste de travail comportant des hublots de verre au plomb stabilisé et des pinces de manipulation à distance.

Ce caisson comporte tout l'équipement général indispensable au traitement chimique des solutions radioactives : réseau d'effluents et de ventilation, sas de sortie d'échantillons, pupîtres de contrôle et de télécommande, etc...

- Appareillage -

L'installation se caractérise par sa simplicité et sa versatilité.

La partie essentielle de l'appareillage est un récipient central dans lequel se fait l'extraction.

Ce récipient est relié à de nombreux autres, faisant office de stockage pour les diverses phases liquides extraites ; il est alimenté à l'aide de récipients mesurours placés au-dessus, un grand nombre de tuyauteries permettant une large combinaison de transferts entre chacun des récipients.

L'ensemble de l'installation est conçu pour traiter en une opération 1 litre de solution de produits de fission concentrée, et comporte 5 étages d'appareillages : le centre du caisson étant l'étage d'extraction, au-dessous se placent les récipients de stockages tandis que la partie supérieure comporte les récipients mesurours, surmontés eux-mêmes des ensembles dévésiculateurs-sécurités. Enfin, à l'extérieur du caisson et au-dessus de la protection de plomb se trouve le cinquième étage réservé aux organes de commande (moteurs, pipettes, vannes) et aux sorties d'échantillons.

Deux caractéristiques importantes de l'appareillage concernent :

- les extracteurs et les mesureurs qui sont prévus pour être démontés à distance, et pour cela raccordés par tubes souples au moyen de raccords spéciaux ;
- les connexions entre chacun des divers réservoirs, qui sont elles aussi réalisées au moyen de raccords spéciaux mis en place à la pince de manipulation à distance. Cette solution adoptée pour les raccordements donne la possibilité de relier entre eux deux réservoirs quelconques de l'installation.

IV.5. - Récupération du strontium par échange d'ions -

Les raisons qui nous ont conduit à développer un procédé de récupération du caesium par échange d'ions nous ont également déterminé à rechercher pour le strontium une séparation utilisant la même technique.

La mise en évidence des propriétés échangeuses d'ions de l'acide antimonique (6) et de leurs applications à la séparation du strontium du milieu produits de fission (7) constituaient une base intéressante de travail à partir de laquelle nous avons entrepris de mettre au point un procédé de récupération du strontium.

IV.5.1. - Préparation de l'acide antimonique -

L'une des difficultés majeures rencontrées dans l'utilisation des échangeurs d'ions minéraux est le manque de reproductibilité des propriétés de cet échangeur pour différents lots de préparation. Ceci est dû principalement au fait que l'on possède une connaissance insuffisante de ces composés et qu'il est, par suite, très difficile d'apprécier l'importance des différents paramètres de préparation caractérisant les propriétés d'échange.

L'étude approfondie de ces échangeurs minéraux constitue un travail difficile et, en général, trop long pour en espérer les résultats avant d'évaluer les possibilités d'application.

Il en a été ainsi pour l'acide antimonique dont la justification de l'étude en cours demandait une étude appliquée fournissant une évaluation sérieuse des chances de succès.

Pour ce faire nous avons dû essayer de nombreux procédés de préparation de l'acide antimonique en essayant de dégager les paramètres les plus importants des modes opératoires utilisés. C'est ainsi que nous avons pu établir deux techniques de préparation qui ont pu faire l'objet de demandes de brevets (8) (9).

IV.5.1.1. - Préparation par hydrolyse de $SbCl_5$ et "maturation".

Bien que ce procédé soit applicable avec du pyroantimoniate de potassium nous lui préférons le pentachlorure d'antimoine, composé mieux défini et meilleur marché.

La phase essentielle de ce procédé est ce que nous avons appelé la "maturation" du gel d'acide antimonique qui s'effectue aux environs de pH 2 et qui lui confère ses meilleures qualités d'échange.

Le mode opératoire retenu pour une préparation pilote à l'échelle de plusieurs kilos est le suivant :

- dans 40 litres d'eau déionisée maintenue à environ 0°C on ajoute en une seule fois 2 litres (soit 4670 g) de produit commercial $SbCl_5$. Il apparaît immédiatement un trouble blanc décantant lentement et il y a émission de vapeurs de HCl et de Cl_2 . La température est maintenue pendant 4 heures sans que le mélange soit agité de façon continue. Après ce temps on sépare, après centrifugation, le surnageant et on effectue des lavages à l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH du surnageant atteigne 2. Il faut pour cela environ 4 fois 10 litres d'eau déionisée.

Le précipité est ensuite remis en suspension dans 40 l d'eau et laissé ainsi 65 heures.

Au cours de ce laps de temps la suspension est passée par un minimum d'opacité (parfois même elle devient complètement limpide) au voisinage de 20 - 25 heures puis se trouble progressivement de nouveau.

On acidifie ensuite par 4 litres d'acide nitrique 1 N et le précipité décante immédiatement (inférieur à 0,5 heure). On centrifuge et on laisse sécher 4 jours à la température ambiante.

Après éclatement dans l'eau pure, séchage, broyage puis tamisage on obtient environ 1300 g de produit dont environ 1000 g compris dans les dimensions moyennes 0,1 à 0,3 mm.

Le produit ainsi obtenu est blanc, sa densité apparente est de l'ordre de $1,0 \pm 0,1$.

La résistance à l'écrasement de ce composé étant en général insuffisante nous lui faisons subir une compression de 4000 bars environ.

Pour obtenir un produit homogène on broie finement les 1300 g précédemment obtenus puis, après compression, un nouveau

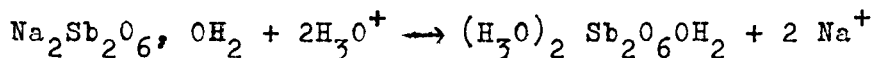
broyage a pour but de ramener la granulométrie moyenne dans la gamme de 0,1 à 0,3 mm. Le produit final a une densité apparente de l'ordre de $1,5 \pm 0,1$ et possède une bonne résistance mécanique.

La compression a pour effet de diminuer légèrement le coefficient de diffusion de l'échangeur.

A saturation en milieu neutre la capacité de l'échangeur correspond bien à la capacité théorique (environ 5 meq. g^{-1}) vérifiée pour l'argent et le strontium. En milieu produits de fission la capacité utile en colonne est de l'ordre de 2 mg de strontium par g d'échangeur.

IV.5.1.2. - Préparation à partir de pyroantimoniates insolubles.

L'acide antinonique ayant à l'état cristallisé une structure macromoléculaire du type pyrochlore le principe de la préparation consiste à utiliser au départ un polyantimoniate possédant cette structure pyrochlore (par exemple $\text{NaSbO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) puis à remplacer les ions alcalins de ce polyantimoniate par des ions hydrogène en le traitant par un acide fort :



Après ce traitement acide la structure pyrochlore initiale est conservée.

Le mode opératoire utilisé est le suivant : on commence par préparer l'hexahydroxoantimoniate de sodium cristallisé, $\text{NaSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sur lequel on effectue la polymérisation thermique en structure pyrochlore en le chauffant 2 à 3 jours à 250°C (des études ultérieures nous ont montré que cette durée de chauffage pouvait être considérablement réduite). On obtient $\text{NaSbO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ qui, placé sur colonne, est lavé par HNO_3 2 N jusqu'à ce qu'il n'y ait plus sortie d'ion sodium. Le produit est lavé à l'eau désionisée et séché à 50°C . L'acide antinonique ainsi obtenu a une formule de composition très proche de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce procédé fournit des échangeurs de meilleure résistance mécanique.

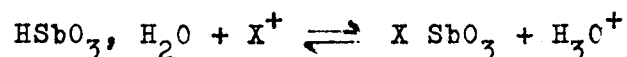
IV.5.2. - Propriétés d'échange de l'acide antinonique.

Pour les raisons indiquées précédemment nous avons tout d'abord examiné les conditions d'utilisation de l'acide antinonique pour la récupération du strontium dans le milieu produits de fission.

IV.5.2.1. - Fixation du strontium.

Les mécanismes de fixation du strontium sur l'acide antimonique n'étant pas encore élucidés les nombreux résultats obtenus jusqu'à présent sont difficilement interprétables.

Le fait que nous ayons pu atteindre pour un lot d'échangeur une capacité voisine de la valeur maximale théorique de $5,3 \text{ meq.g}^{-1}$, en milieu neutre, pour l'argent et le strontium, semblerait prouver que l'échange puisse s'écrire suivant une réaction du type :



L'étude en cours de la structure du composé cristallisé saturé en argent confirme actuellement la formule AgSbO_3 anhydre, mais, l'importance de la masse amorphe n'est pas connue et son comportement dans l'échange n'est pas déterminé.

En milieu produits de fission plusieurs ions constituants des solutions sont en compétition avec le strontium : le sodium, le calcium, le magnésium, le caesium, par contre les éléments trivalents ont une influence notablement plus faible. La capacité utile moyenne des échangeurs, pour ce milieu, est environ de 2 ng Sr par gramme d'acide antimonique, cette valeur étant déterminée en colonne. La cinétique de l'échangeur étant faible, on atteint difficilement la valeur de capacité à l'équilibre. Les valeurs de coefficient de diffusion illustrent parfaitement la faible cinétique de l'échangeur : $6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25°C . Bien que faible, cette capacité en strontium est utilisable et, surtout, se place comme la meilleure que l'on ait pu obtenir dans ce milieu très acide et chargé en sel. La sélectivité pour le strontium n'a été qu'abordée et il sera très important de déterminer les valeurs utiles de capacité des autres éléments et tout particulièrement des autres alcalino-terreux dont la séparation ultérieure pourra être délicate.

IV.5.2.2. - Elution du strontium.

De nombreux éluants ont été essayés sans succès et nous avons dû utiliser le déplacement par un ion dont l'affinité pour l'échangeur est plus grande que celle du strontium : l'argent. Cette opération permet effectivement de récupérer le strontium dans un volume raisonnable d'éluat en respectant certaines conditions d'acidité et de température (10).

Actuellement nous avons retenu les conditions suivantes : solution d'éluat de nitrate d'argent de concentration 0,1 M en milieu acide nitrique 2 N, à 90°C . Une augmentation de la concentration en argent accélère le phénomène de déplacement et

diminue donc le rapport H^+/Sr mais augmente le rapport Ag/Sr pour un taux d'éluat équivalent. Or, la séparation Ag/Sr n'ayant pas été encore étudiée, et, quoique celle-ci ne présente pas de difficulté à priori, nous ignorons quelles seront les conditions les plus favorables au traitement de l'éluat.

IV.5.2.3. - Régénération de l'échangeur:

Dans le cas présent le problème de la régénération est avant tout celui de l'élimination de l'ion utilisé pour le déplacement du strontium. Cet élément, l'argent, qui forme avec l'acide antimonique un composé stable, est, par suite, difficile à éluer.

La régénération est tout de même possible par action d'un acide assez concentré (HNO_3 6 N) mais n'est pas totale. Nous avons pu constater une diminution de cinétique de l'échangeur après chaque régénération qui constitue donc l'étape clé du cycle de traitement.

Il pourrait être plus avantageux de choisir un élément d'affinité moindre que l'argent pour l'acide antimonique ce qui pourrait être compensé par effet de masse et dont l'élimination à la régénération serait plus aisée.

IV.5.2.4. - Conclusions:

Nous avons surtout donné des indications sur les possibilités d'application de l'acide antimonique que l'on peut considérer comme suffisamment encourageantes pour en poursuivre l'étude.

IV.6. - Purification finale du strontium par
précipitation:

L'étape préliminaire à la préparation des sources est en général une mise à sec ou une précipitation nécessitant dans l'un et l'autre cas un appareillage de séparation solide-liquide.

Dans ces conditions il est valable d'envisager une étape ultime de purification par la technique de précipitation.

Nous avons examiné diverses possibilités (11) conduisant à la précipitation de carbonate, oxalate, 8-hydroxyquinoléinate, sulfate et hydroxyde. C'est cette dernière méthode qui nous a donné les meilleurs résultats pour séparer le strontium d'un lot alcalino-terreux correspondant aux rapports des teneurs initiales des solutions de fission.

On peut ainsi atteindre dans de bonnes conditions un rapport final Mg : Sr égal à 1 compatible avec les conditions de précipitation du titanate de strontium étudiées par ailleurs.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - A. KLOSE, H. BROMEY, J. LEFEVRE.
"Récupération par précipitation oxalique du ^{90}Sr et du ^{144}Ce
à partir de solutions concentrées de produits de fission"
EUR.2754 f.
- 2 - J. FRADIN

"Installation pilote de séparation du caesium 137 par
centrifugation"
A paraître en rapport EURATOM.
- 3 - J. LEFEVRE, G. SERRINI
"Décontamination ultime en ^{90}Sr des solutions concentrées de
produits de fission par extraction au D2EHPA"
EUR 2581 f.
- 4 - A. RAGGENBASS, J. LEFEVRE
- Colloque sur le traitement et l'entreposage des déchets
fortement radioactifs. SM 31/28 - "La Séparation des produits de
fission comme solution définitive du stockage des déchets
fortement radioactifs"
Vienne, Oct. 1962
- 5 - G. GALAUD, J. LEFEVRE, G. SERRINI
"Récupération de strontium 90 par extraction liquide-liquide
à partir de solutions concentrées de produits de fission".
A paraître en rapport EURATOM.
- 6 - JANDER et SIMON
Z. anorg. Chem. 1923, 127, 68.
- 7 - BAESTLE LH., D. Van DEYCK, D. HUYS, A. GUERY
"Studies on the separation of Cs137 and Sr90 from fission
products in an acid medium on mineral ion exchangers"
Rapport EUR.2497 e.
- 8 - Brevet CEA (Ch. AUBERTIN, J. LEFEVRE)
"Procédé de préparation de l'acide polyantimonique et produit
obtenu"
PV 43600 du 23 décembre 1965.
- 9 - Brevet CEA (J. LEFEVRE)
"Procédé de préparation de l'acide antimonique et produit
obtenu"
PV 44227 du 29 décembre 1965.

- 10 - Brevet CEA (Ch. AUBERTIN, J. LEFEBVRE)
"Procédé de séparation du strontium"
PV 44937 du 5 janvier 1966.
- 11 - Ch. AUBERTIN
"Purification finale du strontium par précipitation"
A paraître en rapport EURATOM.

V - SEPARATION DES TERRES RARES -

Par suite de l'ampleur prise par les études de séparation du caesium et du strontium, nous n'avons pu fournir qu'une faible contribution à l'étude de la séparation des terres rares.

Dans le contexte actuel, le prométhium 147 est l'isotope qui semble appeler au meilleur avenir grâce à ses caractéristiques radioactives qui en font un élément de choix dans le domaine d'application au générateur isotopique d'électricité.

La séparation des terres rares s'effectue nécessairement en plusieurs étapes dont la première est une séparation du groupe des terres rares du milieu produits de fission, accompagnée ou suivie de la séparation relativement aisée de l'yttrium et du cérium. Ce n'est qu'après ces deux étapes que la séparation du prométhium des autres terres rares est envisagée.

Ce processus fournit accessoirement l'isotope cérium 144, présent en très grande quantité, et dont la valorisation peut aider grandement à l'abaissement du prix de revient du prométhium.

V.1. - Séparation du groupe des terres rares du milieu produits
de fission -

V.1.1. - Extraction par l'acide di-2-éthylhexylphosphorique -

Lors du procédé de récupération du strontium par extraction liquide-liquide les terres rares sont séparées à pH 2 en tête du procédé (§ IV.4.1.). Pour 4 étages d'extraction, un rapport de phases 1 et une minute de contact par étage, le facteur de décontamination est supérieur à 100 pour les éléments qui ont été contrôlés: lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, europium. En présence de fer et d'aluminium, éléments extraits concurremment aux terres rares; l'équilibre est long à atteindre et peut poser certains problèmes de stabilité de marche en batteries de mélangeur - décanteur. Les éléments samarium et prométhium n'ont pas été examinés suite à l'abandon du procédé d'extraction liquide-liquide pour le strontium.

V.1.2. - Séparation par d'autres extractants organophosphorés -

Parmi les raisons ayant conduit à l'abandon du procédé précédent, la nécessité de neutralisation partielle des solutions de produits de fission était l'une des plus importantes. Nous avons donc entrepris une recherche de nouveaux extractants organophosphorés susceptibles de pouvoir être utilisés en milieu très acide.

Nous avons pu essayer environ vingt composés qui ont été synthétisés à notre demande; le faible nombre de produits expérimentés, bien que couvrant un éventail assez large de formules, ne fournit qu'une ébauche de cette étude (1). Nous avons pu en tirer quelques conclusions sur l'influence de la nature et de la position de quelques groupements et radicaux sur le pouvoir extractant des organophosphorés. De même, l'expérimentation de ces composés nous a permis de mettre en valeur 5 bons extractants en liquide-liquide du cérium (III) en milieu très acide et en particulier en milieu produits de fission pour lequel l'effet de sel est favorable.

Jusqu'à présent les tentatives d'utilisation de ces composés en colonne par adsorption sur support inerte n'ont pas été concluantes.

V.2. - Séparation cérium - terres rares -

Toutes les méthodes de séparation du cérium du groupe des terres rares sont basées sur la différence entre les propriétés chimiques du cérium quadrivalent vis-à-vis de celles des terres rares trivalentes. Divers agents d'oxydation ont été essayés et nous avons fixé notre choix sur la méthode à l'ozone (2) qui a l'avantage de ne pas introduire d'ions étrangers dans le système.

En ce qui concerne la séparation du cérium tétravalent nous avons utilisé deux extractants classiques : le phosphate de tributyle et l'acide di-2-éthylhexylphosphorique. Ce dernier s'est montré le meilleur et permet d'extraire environ 97 % du cérium en un étage d'extraction pour les conditions suivantes :

phase aqueuse : 5,85 g l⁻¹ Ce
 2,66 g l⁻¹ La
 8,80 g l⁻¹ Nd
 2,66 g l⁻¹ Pr
 1,07 g l⁻¹ Sm
 0,66 g l⁻¹ Eu
 HNO₃ - 8 N

rapport des phases : 1

phase organique : HD2EHP 0,5 M - Dodécane.

La pureté du cérium récupéré est de 99,5 %. Aucun essai n'a été effectué sur solution réelle de haute activité et nous n'avons par conséquent aucune information sur l'effet de radiolyse du système.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - GALAUD G.
"Etude d'extractants organiques en vue de la séparation de strontium 90 et de cérium 144 en milieu acide"
A paraître en rapport EURATOM.
- 2 - DAIEV C.
Communication privée.

VI - CONCLUSIONS -

Après investigation par différentes techniques, précipitation, extraction par solvants, échange d'ions, cette dernière a fini par s'imposer grâce aux échangeurs minéraux.

En effet, ces échangeurs admettent des variations importantes de composition, et permettent de travailler sans modification de la solution mère. De plus, ils conduisent aux installations chimiques les moins onéreuses.

Au cours de l'étude deux événements importants ont eu lieu :

1°) la découverte par les analystes de quantités importantes de magnésium ce qui a conduit à réexaminer complètement le procédé d'extraction du strontium 90 et finalement à abandonner l'extraction par solvants ;

2°) la certitude, que nous avons acquise graduellement au cours de l'étude, que du point de vue de l'exploitant d'une usine de retraitements il était inacceptable actuellement de modifier profondément la composition des solutions mères de produits de fission (addition de complexants, neutralisation partielle etc...)

Nous pouvons dire à l'heure actuelle que nous possédons deux schémas de traitement pour le caesium 137 et le strontium 90 utilisables et qui ont été testés en inactif.

Le pilote destiné à tester la méthode de séparation du caesium 137 est achevé en actif. Son exploitation sera faite postérieurement au contrat.

Compte-tenu de l'expérience de ce pilote une installation plus industrielle pour la séparation du caesium 137 est prévue à la Hague.

Nous avons prévu de suivre la même progression pour le strontium 90 avec un décalage de l'ordre de deux ans.

Les résultats obtenus au cours du contrat sont donc très positifs et sont immédiatement susceptibles de développements importants.

L'utilisation des échangeurs d'ions minéraux a rendu possibles ces développements mais l'étude de ces matériaux de base est loin d'être terminée. Au contraire nous possédons seulement à l'heure actuelle des échangeurs d'utilisation possible. Toutes leurs qualités doivent être largement améliorées. C'est là une tâche importante et indispensable. C'est un des buts que nous nous sommes fixés pour les prochaines années.

La prédominance actuelle des échangeurs d'ions dans le domaine de la séparation des produits de fission n'élimine pas la possibilité d'emploi de techniques à base d'extraction par solvants. L'application à l'extraction des terres rares en est un bon exemple.

Enfin, que doit-on penser en 1966 des objectifs initiaux du contrat, en particulier d'une possibilité de solution à long terme du stockage des produits de fission ?

Des certitudes se sont dégagées :

- 1°) Les deux objectifs : production et solution du stockage doivent être séparés techniquement, les produits de fission séparés devant être produits au prix de revient le plus bas ;
- 2°) la composition actuelle des solutions de fission rendrait onéreuses des applications de l'échange d'ion ne laissant dans les solutions que le 1/10000 du caesium et du strontium initiaux.

Par contre les techniques d'enrobage dans le bitume développées récemment pourraient se contenter d'une élimination moins poussée de ces deux produits de fission, ce qui revient à dire que la méthode de solution définitive du stockage comprenant d'abord une élimination du caesium et du strontium suivie d'une mise sous forme solide des résidus après un stockage de moyenne durée reste possible.

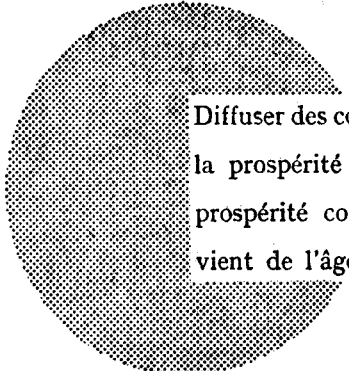
AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Allemagne)

ou à

Office de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTÉS EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)