

10 - PREPARATION ET ETUDE D'ELEMENTS ACTINIDES

S O M M A I R E

- 10.1.1 - SECR - MISE AU POINT D'UN SCHEMA DE TRAITEMENT DE COMBUSTIBLES U-A1
- ETUDE DU PREMIER CYCLE -
569 - 011 MM. G. FAUDOT
J.M. FOURMAUX
P. MARY
- 10.1.2 - SECR - MISE AU POINT D'UN SCHEMA DE TRAITEMENT DE COMBUSTIBLES U-A1
- ETUDE DU SECOND CYCLE -
569 - 011 MM. D. GOURISSE
J.C. MORISSEAU
R. AYACHE
- 10.2.1 - SECR - RECUPERATION DU NEPTUNIUM 237 DANS LES EFFLUENTS DE
MOYENNE ACTIVITE
569 - 011 MM. D. GOURISSE
J.C. MORISSEAU
- 10.2.2 - SECR - RECUPERATION DU NEPTUNIUM 237 DANS DES EFFLUENTS DE
HAUTE ACTIVITE
569 - 011 MM. G. FAUDOT
C. LAMOTTE
- 10.2.3 - SECR - SEPARATION ANALYTIQUE DU NEPTUNIUM PAR CHROMATOGRAPHIE
DE PARTAGE
569 - 011 MM. A. KAYA
D. GOURISSE
- 10.3 - SECR - DEGRADATION RADIOLYTIQUE DE L'ACIDE DIETHYLENE TRIAMINO-
PENTACETIQUE
569 - 011 M. M. GERMAIN

10.1.1 - SECR - MISE AU POINT D'UN SCHEMA DE TRAITEMENT DE COMBUSTIBLES U-A1
- ETUDE DU PREMIER CYCLE -

569 - 011

MM. G. FAUDOT
 J.M. FOURMAUX
 P. MARY

Le principe du traitement des combustibles U-A1 dans l'usine de MARCOULE ainsi que la définition du schéma du premier cycle et sa vérification sur solutions synthétiques (α) ont fait l'objet d'une précédente publication [17]. La présente étude a permis de définir les conditions satisfaisantes pour la dissolution d'un élément combustible réel, de contrôler le comportement du plutonium et du neptunium lors de l'ajustage valenciel de ces éléments dans la charge et de déterminer la répartition des produits de fission dans un schéma de premier cycle (Chânes blindées CASTOR et POLLUX).

1/ DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE

Nous avons utilisé un élément U-A1 ayant pour caractéristiques :

- U total avant irradiation 8,05 % du poids total,
- Teneur isotopique initiale 93 % en ^{235}U ,
- Refroidissement : 540 jours,
- L'activité totale due aux produits de fission venant de 1 g de ^{235}U initial est alors de 39 Ci.

Cet élément-plaque a été découpé en tronçons d'environ 2 x 5 x 0,25 cm. L'oxyde superficiel a été désagrégé par un "peigne" métallique juste avant la dissolution. Celle-ci a été conduite dans un dissolvant de verre, sans recombinaison des vapeurs nitreuses. Pour dissoudre 50 g d'alliage, nous avons initialement 1800 ml de solution de composition :

H^+	: 0,1 N (sous forme HNO_3)
Np	: 2,5 g
Pu	: 0,600 g
Hg^{2+}	: $5 \cdot 10^{-3}$ M
F^-	: $2 \cdot 10^{-2}$ M

Ainsi le neptunium et le plutonium additionnels suivent l'ensemble des cycles thermiques et chimiques imposés au combustible lors de l'attaque. En opérant à 90 - 92°C la vitesse d'attaque a été parfaitement contrôlée par la vitesse d'injection d'acide nitrique concentré. La dissolution, d'une durée de 10 à 11 heures, est caractérisée par l'absence totale de mousse. La fin de l'opération est indiquée par l'éclaircissement de la solution et une diminution de la température du bain (à puissance de chauffe constante). Les vapeurs nitreuses ne se dégagent de la solution que vers la fin de la dissolution.

Nous avons vérifié que l'addition d'aluminium à la solution initiale (sous forme $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) ne modifie pas ultérieurement de façon sensible la vitesse d'attaque des plaques de combustible.

2/ AJUSTAGE VALENCIEL DU PLUTONIUM ET DU NEPTUNIUM

Dès la fin de la dissolution nous avons ajouté à chaud du nitrate d'hydrazine 1 à 2 M, en deux temps :

- Pour détruire les ions nitrites formés. La réaction brutale se calme presque instantanément après disparition des nitrites,

- Pour être $2 \cdot 10^{-2}$ M en hydrazine dans la charge. Nous avons alors étudié le comportement du neptunium et du plutonium en fonction du temps de stockage des solutions ainsi ajustées. Les résultats (figure 1) montrent nettement la lente réoxydation du plutonium (III) provoquée en partie par la radiolyse $\beta\gamma$ (5 à 7 Ci.l^{-1} dans la charge) ainsi que la relative stabilité du neptunium (IV) dans ces conditions opératoires.

3/ CONTRE-COURANT

Le schéma opératoire de l'essai, la composition de l'alimentation et des divers réactifs font l'objet de la figure 2.

La durée de l'opération, conduite à 32°C , a été de 50 heures, les débits sont demeurés constants à $\pm 1,5\%$. Les facteurs de décontamination suivants ont été obtenus :

Extraction	^{144}Ce	$3,4 \cdot 10^4$
	^{137}Cs	$6,7 \cdot 10^3$
	^{106}Ru	$1,1 \cdot 10^3$
	^{95}Zr	$4,4 \cdot 10^2$
	^{95}Nb	$1,2 \cdot 10^2$
Partition	^{106}Ru	3,5
	^{95}Zr	7
	^{95}Nb	3,2

Les répartitions des divers produits de fission sont indiquées sur les figures 3 et 4.

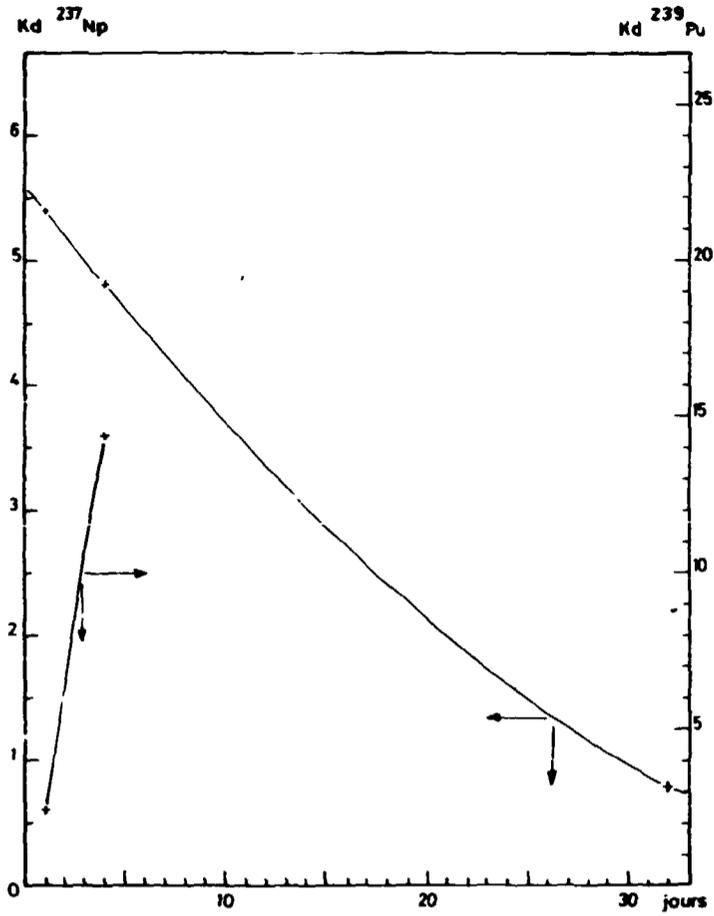


Fig.1 COEFFICIENT DE PARTAGE DE ^{237}Np et ^{239}Pu

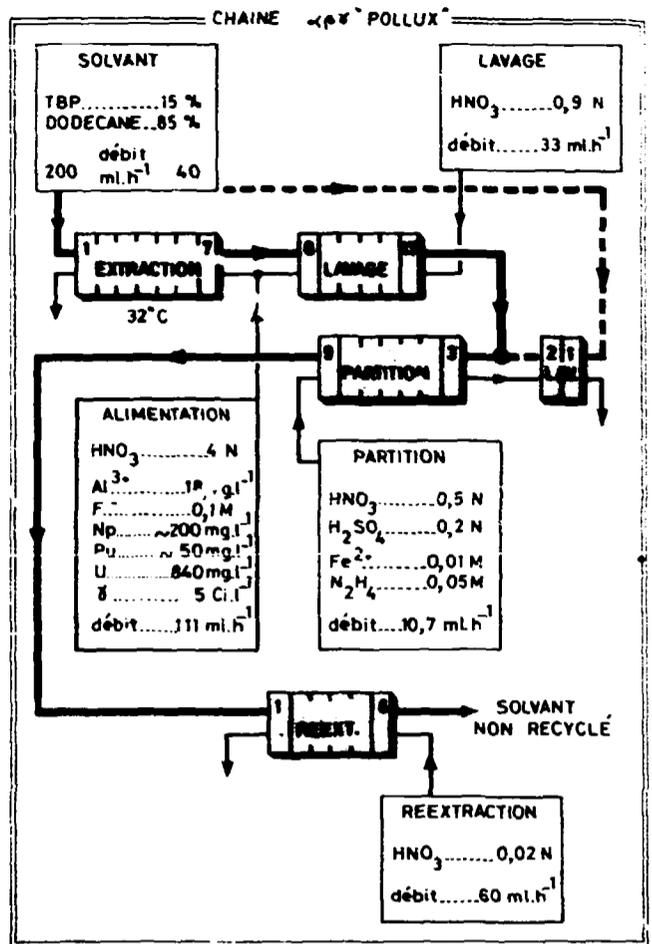


Fig.2 CONDITIONS OPERATOIRES

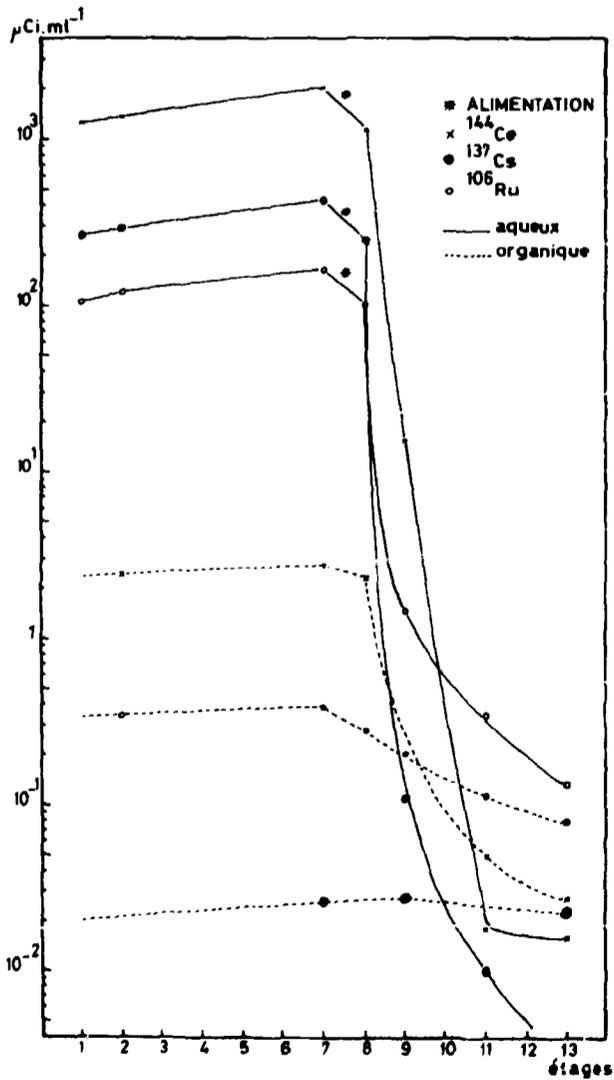


Fig.3 REPARTITION DES PRODUITS DE FISSION A L'EXTRACTION

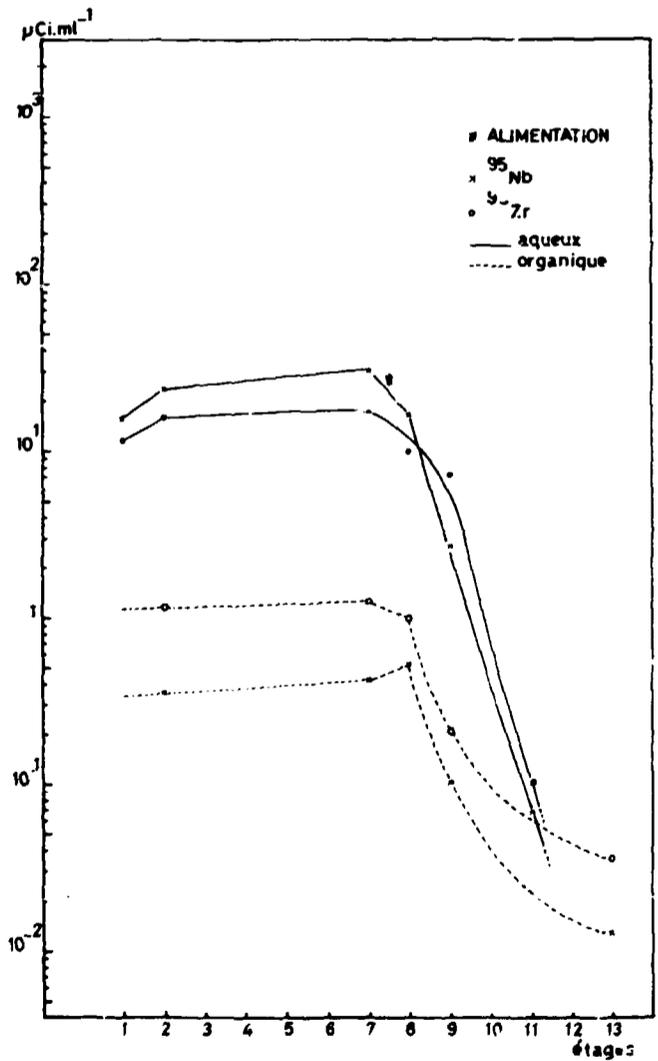


Fig.4 REPARTITION DES PRODUITS DE FISSION A L'EXTRACTION

4/ CONCLUSION

Les facteurs de décontamination obtenus sont acceptables. Une légère accumulation de produits de fission est décelable dans l'écoulement d'alimentation (n° 7 de l'extraction) mais n'apporte aucun trouble au comportement de l'uranium, du plutonium et du neptunium.

Dans la solution réelle la relative stabilité du neptunium (IV) et la lente réoxydation radiolytique du plutonium (III), durant le stockage des charges d'alimentation (50 à 80 heures), rendent possibles les extractions conjointes des deux actinides précités, dans le premier cycle du traitement, sans autre ajustage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. GOURISSE
Rapport semestriel du Département de Chimie n° 9
Note CEA-N-1419, p. 305-317

10.1.2 - SECR - MISE AU POINT D'UN SCHEMA DE TRAITEMENT DE COMBUSTIBLES U-A1
- ETUDE DU SECOND CYCLE -

569 - 011

MM. D. GOURISSE
J.C. MORISSEAU
R. AYACHE

Dans le précédent rapport semestriel [17] nous avons indiqué le schéma retenu pour le premier cycle de traitement des combustibles U-A1. Ce document décrit les études de laboratoire effectuées pour définir le schéma du second cycle (purification de l'uranium) et les essais de vérification en batteries de mélangeurs-décanteurs. Les caractéristiques du premier cycle de traitement permettant une décontamination satisfaisante en zirconium-niobium, nous avons choisi d'opérer en solution nitrique relativement concentrée (3 N) afin de parfaire essentiellement la décontamination en ruthénium. La criticité étant contrôlée par la limitation de la concentration en uranium, nous avons choisi d'opérer avec un solvant dilué (solution TBP 5 % - dodécane).

1/ ETUDES DE LABORATOIRE

a) Extraction de $UO_2(NO_3)_2$ et HNO_3 par les solutions TBP 5 % - dodécane.

La figure 1 indique la courbe de distribution de l'uranium (VI) dans le système choisi et montre que, pour une concentration organique de l'uranium inférieure à $0,5 \text{ g.l}^{-1}$, aucun effet sensible de saturation n'apparaît. Le coefficient de distribution $D(U^{VI})$ est sensiblement constant et égal à 3,15.

La figure 2 indique les variations du coefficient de distribution de l'uranium (VI) en microconcentrations avec l'acidité nitrique aqueuse.

Elles satisfont à

$$D(U^{VI}) = 0,5 (HNO_3)^{1,78}$$

Il est bon de remarquer que l'acidité nitrique a une influence plus grande que pour les solutions de TBP à 15 % [17] ou à 30 % [27], solutions pour lesquelles $D(U^{VI})$ est proportionnel à $(HNO_3)^{1,44}$. La courbe de distribution de l'acide nitrique est indiquée sur la figure 3. Cet ensemble de résultats permettra le calcul des répartitions de HNO_3 et $UO_2(NO_3)_2$ pour le schéma opératoire choisi.

b) Étude de la décontamination en plutonium.

Il est intéressant de prévoir la concentration et le stockage de l'uranium

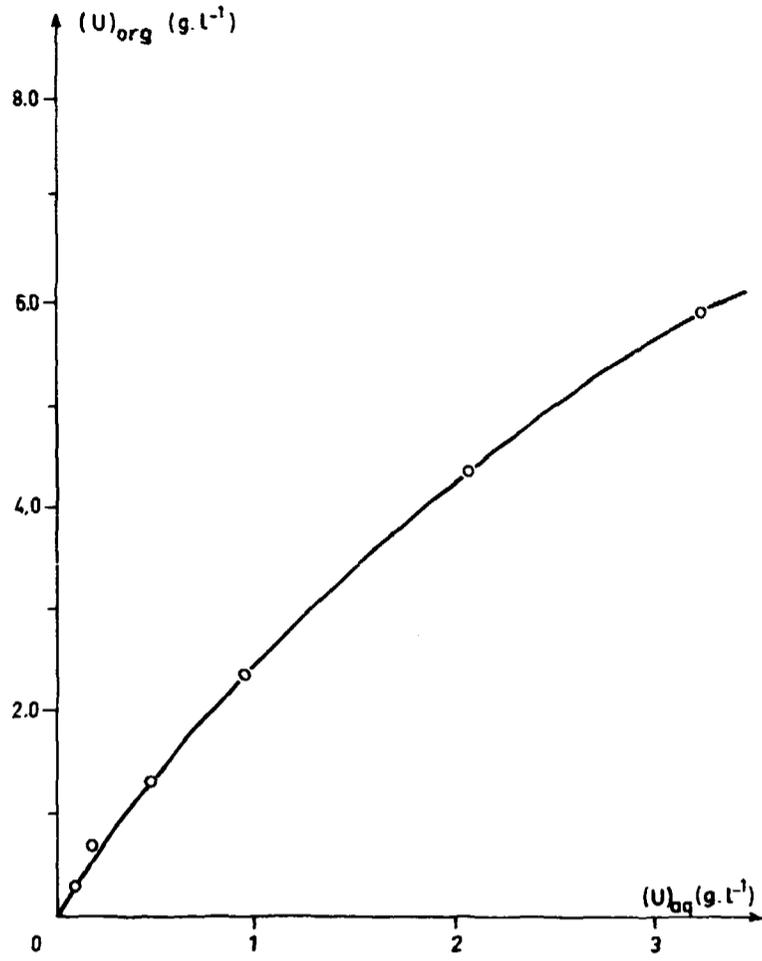


Fig.1. Distribution de $UO_2(NO_3)_2$ dans le système TBP 5% - Dodécane - HNO_3 3N - H_2O

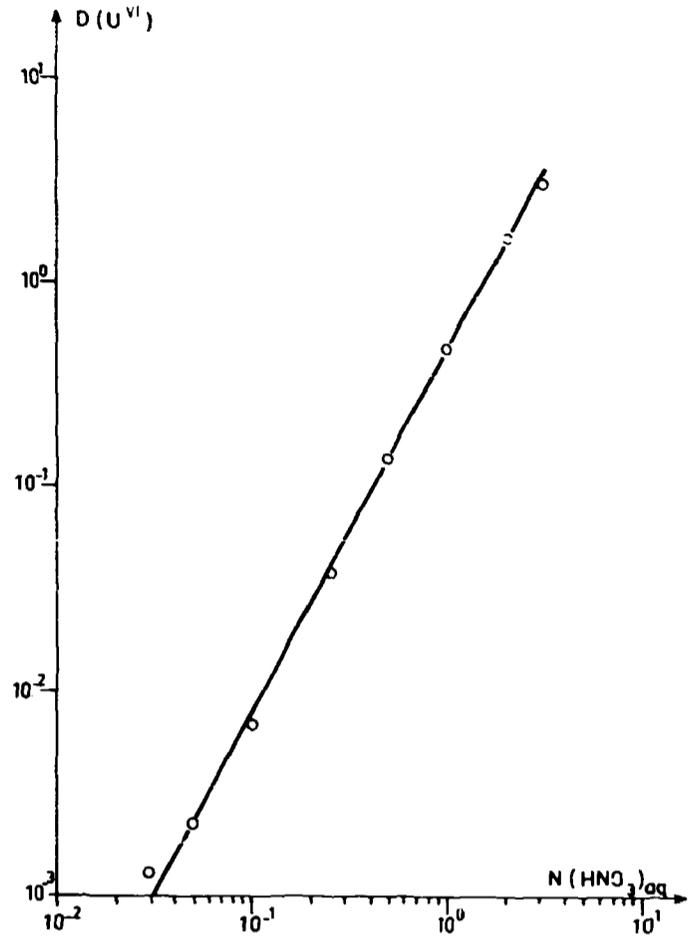


Fig. 2 - Distribution de $UO_2(NO_3)_2$ traceur dans le système TBP 5% - Dodécane - HNO_3 - H_2O .

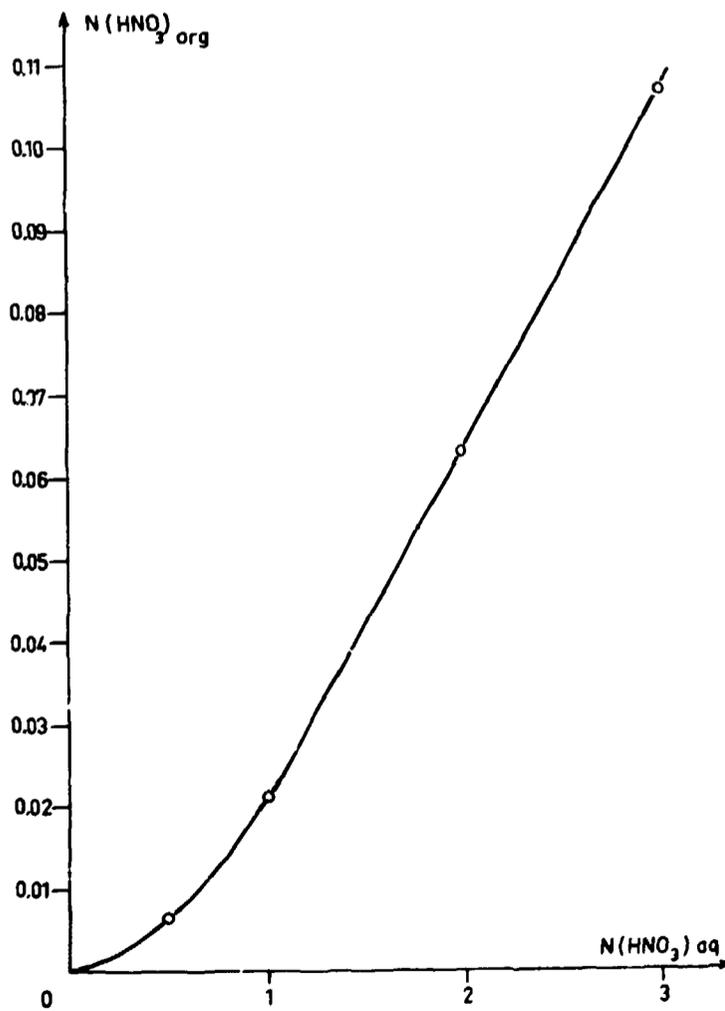


Fig.3. Distribution de HNO_3 dans le système TBP 5% - Dodécane - H_2O

purifié sans protection α particulière, ce qui implique l'obtention d'un facteur de décontamination élevé en plutonium pour ce cycle.

Nous avons tout d'abord mesuré l'influence d'anions complexants peu corrosifs (phosphoriques et oxaliques) sur les coefficients de distribution de l'uranium (VI) et du plutonium (IV) (Tableaux I et II).

M(H ₃ PO ₄)	0	10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²
D(U ^{VI})	3,15	3,10	3,05	3,10	3,10		
D(Pu ^{IV})	0,95	0,90	0,85	0,85	0,80	0,78	0,70

TABLEAU I

Influence de H₃PO₄ sur la distribution de U^{VI} et Pu^{IV}
(HNO₃ 3 N - TBP 5 % - dodécane)

M(Na ₂ C ₂ O ₄)	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	10 ⁻²
D(U ^{VI})	3,15	3,20	3,10	2,75	2,55
D(Pu ^{IV})	0,95	0,80	0,65	0,27	0,12

TABLEAU II

Influence de Na₂C₂O₄ sur la distribution de U^{VI} et Pu^{IV}
(HNO₃ 3 N - TBP 5 % - dodécane)

Ces résultats sont assez décevants. L'addition d'anions oxaliques à une concentration supérieure à 5.10⁻³ M permettrait certes d'améliorer la décontamination en plutonium. Toutefois les risques évidents de corrosion et la diminution sensible du coefficient de distribution de l'uranium rendent le procédé peu intéressant.

Une autre possibilité est la réduction du plutonium à l'état trivalent par un réducteur aisément destructible tel que l'hydrazine. La vitesse de réduction par ce composé étant inversement proportionnelle à l'acidité [37], il paraît logique d'effectuer la réduction dans la solution peu acide (\approx 0,3 N) issue de la reextraction du premier cycle. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons étudié la réduction du plutonium (IV) par l'hydrazine 0,03 M dans les solutions nitriques 0,3 N et 3 N. La mesure est faite par détermination du coefficient de distribution apparent du plutonium,

avec le TBP 5 % après réacidification (HNO_3 3 N), les valeurs étant comparées à $D(\text{Pu}^{\text{IV}}) = 0,95$.

Après 24 heures de réduction en solution nitrique 0,3 N nous obtenons $D(\text{Pu}) \approx 0,02$ alors que pour la solution nitrique 3 N il vient, toutes choses égales par ailleurs, $D(\text{Pu}) \approx 0,7$. En conséquence, nous préconisons l'addition de nitrate d'hydrazine à la solution destinée à la réextraction du premier cycle afin que le plutonium soit à l'état trivalent pour le second cycle.

2/ CALCUL DU SCHEMA DU SECOND CYCLE

Le schéma est indiqué sur la figure 4. Dans les conditions industrielles (5 étages d'extraction, 2 étages de lavage, 3 étages de réextraction) il correspond à une perte relative calculée en uranium égale à $5 \cdot 10^{-4}$ dans les effluents aqueux et $9 \cdot 10^{-11}$ dans le solvant déchargé. La concentration de l'uranium dans l'alimentation (1 g.l^{-1}) correspond à un facteur de dilution 1,55 lors de la réacidification inter-cycles.

Remarque : Etant donné les très faibles valeurs de $D(\text{U}^{\text{VI}})$ aux basses acidités, il aurait été possible de concentrer l'uranium par un facteur supérieur à 5 sans perte préjudiciable de cet élément dans le solvant réextrait. Le choix a été fait de façon à éviter une accumulation d'uranium dans l'étage 2 de la réextraction (criticité).

3/ ESSAI EN BATTERIES DE MELANGEURS-DECANTEURS

Cet essai a été effectué selon le schéma opératoire de la figure 4. Nous avons utilisé une solution industrielle provenant de la réextraction effectuée à l'Atelier Pilote de Traitement des Combustibles Irradiés de MARCOULE lors de l'essai du premier cycle dans cet atelier. Nous avons ajouté à cette solution peu acide ($\approx 0,3 \text{ N}$) du nitrate d'hydrazine (0,045 M). Après 24 heures de stockage, la solution a été acidifiée avec de l'acide nitrique 8 N pour alimenter l'essai en batteries de mélangeurs-décanteurs.

La figure 5 indique une concordance satisfaisante entre les répartitions expérimentales et calculées de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ dans l'extraction, bien que les coefficients de distribution de l'uranium observés soient légèrement plus faibles que prévu.

La répartition du plutonium est indiquée sur la figure 6. Les concentrations organiques du plutonium sont trop faibles pour permettre une analyse précise par radiométrie α directe. La courbe ponctuée donne la valeur moyenne des estimations obtenues et montre que le coefficient de distribution du plutonium

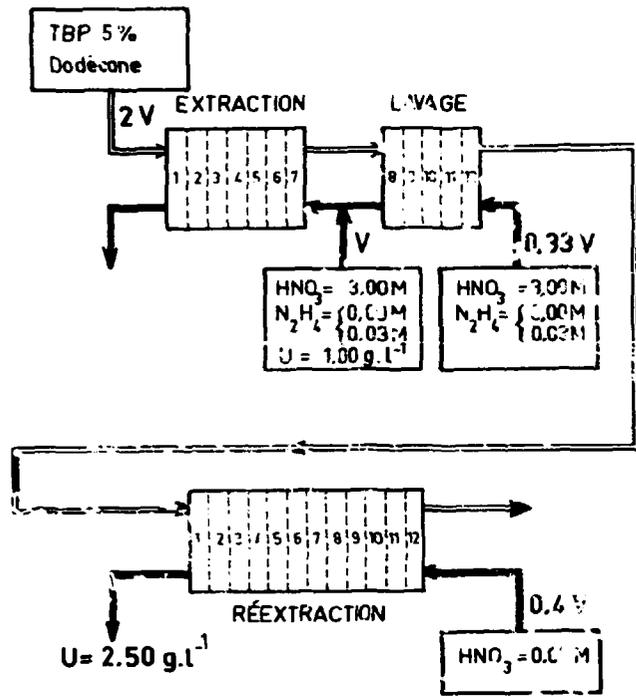


Fig. 4. Schéma opératoire de l'essai effectué.

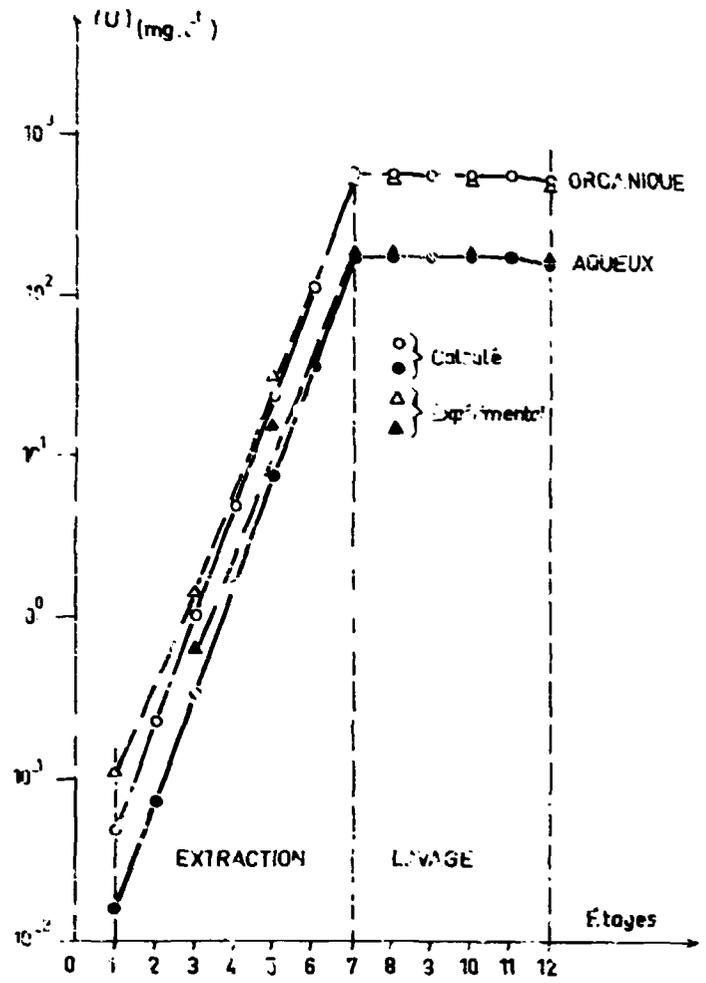


Fig. 5. Extraction 12. Répartition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

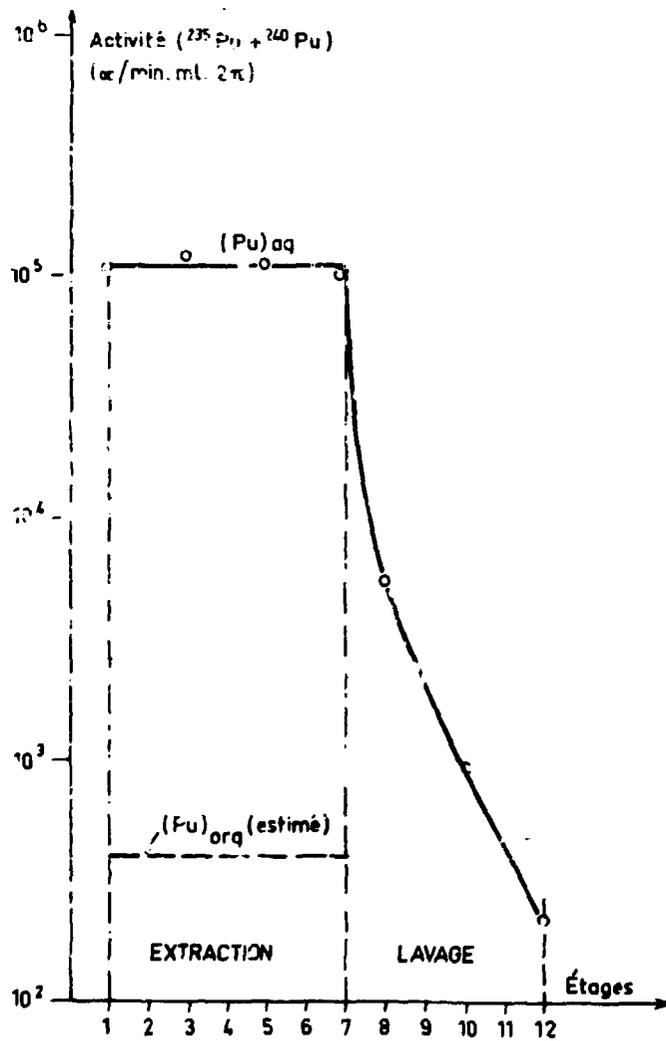


Fig. 6. Extraction IV. Répartition aqueuse du Pu

Dans la section extraction est inférieur à 10^{-2} . La répartition aqueuse entre les étages 7 et 12 indique l'efficacité satisfaisante du lavage réducteur.

L'analyse du plutonium contenu dans l'uranium (par chromatographie de partage utilisant la triaurylamine [47]) a permis de chiffrer la valeur minimale du facteur de décontamination en plutonium, soit $F.D(Pu) > 2,3.10^3$.

Bien que la solution industrielle utilisée contienne peu de produits de fission (quelques millicuries par litre), l'analyse radiométrique γ du produit obtenu a permis le calcul de l'ordre de grandeur des facteurs de décontamination en produits de fission, soient :

$$\begin{aligned} FD(^{106}Ru) &\approx 10^3 \\ FD(^{95}Nb) &\approx 250 \\ FD(^{95}Zr) &\approx 100 \end{aligned}$$

La répartition de l'uranium à la réextraction a montré l'influence néfaste des produits de dégradation du solvant, conclusion déjà indiquée précédemment [17].

4/ CONCLUSIONS

Ces études ont permis de définir un second cycle de traitement fournissant l'uranium enrichi bien décontaminé en émetteurs α d'une part (< 20 des $\alpha.mn^{-1}.g^{-1}$ d'U) et en émetteurs $\beta\gamma$ d'autre part ($< 1 \mu Ci.g^{-1}$ d'U) dont la concentration et le stockage sont possibles sans protections particulières.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. GOURISSE
Rapport semestriel du Département de Chimie n° 9
Note CEA-N-1419 (1971), pp. 305-317
- [2] J.W. CODDING - W.O. HAAS - F.K. HEUMANN
Ind. Engng. Chem 2 (8) = 389 (1957)
- [3] V.S. KOLTUNOV - G.I. ZHURALEVA
Travail cité par V.S. KOLTUNOV dans "Cinétique des réactions d'oxydo-réduction de l'uranium, du neptunium, du plutonium".
Atomizdat, Moscou (1965), p. 52
- [4] D. GOURISSE - A. CHESNE
Anal. Chim. Acta, 45 = 311 (1969)
Anal. Chim. Acta, 45 = 321 (1969)

10.2.1 - SECR - RECUPERATION DU NEPTUNIUM 237 DANS LES EFFLUENTS DE MOYENNE ACTIVITE

569 - 011

MM. D. GOURISSE
J.C. MORISSEAU

Dans les conditions actuelles de fonctionnement des extractions à l'usine de traitement des combustibles irradiés UP1, à MARCOULE, une fraction importante du neptunium 237 contenu dans le combustible se retrouve dans les effluents aqueux moyennement actifs qui sont concentrés dans l'évaporateur de récupération acide. Nous avons étudié la récupération de ce neptunium dans la solution obtenue après évaporation ($\text{HNO}_3 \approx 7,5 \text{ N}$) par un procédé simple : fixation sur une colonne échangeuse d'anions. Ce document indique les résultats des essais effectués dans nos laboratoires avec la résine Dowex 1-X-4 (200-400 mesh) sur la solution industrielle prélevée dans l'évaporateur de récupération acide de l'usine UP.1.

1/ ESSAIS PRELIMINAIRES - MESURES DE COEFFICIENTS DE PARTAGE

Ces essais doivent préciser les ajustages valenciels nécessaires à la fixation du neptunium (IV) et déceler l'influence éventuelle de complexants (essentiellement les produits de dégradation du TBP) sur le partage de cet élément. Nous avons également mesuré le coefficient de partage global des émetteurs α afin de prévoir qualitativement le comportement des traces de plutonium présent dans la solution. Les trois essais correspondent aux conditions suivantes :

Essai A = Aucun ajustage valenciel préliminaire.

Essai B = Réduction 1 heure à 70°C par le nitrate d'hydrazine ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Essai C = Réduction 15 minutes à froid par le sulfamate ferreux ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) en présence de nitrate d'hydrazine ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Les valeurs des coefficients de partage apparents des émetteurs α , $P(\alpha)$ et du neptunium 237, $P(\text{Np})$ rapportées au gramme de résine sèche et au millilitre de solution, sont indiquées dans le Tableau I.

Essai	$P(\text{Np})_1$ ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)	$P(\alpha)_1$ ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
A	≈ 220	≈ 550
B	≈ 950	≈ 1000
C	≈ 1000	≈ 1000

TABLEAU I

Les valeurs obtenues par radiométrie α sont peu précises par suite de l'activité résiduelle α importante des émetteurs non extractibles (^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm) dans les surnageants. Toutefois nous pouvons qualitativement tirer plusieurs conclusions de ces résultats :

- le neptunium n'est que partiellement à l'état tétravalent dans la solution industrielle,
- l'hydrazine est un réducteur efficace du neptunium dans la solution industrielle à 70°C,
- les valeurs du coefficient de partage du neptunium obtenues dans les essais B et C sont suffisamment élevées pour exclure une influence sensible des complexants éventuellement présents dans la solution sur le partage,
- la similitude entre les variations de $P(\text{Np})$ et $P(\alpha)$ montre que les conclusions relatives au neptunium restent qualitativement valables pour le plutonium.

2/ ESSAIS SUR MICROCOLONNE ECHANGEUSE D'ANIONS

Les essais préliminaires permettent de définir les conditions opératoires d'un essai sur microcolonne échangeuse d'anions :

- ajustage valenciel : réduction une heure à 70°C par $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 0,02 M,
- fixation au débit $1 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$ jusqu'à saturation de la résine en neptunium,
- lavage (10 volumes de colonne) avec une solution HNO_3 7,5 N au débit $1 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$,
- élution avec une solution HNO_3 0,35 N au débit $0,6 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$.

L'essai est effectué sur une microcolonne de diamètre 0,4 cm et hauteur 2 cm contenant 171 mg de résine, colonne dont le volume est voisin de 250 μl . Bien que le nombre de plateaux théoriques équivalent à la colonne soit faible, cet essai permettra de préciser les conditions chimiques de la séparation (volume de rétention théorique, volume maximal d'élution) par détermination des isoplanes de répartition du neptunium et du plutonium à la fixation et à l'élution.

a) fixation, isoplanes de répartition.

Elles sont indiquées sur la figure 1. Nous en déduisons les volumes théoriques de rétention $V_{r,th}(\text{Np}) = 217,5 \text{ ml}$ et $V_{r,th}(\text{Pu}) = 310 \text{ ml}$ (par extrapolation). Les concentrations du neptunium et du plutonium étant telles que la charge de la résine est inférieure à 5 meq.g^{-1} , nous pouvons admettre en première approximation que les coefficients de partage sont constants et

égaux aux coefficients de partage limites. Dans ces conditions le volume de rétention théorique est relié au coefficient de partage limite P_1 par

$$V_{r,th} = m \cdot P_1$$

m étant la masse de résine sèche contenue dans la colonne. Il vient P_1 (Np) 1250 et P_1 (Pu) 1800, valeurs en bon accord avec les résultats peu précis obtenus précédemment.

b) Élution, isoplanes de répartition.

Elles sont indiquées sur la figure 2. L'élution des deux éléments est sensiblement quantitative en 4 volumes de colonne. L'élution du neptunium précède légèrement celle du plutonium, ce qui est en accord avec les variations des coefficients de partage avec le numéro atomique.

3/ CONCLUSIONS

Ces manipulations montrent qu'il est possible de réaliser la cofixation du neptunium et du plutonium. Le volume de rétention théorique correspondant à la récupération quasi-quantitative du neptunium est donné par :

$$V_{r,th} \text{ (litres)} = 1250 \cdot m \text{ (kg)}$$

Toutefois les dimensions de la colonne industrielle ne peuvent être calculées avec précision qu'après détermination du rapport entre les volumes de rétention efficace et théorique sur l'appareillage industriel.

L'élution peut être réalisée avec un volume de solution inférieur ou égal à 4 volumes de colonne, le calcul du volume d'élution étant lié à celui de la largeur de la bande éluee, c'est-à-dire au nombre de plateaux théoriques équivalents à la colonne industrielle.

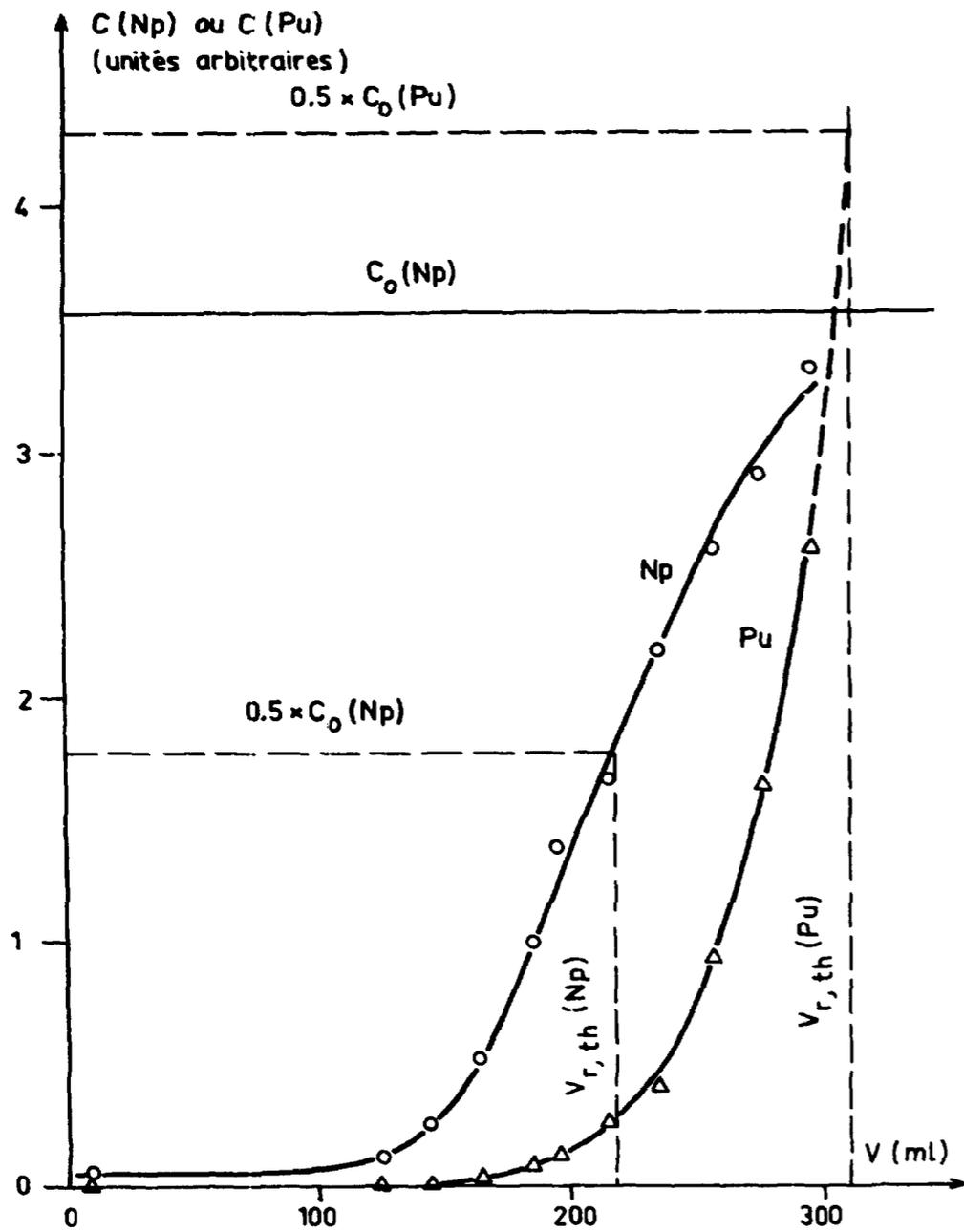


Fig.1 - Isoplanes de fixation de Np et Pu

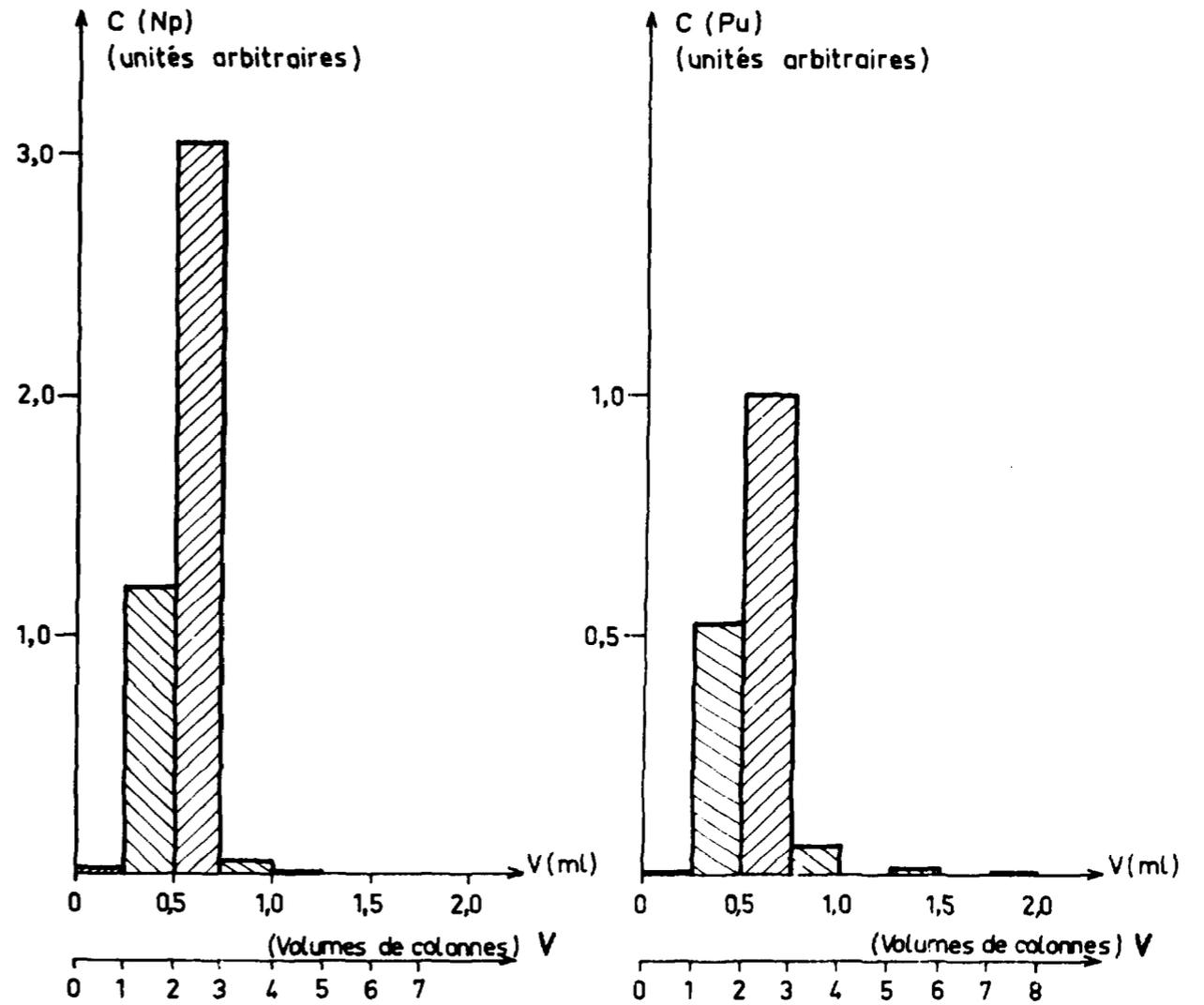


Fig.2 - Isoplanes d'élution de Np et Pu

10.2.2 - SECR - RÉCUPÉRATION DE NEPTUNIUM 237 DANS DES EFFLUENTS DE HAUTE
ACTIVITÉ

569 - 011

MM. G. FAUDOT
C. LAMOTTE

Dans la plupart des schémas de traitement des combustibles irradiés couramment utilisés, les ajustages physico-chimiques des charges à traiter et les conditions physiques du traitement impliquent que le neptunium suit partiellement les produits de fission. Une concentration précède le plus souvent le stockage onéreux de ces effluents de haute activité.

Notre étude a porté sur la récupération du neptunium 237 contenu dans de telles conditions.

1/ CHOIX DU PROCÉDE

L'aspect occasionnel des opérations projetées nous a conduit à envisager un cycle de traitement basé sur l'emploi de résines anioniques. Cette technique permet de concevoir une installation simple mais où pourtant la nature des solutions à traiter (éléments présents et activité β - γ) impose une réalisation de haute qualité technologique. On peut alors noter que l'échange d'ions se prêterait aisément, dans ce même atelier, à la récupération d'autres éléments contenus dans les effluents (de haute, moyenne ou basse activité) de traitement des combustibles nucléaires.

2/ ETUDES PRELIMINAIRES

a) Choix de la résine.

D'après les données bibliographiques, la résine Permutit SK semble plus résistante à la dégradation radiolytique que les résines type Dowex I; mais cette dernière présente une cinétique d'échange plus favorable et procure des facteurs de décontamination du neptunium, en produits de fission, plus élevés. Ces considérations, et la connaissance des caractéristiques de la solution faisant l'objet d'une première récupération, ont orienté notre choix vers la résine type Dowex I-X-4, dont les propriétés physico-chimiques et technologiques d'emploi sont bien connues. Il en est de même de ses qualités extractives vis-à-vis du neptunium et du plutonium en présence ou non d'uranium et de rayonnements ionisants.

b) Stabilité de la résine Dowex I-X-4 sous rayonnement gamma.

Dans une première série d'essais nous avons utilisé un irradiateur à

^{60}Co [1] ayant un débit de dose de $1 \cdot 10^6$ rads.h⁻¹. La résine Dowex I-X-4 (50-100 mesh), en milieu nitrique 6,35 N a été irradiée 64 heures (dose absorbée : $6,4 \cdot 10^7$ rads). Aucune altération des propriétés extractives de la résine n'a été constatée vis-à-vis d'une solution synthétique de neptunium (Np : 245 mg.l⁻¹; HNO₃ : 6 N; temps d'équilibrage : 10 mn).

Dans une seconde partie nous avons irradié de la résine Dowex I-X-4 sèche sous forme nitrate (200-400 mesh), par une solution réelle à traiter (figure 1a). Le débit de dose au niveau de la résine était de $2,52 \cdot 10^4$ rads.h⁻¹, la durée de l'essai a été de 500 heures (dose absorbée : $1,26 \cdot 10^7$ rads). La capacité de la résine vis-à-vis d'une solution synthétique de neptunium (Np : 10 g.l⁻¹; H⁺ : 6,5 N; temps d'équilibrage : 10 mn) n'a pas été altérée. Sa valeur ainsi déterminée est de 30 mg de Np g⁻¹ de résine sèche sous forme nitrate.

Dans une troisième série d'essais nous avons chargé, à 17,9 mg de Np g⁻¹ de résine sèche, une résine Dowex I-X-4 (200-400 mesh) et l'avons irradiée sèche par une solution réelle. Après 700 heures d'exposition (dose absorbée : $1,76 \cdot 10^7$ rads) nous n'avons pas observé de difficultés particulières d'élu-tion du neptunium fixé (volume d'élu-tion : 3,5 fois celui de la résine; temps de contact : 10 mn; Np recueilli : 60 % du Np fixé).

Tous ces essais ont été effectués de façon comparative avec de la résine non irradiée. La dosimétrie a été réalisée par l'intermédiaire de la trans-formation Fe²⁺ → Fe³⁺ en milieu sulfurique [2]; les valeurs données sont relatives aux doses effectivement reçues par la résine; des essais complé-mentaires (figure 1b) ont montré que la double enveloppe de verre et de polyéthylène (figure 1a) introduisait une atténuation de 9 % du flux de rayonnement incident. (La valeur de ce dernier est donc de $2,76 \cdot 10^4$ rads.h⁻¹ émis par 80 ml de solution de produits de fission.

Les résultats de stabilité sont en bon accord avec les publications anté-rieures [3][4] ...

c) Essais de fixation directe du neptunium 237 à partir de solutions d'effluents de haute activité.

Nous disposons d'une solution réelle dont la composition est sensiblement la suivante (solution A) :

H ⁺	4,5 ± 0,3 N	
²³⁷ Np	230 ± 20 mg.l ⁻¹	
²³⁹ Pu	43 ± 5 mg.l ⁻¹	
activité γ	120 ± 20 Ci.l ⁻¹	dont :

	^{137}Cs	45,4 %			
	^{144}Ce	25,8 %			
	^{106}Ru	18,7 %			
	^{134}Cs	9,4 %			
	^{95}Zr	0,6 %			
autres émetteurs γ :	^{233}Pa		^{95}Nb	^{103}Ru	^{141}Ce
émetteurs α :	^{236}Pu		^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu
	^{241}Am				
	^{237}Np				
	^{232}U		^{234}U	^{236}U	^{238}U
	^{242}Cm				

Sur la figure 2 nous avons représenté l'isotherme (1) de distribution du neptunium entre la solution ci-dessus définie et la résine Dowex I-X-4 (50-100 mesh) sous forme nitrate. Les équilibrages ont été effectués à $25 \pm 2^\circ\text{C}$ avec des quantités variables de résine et pour des temps de contact différents mais toujours supérieurs à 84 heures. Pour mieux définir la saturation de la résine dans ce milieu nous avons effectué des essais comparatifs en mettant en contact des quantités égales de résine, pendant des temps égaux (24 heures), soit avec la solution précédente, soit avec la solution précédente ajustée à 1 g.l^{-1} en neptunium; les points respectifs a et b des résultats à l'équilibre symbolisent succinctement l'isotherme (2) placée très nettement en dessous de la précédente.

Nous avons également constaté que, toutes choses égales par ailleurs, la quantité de neptunium extraite de la solution A par la résine Dowex I-X-4 (50-100 mesh) est multipliée par un facteur 2,5 lorsque le temps de contact passe de 24 à 84 heures. Or les cinétiques d'échange communément admises pour les systèmes actinides IV/solution aqueuse nitrique/Dowex I-X-4 sont notablement plus rapides [5][6][7]. On doit admettre la coexistence dans la solution A de neptunium à différents états de valence, l'équilibre entre ceux-ci étant lentement déplacé par absorption sélective du complexe $\text{Np}(\text{NO}_3)_6^{--}$ sur la résine.

Comme l'expérience nous l'a ensuite confirmé, une fixation directe sur une colonne de résine anionique du neptunium contenu dans la solution proposée ne peut être effectuée sans perte prohibitive.

Nos essais ultérieurs auront pour objet de déterminer les possibilités de conditionner les actinides d'une telle solution à la valence IV et d'en assurer, avec un bon rendement, l'extraction sélective sur colonne de résine Dowex I-X-4.

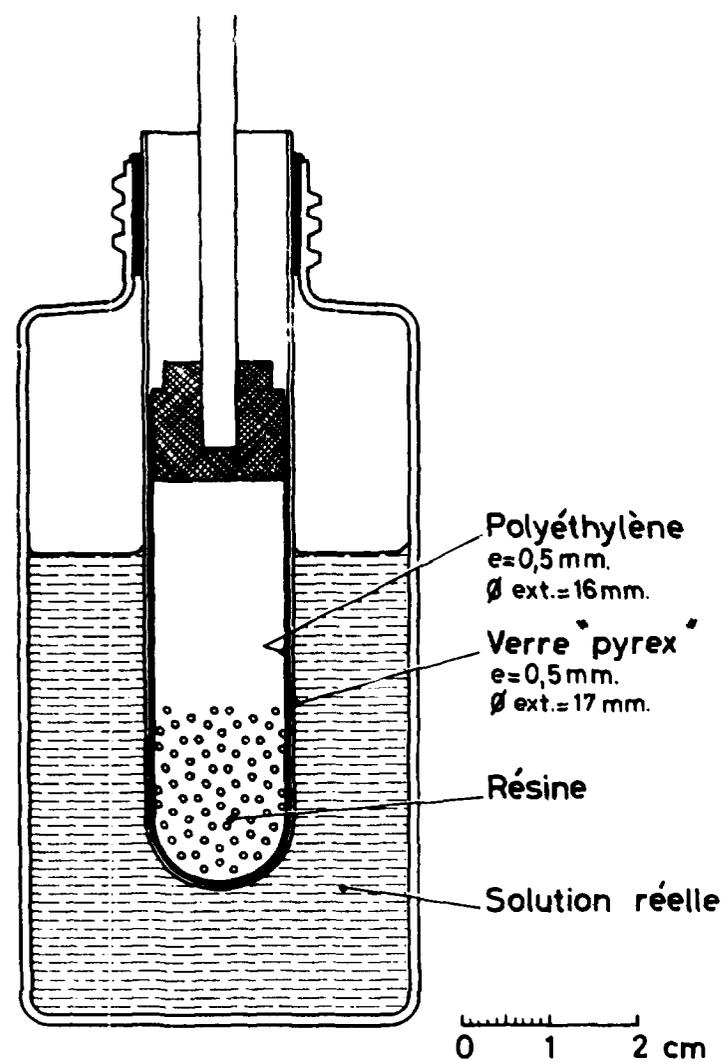


Fig. 1a DISPOSITIF D'IRRADIATION

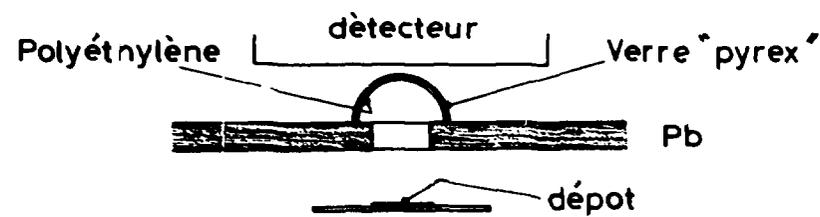


Fig. 1b MESURE DE L'ABSORPTION

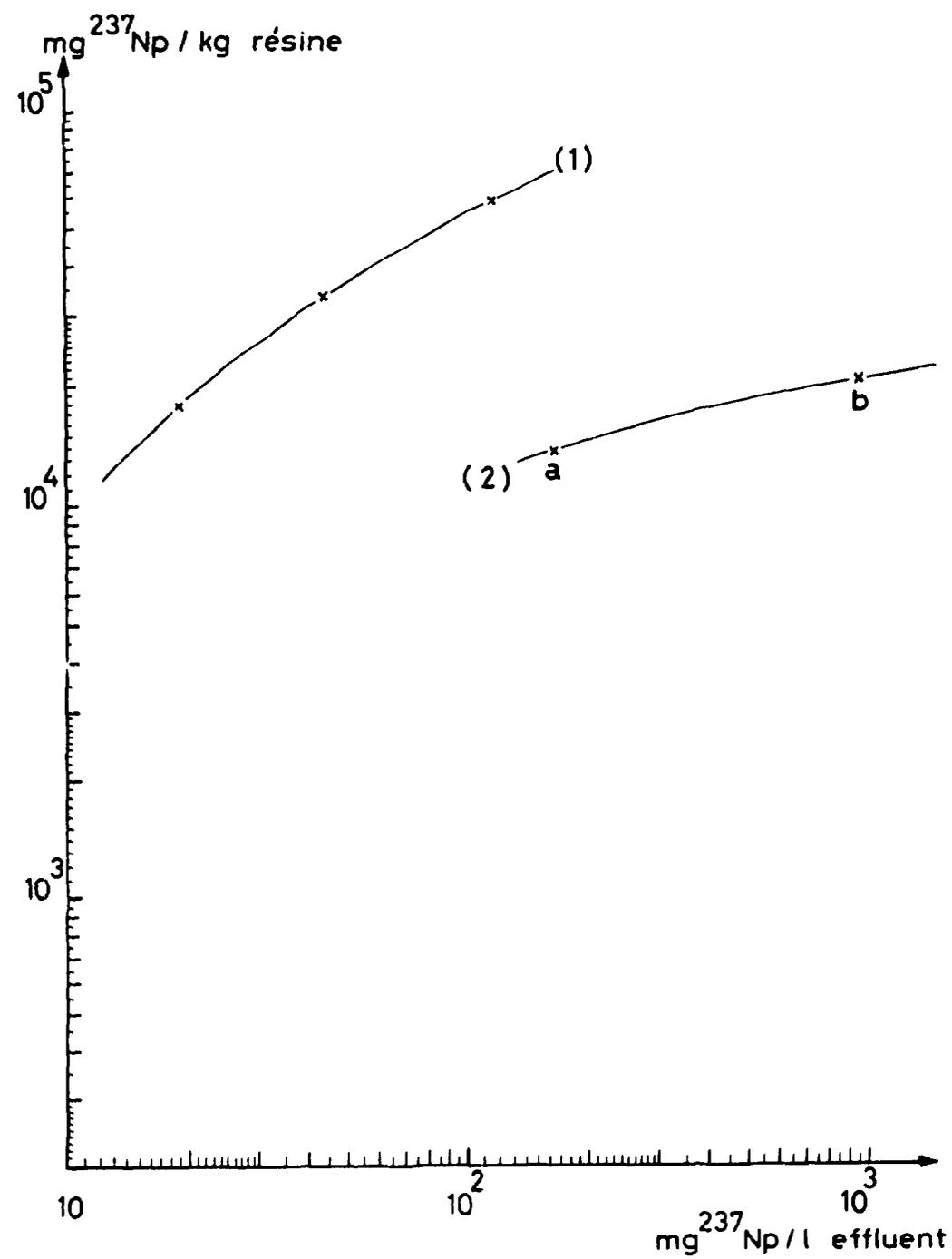


Fig. 2 ISOTHERME DE FIXATION DE ²³⁷Np

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. FAUDOT
Irradiateur de 15 000 Ci de ^{60}Co
Rapport Semestriel du Département de Chimie n° 8
Note CEA-N-1341, pp. 308-315
- [2] I.V. VERESHCHINSKII, A.K. PIKAEV
Introduction to radiation chemistry. Israël program for scientific
translation. Jerusalem 1964. Oldbourne Press, pp. 282-295
- [3] J.A. MARNISKY, A.J. GIUFFRIDA
The radiation stability of ion exchange materials
ORNL - 1978 (sept. 1957)
- [4] L.L. SMITH, H.J. GROH
The effect of gamma radiation on ion exchange resins
DP - 549 (feb. 1961)
- [5] J.L. RYAN, E.J. WHEELWRIGHT
The recovery, purification and concentration of plutonium by
anion exchange in nitric acid.
HW - 55 893
- [6] D.B. JAMES
Processing of plutonium by ion exchange.
VI. Plutonium (IV) sorption kinetics on Dowex I-X4 from nitrate
solutions. Nuclear Applications, vol. 2, oct. 1966, pp. 379-389
- [7] J.L. RYAN
Concentration and final purification of neptunium by anion exchange
HW - 59 193

10.2.3 - SECR - SEPARATION ANALYTIQUE DU NEPTUNIUM PAR CHROMATOGRAPHIE DE PARTAGE

569 - 011

MM. A. KAYA*
D. GOURISSE

Dans des publications précédentes [1] nous avons décrit l'application de la trilaurylamine aux séparations analytiques par chromatographie de partage. Les méthodes proposées permettent l'analyse de traces de neptunium et de plutonium dans les solutions nitriques d'uranium. A la suite des remarques de certains utilisateurs, nous avons étudié l'amélioration des méthodes proposées en ce qui concerne :

- la préparation des colonnes chromatographiques et le contrôle des débits pendant les séparations,
- la qualité de l'élution du neptunium fixé sur les colonnes.

Le matériel utilisé pour ces essais est identique à celui décrit antérieurement [1] (microcolonnes en verre thermostatées), les colonnes de poudre échangeuse ayant un diamètre 0,4 cm et une hauteur 4 cm.

1/ PREPARATION DES COLONNES : CHOIX DU SUPPORT INERTE

Nous avons initialement préconisé l'emploi de grains de KEL-F (VOLTALEF - 300 - CHR) fournis par la Société UGINE, les grains étant broyés et tamisés pour ne conserver que la fraction de granulométrie 50 - 100 mesh. Deux inconvénients technologiques majeurs résultent de ce choix.

- Compte tenu du débit imposé ($\leq 1 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$) la préparation des colonnes nécessite un tassage long et délicat de la poudre échangeuse, jusqu'à obtention du débit maximal indiqué ci-dessus. En outre le liquide s'écoule alors à la pression atmosphérique sous la différence de pression fournie par la colonne de liquide et nous ne disposons pas d'un contrôle sensible de la vitesse d'écoulement.
- Le KEL-F chargé en TLA étant très hydrophobe malgré le dépôt d'octanol-2 et très tassé, la formation de bulles (destruction des composés nitrés par SO_3NH_2^-) induit l'apparition de passages préférentiels et un ralentissement sensible des écoulements, même après un dégazage préliminaire des solutions influentes. Ceci implique des régénérations longues et fréquentes des colonnes.

Afin de supprimer ces inconvénients nous avons :

* Stagiaire Japonais du Centre de Production de TOKAI (P.N.C)

- testé l'emploi de poudres supports plus fines. Ceci doit permettre d'éviter le tassage minutieux des colonnes, le débit correct étant réglé par une pression statique contrôlée au-dessus de la colonne,
- testé des supports moins hydrophobes afin de réduire les inconvénients résultant du dégagement de bulles dans les solutions.

Pour cela nous avons utilisé trois poudres commerciales :

- le KEL-F (VOLTALUF - 300 - MICRO P.L) fourni par la Société UGINE, dont la granulométrie est voisine de 100 mesh,
- la poudre de verre 200 mesh prétraitée au diméthylchlorosilane fournie par CORNING GLASS WORKS, U.S.A., (Référence CO - 385 150),
- le gel de silice (KIESEL-GEL for thin layer chromatography) fourni par la SOCIÉTÉ GERARD PLEUGER, BELGIQUE (Référence 83 M 080). Cette poudre, dont la granulométrie est voisine de 150 mesh, est traitée aux vapeurs de diméthylchlorosilane avant usage.

La TLA est déposée sur la poudre selon le mode opératoire indiqué antérieurement.

Moins hydrophobes et plus denses que le Kel-F les poudres de verre et de gel de silice sont plus facilement mouillées par les solutions aqueuses et permettent la préparation aisée de colonnes dont la tenue est excellente malgré le dégagement gazeux dans la solution interstitielle. Toutefois la poudre de verre utilisée semble trop fine et nécessite l'emploi de surpressions statiques très élevées pour assurer une vitesse d'écoulement correcte des solutions à travers la colonne. En conséquence nous avons retenu la poudre de gel de silice définie ci-dessus.

La pression statique de fonctionnement au-dessus de la colonne est obtenue par détente de l'air comprimé filtré dans une cavité munie d'une fuite dont nous contrôlons le débit. Ce système fournit une régulation simple, la surpression étant mesurée avec un manomètre à mercure. La figure 1 indique les variations du débit des solutions à travers la colonne avec la pression pour deux types de solutions :

- la solution de fixation chargée en uranium,
- une solution modérément acide simulant les solutions de lavage et d'élution.

Dans des conditions normales de fonctionnement (6 ml.h^{-1}) les surpressions imposées sont voisines de 7,5 cm Hg à la fixation, 4 cm Hg au lavage et à l'élution.

2/ ELUTION DU NEPTUNIUM

Nous préconisons l'élution de la colonne avec 1 ml de solution H_2SO_4 1 N + HNO_3 0,18 N. En fait, dans ces conditions, le rendement d'élution varie entre 95 % et 100 % selon les conditions de l'élution (débit). En opérant avec un débit $1 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{mn}^{-1}$ nous avons étudié les variations du rendement d'élution avec le volume d'éluat recueilli. La quantité de neptunium élué est comparée avec celle recueillie dans 5 ml (élution quantitative). Nous avons utilisé pour cela plusieurs solutions éluantes :

- le mélange sulfonitrique préconisé antérieurement,

- des solutions peu acides utilisant le pouvoir complexant élevé $\overline{[2]}$ de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DTPA) pour les transuraniens tétravalents en solution peu acide. Nous avons étudié l'élution par ce composé en solution nitrique et chlorhydrique. Les tableaux I, II, III et IV indiquent les valeurs moyennes du rendement d'élution mesuré (ρ_m), le nombre n de mesures effectuées pour déterminer ρ_m et l'écart type σ pour l'ensemble des mesures, les valeurs de ρ_m et σ étant exprimées en pourcentages de la quantité totale de neptunium à éluer.

Volume d'éluat (ml)	1,0	1,5	2,0	2,5
ρ_m (%)	98,2	99,4	99,7	99,9
n	10	10	10	10
σ (%)	0,6	0,2	0,1	0,1

TABLEAU ISolution H_2SO_4 1 N + HNO_3 0,18 N

Volume d'éluat (ml)	1,0	1,5	2,0	2,5
ρ_m (%)	97,5	99,1	99,4	99,6
n	10	10	10	10
σ (%)	0,8	0,3	0,3	0,25

TABLEAU IISolution HNO_3 0,2 N + DTPA 0,1 M

Volume d'éluat (ml)	1,0	1,5	2,0	2,5
ρ_m (%)	97,0	98,5	99,1	99,4
n	6	6	6	6
σ (%)	0,8	0,5	0,3	0,2

TABLEAU III

Solution HCl 0,2 N + DTPA 0,1 M

Volume d'éluat (ml)	1,0	1,5	2,0	2,5
ρ_m (%)	97,0	98,6	99,2	99,4
n	6	6	6	6
σ (%)	0,6	0,3	0,2	0,1

TABLEAU IV

Solution HCl 0,1 N + DTPA 0,1 M

Ces résultats nécessitent quelques commentaires :

- parmi les solutions éluantes envisagées, le mélange sulfonitrique est le plus efficace. L'élution avec 1,5 ml de solution H_2SO_4 1 N + HNO_3 0,18 N correspond à un rendement d'élution supérieur à 98,9 % dans l'intervalle de confiance à 95 %. C'est la méthode que nous préconisons dans le cas général.

- les résultats obtenus avec le DTPA sont assez décevants. Toutefois, lorsque l'analyse radiométrique du neptunium 237 nécessite un facteur de décontamination en plutonium très élevé (par exemple pour l'analyse du neptunium contenu dans les combustibles mixtes $UO_2 - PuO_2$ irradiés), il peut être intéressant d'éluer avec 2 ml de solution HCl 0,1 N + DTPA 0,1 M. En effet, dans ce cas, la solution chlorhydrique obtenue aura un pouvoir complexant négligeable après réacidification (HCl 6 N). Il est alors possible, sans changement préalable du milieu réactionnel, de parfaire la décontamination en plutonium par une séparation neptunium-plutonium avec la trilaurylamine en milieu chlorhydrique concentré (6 N) très réducteur ($TiCl_3$), selon une méthode décrite antérieurement [3].

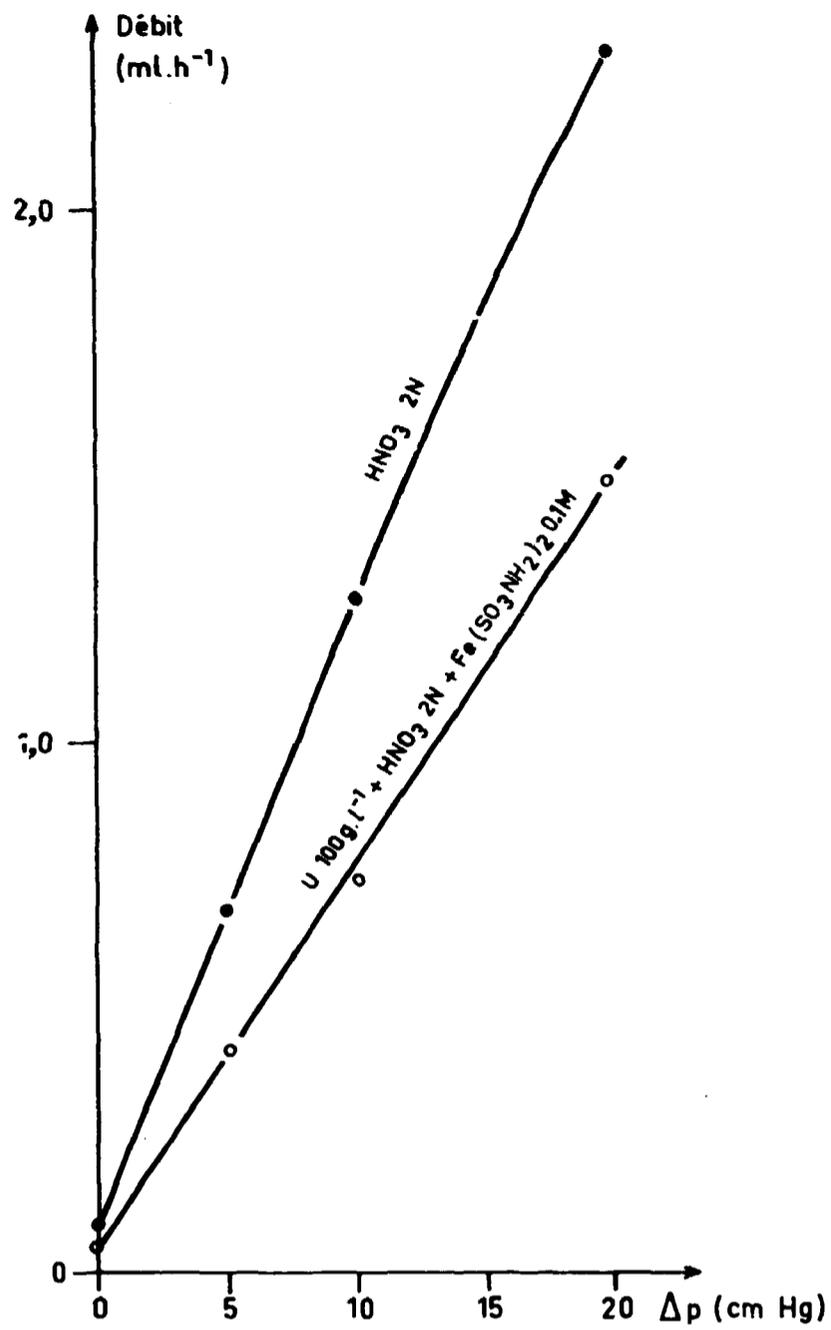


Fig. 1. Caractéristiques d'écoulement des solutions à travers les colonnes

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. GOURISSE, A. CHESNE
 Anal. Chim. Acta, 45 : 311 (1969)
 Anal. Chim. Acta, 45 : 321 (1969)
- [2] G. KDEHLY
 Rapport Semestriel du Département de Chimie n° 7
 Note CEA-N-1241 (1970), p. 326
- [3] D. GOURISSE
 Rapport Semestriel du Département de Chimie n° 7
 Note CEA-N-1241 (1970), p. 335

10.3 - SECR - DEGRADATION RADIOLYTIQUE DE L'ACIDE DIETHYLENE TRIAMINOPENTACE-
TIQUE

569 - 011

M. M. GERMAIN

Parmi les complexants polyaminoacétiques, l'acide diéthylène triaminopentacétique (DTPA) est celui que l'on a retenu pour effectuer la réextraction semi-sélective des transplutoniens et des lanthanides lourds.

Il s'est avéré que l'irradiation prolongée de la solution de réextraction LiNO_3 4 M, DTPA 0,1 M, pH = 1,5, provoquait une augmentation sensible du pH, qui risquait de nuire à la qualité de la réextraction.

Nous avons examiné plus complètement les effets d'une irradiation γ prolongée sur le pH de la solution de réextraction (fig. 1). On observe une augmentation du pH, linéaire avec la dose pour des pH < 5, qui s'infléchit nettement lorsque le pH est voisin de 7. Nous avons étudié successivement l'influence des 3 espèces H_2O , LiNO_3 , DTPA sur la dégradation du DTPA.

1. Eau : la nature de l'eau bi-distillée, distillée ou permutée n'a pas d'influence,
2. LiNO_3 : deux essais réalisés, l'un avec LiNO_3 4 M et l'autre sans LiNO_3 , ont donné les mêmes résultats,
3. DTPA : la pente de la partie linéaire de la courbe $\text{pH} = f(\text{dose})$ varie sensiblement comme l'inverse du titre en DTPA (fig. 2); toutefois il semble que la limite soit la même quel que soit le titre en DTPA.

Le fait que la dégradation est une fonction inverse du titre en DTPA nous amène à penser qu'il faut exclure une "action directe" du rayonnement sur la molécule de DTPA, pour retenir une "action indirecte" de produits de décomposition provenant de la solution. Ces produits ne peuvent être que ceux résultant de la décomposition de l'eau H , OH , H_2O_2 , H_2 , HO_2 , puisque la concentration en LiNO_3 est sans influence.

Or, les ions nitrates sont capteurs des radicaux H selon la réaction $\text{H} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$ et comme, d'autre part, la dégradation est indépendante de la concentration en LiNO_3 , elle semble être le résultat de l'attaque des radicaux OH ou de leurs descendants sur la molécule de DTPA.

La mise en évidence peut être faite de façon indirecte en interceptant ces radicaux dès leur formation avant qu'ils n'attaquent le DTPA. Parmi les capteurs de radicaux OH , on peut citer les iodures et les bromures, ainsi que les carboxylates alcalins (en particulier les formiates); l'interception peut alors être schématisée comme suit :

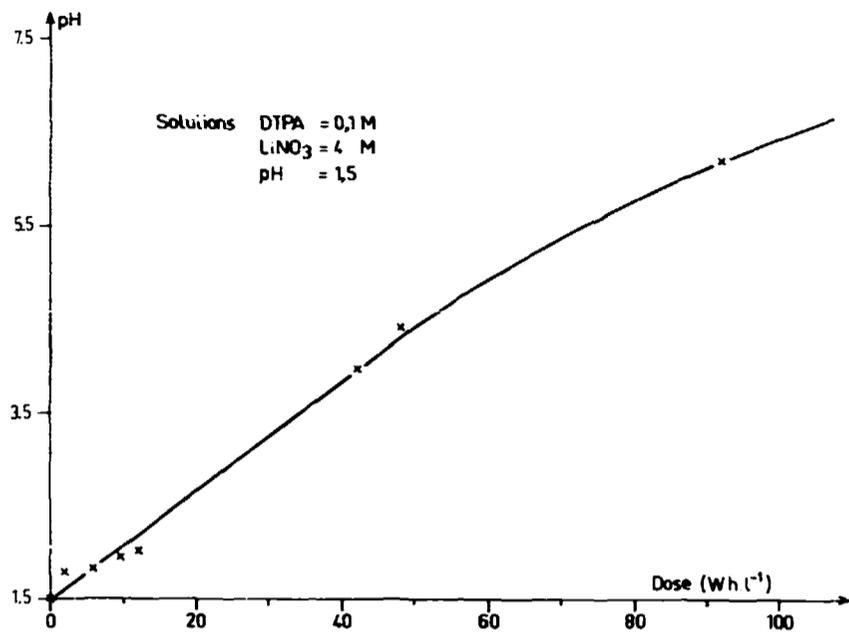


Fig. 1. Évolution du pH avec la dose

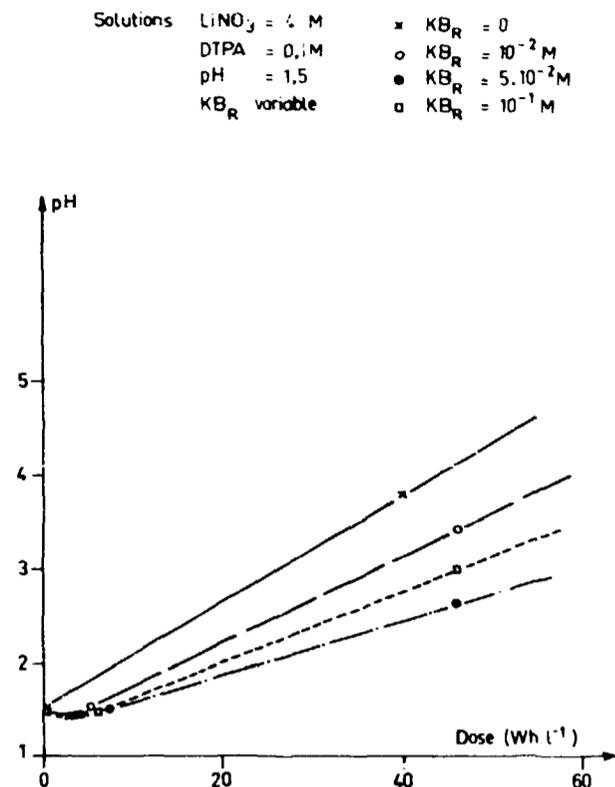


Fig. 3. Protection par Les bromures

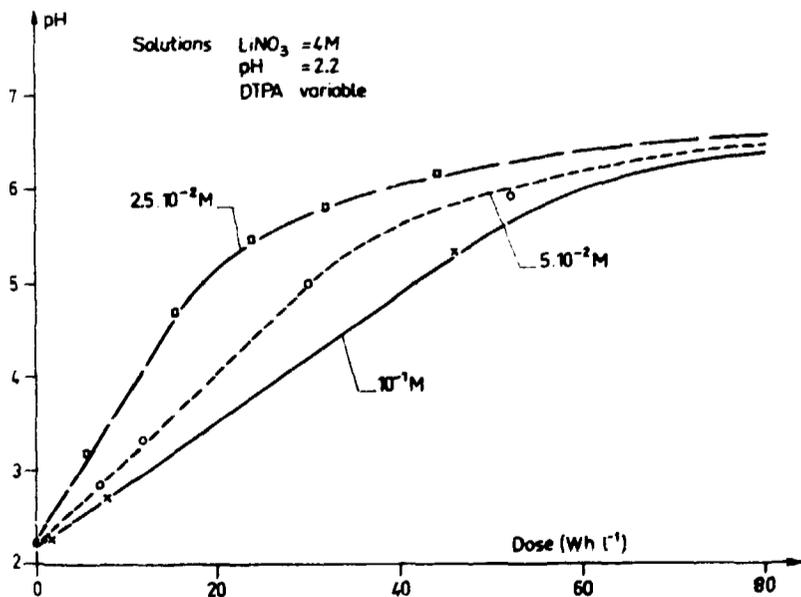


Fig. 2. Influence du titre en DTPA

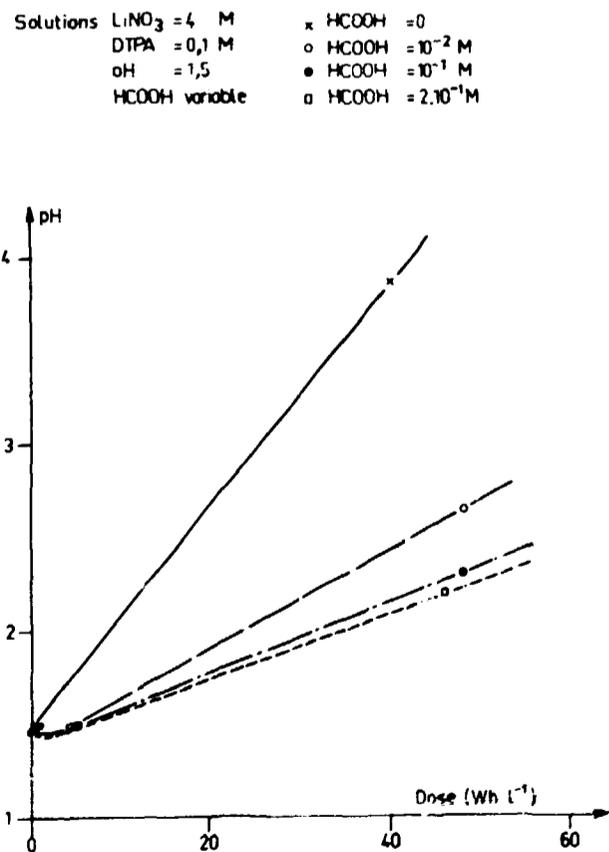
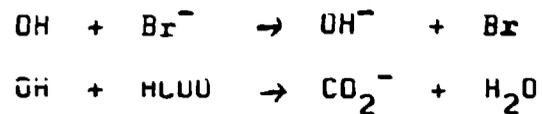


Fig. 4. Protection par l'acide formique



La protection sera donc maximale lorsque l'interception sera totale. Nous nous apercevons (fig. 3 et 4) que :

1. la dégradation est déterminée en présence de capteurs,
2. l'acide formique est, à concentration égale, plus efficace que le bromure de potassium,
3. les concentrations de capteurs doivent être élevées pour assurer une protection efficace du DTPA, alors que la concentration globale en radicaux OH est relativement faible. Ce résultat plaide en faveur de la "théorie des grappes", qui veut que la distribution des espèces activées se fasse de façon non homogène dans la solution, le long des traces du rayonnement.

L'irradiation prolongée des solutions de DTPA provoque une augmentation sensible du pH de ces solutions, due à la dégradation radiolytique du DTPA; celle-ci est le fait des radicaux produits par la radiolyse de l'eau (OH, ...).

Cette dégradation peut être ralentie, en captant ces radicaux par des intercepteurs (Br^- , HCOO^-). L'ion formiate a été préféré à l'ion bromure car il est plus efficace et que sa présence n'amène que très peu d'interférences sur le procédé.