

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

10.3

ETUDE DE DIFFERENTS TRAITEMENTS
DE DECONTAMINATION
SUR DES CONCENTRATS D'EVAPORATION

par

*Guy LEFILLATRE, Yvonne CUDEL,
Lucienne RODI*

Centre de Production de Plutonium de Marcoule

Rapport CEA - R - 3554

1968

Da

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n° 2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3554 - LEFILLATRE Guy, CUDEL Yvonne,
RODI Lucienne

ETUDE DE DIFFERENTS TRAITEMENTS DE DECONTAMINATION SUR DES CONCENTRATS D'EVAPORATION

Sommaire. - D'une façon générale, les concentrats d'évaporation se présentent sous forme de solutions acides de minéralisation élevée, de l'ordre de 400 g/l. Leur activité spécifique est très variable : de 0,5 mCi/l à plusieurs centaines de Ci/l. En raison de la très grande solubilité de ces sels, il a paru intéressant de rechercher à insolubiliser les radioéléments contenus dans les concentrats avant leur enrobage éventuel par le bitume. Dans ce but, la fixation sur des produits minéraux, la précipitation sous forme de sels insolubles ou l'adsorption sur des coprecipités ont été envisagées.

. / .

CEA-R-3554 - LEFILLATRE Guy, CUDEL Yvonne,
RODI Lucienne

STUDY OF VARIOUS DECONTAMINATION PROCESSES FOR EVAPORATION CONCENTRATES

Summary. - Generally speaking, the evaporation concentrates are in the form of acid solutions of high salt content, about 400 gms/l. The specific activity is very variable : from 0.5 mCi/l to many hundreds of Ci/l. Because of the high solubility of these salts, an attempt has been made to render the radio-elements insoluble in the concentrates before their possible coating with bitumen. With this in view, the possibility of fixing them on inorganic products, of precipitating them in the form of insoluble salts, or of adsorbing them on co-precipitates has been considered.

. / .

Dans le cas de la fixation des radioéléments par des produits minéraux d'origine naturelle ou synthétique à pouvoir absorbant élevé tels que : argiles, diatomées, silicates synthétiques et alumines, 48 produits ont été expérimentés. Leur efficacité sélective vis-à-vis du ^{137}Cs - ^{90}Sr - ^{106}Ru -Rh - ^{144}Ce -Pr - ^{95}Zr -Nb a été déterminée d'une part sur des concentrats acides, d'autre part sur des concentrats neutralisés (précipitation des hydroxydes).

Dans le cas de la fixation des radioéléments à l'état de sels insolubles ou de leur adsorption sur des coprécipités, le choix des traitements a porté sur les 2 radioéléments les plus dangereux : ^{137}Cs - ^{90}Sr . Les traitements classiques ont été expérimentés. Pour le ^{90}Sr : carbonate de calcium, oxalate de calcium, phosphate de calcium, phosphate de strontium, oxydes de manganèse, sulfate de baryum. Pour le ^{137}Cs : les ferrocyanures de nickel, de cuivre, de zinc, ./.

In the case of a fixation of radio-elements by natural or synthetic inorganic products with a high absorptive capacity such as clays, diatomaceous earths, synthetic silicates and aluminas, 48 products have been tried. Their selective efficiency with respect to ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{106}Ru -Rh, ^{144}Ce -Pr, ^{95}Zr -Nb has been determined both with acid concentrates and with neutralized concentrates (precipitation of hydroxides).

In the case of the fixation of radio-elements as insoluble salts or their adsorption on co-precipitates, the choice of treatments involved the two most dangerous radio-elements : ^{137}Cs and ^{90}Sr . The conventional processing methods were tried. For ^{90}Sr : calcium carbonate, calcium oxalate, calcium phosphate, strontium phosphate, manganese oxides, barium sulfate. For ^{137}Cs : the ferrocyanides of nickel, copper, zinc, cobalt and manganese. ./.

de cobalt, de manganèse.

La technique a consisté à effectuer les précipitations (hydroxydes, traitements spécifiques du ^{90}Sr et ^{137}Cs) les unes à la suite des autres sans séparer les précipités.

1968

48 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

The technique consists in carrying out the precipitations (hydroxides, specific processes for ^{90}Sr and ^{137}Cs) one after the other without separating the precipitates.

1968

48 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|---|
| 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS | 8. PHYSIQUE |
| 2. BIOLOGIE ET MEDECINE | 8. 1 Accélérateurs
8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
8. 3 Physique des plasmas
8. 4 Physique des états condensés de la matière
8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
8. 6 Physique nucléaire
8. 7 Electronique quantique, lasers |
| 2. 1 Biologie générale
2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
2. 3 Médecine du travail
2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine | 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES |
| 3. CHIMIE | 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS |
| 3. 1 Chimie générale
3. 2 Chimie analytique
3. 3 Procédés de séparation
3. 4 Radiochimie | 10. 1 Protection sanitaire
10. 2 Contrôle des rayonnements
10. 3 Traitement des effluents |
| 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE | 11. SEPARATION DES ISOTOPES |
| 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE | 12. TECHNIQUES |
| 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX | 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
12. 2 Techniques des températures extrêmes
12. 3 Mécanique et outillage |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
6. 3 Corrosion | 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE |
| 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS | 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
13. 2 Etudes économiques, programmes
13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...) |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs | |

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

- Rapport CEA-R-3554 -

Centre de Production du Plutonium de Marcoule
Service de Protection contre les Radiations
et d'Assainissement Radioactif

ETUDE DE DIFFERENTS TRAITEMENTS DE DECONTAMINATION SUR DES CONCENTRATS D'EVAPORATION

par

Guy LEFILLATRE, Yvonne CUDEL, Lucienne RODI

- Septembre 1968 -

PLAN GENERAL DE L'ETUDE

	Pages
DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION PAR DES PRODUITS MINERAUX	3
1 - Généralités sur les produits minéraux essayés	3
- argiles	3
- diatomées	4
- alumines	4
- produits synthétiques	4
2 - Etude de la décontamination des concentrats d'évaporation	4
- détermination du pouvoir absorbant des produits	5
- détermination des facteurs de décontamination obtenus après absorption par les différents produits essayés	7
- résultats des essais	19
DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION PAR ADSORPTION ET FIXATION SUR DES COPRECIPITES	20
- Conditions générales de l'étude	20
- Décontamination obtenue par la précipitation des hydroxydes	22
- Décontamination du strontium 90 par	23
1. le carbonate de calcium	23
2. l'oxalate de calcium	24
3. le phosphate de calcium	24
4. le phosphate de strontium	25
5. les oxydes de manganèse	27
6. le sulfate de baryum	27
- Décontamination du césium 137 par les ferrocyanures métalliques de nickel, de cuivre, de zinc, de manganèse ou de cobalt	29

- Décontamination de concentrats d'évaporation contaminés par une solution de produits de fission au moyen des traitements cumulés hydroxydes, ferrocyanure de nickel et	33
1. carbonate de calcium	33
2. oxalate de calcium	33
3. phosphate de calcium	35
4. phosphate de strontium	35
5. oxydes de manganèse	37
6. sulfate de baryum	

CONCLUSIONS	41
-------------	----

ETUDE DE DIFFERENTS TRAITEMENTS DE DECONTAMINATION SUR DES CONCENTRATS D'EVAPORATION

INTRODUCTION

Les concentrats d'évaporation de MARCOULE étudiés sont des solutions acides de produits de fission dénitrées partiellement puis concentrées dans des évaporateurs. D'une façon générale, les concentrats d'évaporation se présentent sous forme de solutions acides de minéralisation élevée et peuvent avoir une activité spécifique très variable allant de 0,5 mCi/l à plusieurs centaines de Ci/l. La salinité des concentrats d'évaporation de MARCOULE est de l'ordre de 400 g/l. En raison de la très grande solubilité de ces sels, il a paru intéressant de rechercher l'insolubilisation des radio-éléments contenus dans les concentrats, avant leur enrobage éventuel par le bitume.

Ce traitement d'insolubilisation peut être réalisé soit par coprécipitation chimique, soit par adsorption sur des coprécipités et/ou sur des produits minéraux tels que argiles, aluminés, silicates synthétiques, etc ... Cette étude de décontamination des concentrats d'évaporation est particulière en ce sens qu'elle sort du domaine classique du traitement d'effluents à faible minéralisation. Elle concerne un domaine spécial et restreint, celui des solutions salines presque saturées. Elle a pour but de faire ressortir un choix de traitements, soit par adsorption, soit par coprécipitation chimique, qui donnent un facteur de décontamination globale intéressant.

Les différents produits choisis pour cette étude de fixation des radio-éléments sont d'origine naturelle ou synthétique. Ils ont été retenus car ils possèdent généralement un pouvoir absorbant élevé et agissent comme des échangeurs d'ions minéraux. Toutefois, leur capacité d'absorption élevée vis-à-vis de l'eau diminue lorsqu'il s'agit de solutions fortement minéralisées et de caractère très acide ou très basique. Au point de vue pratique, les essais ont été réalisés avec des argiles, des diatomées, des silicates synthétiques et des aluminés.

1 - GENERALITES SUR LES PRODUITS MINERAUX ESSAYES

Les argiles sont d'origine naturelle, mais la plupart ont subi des traitements méca-

niques et chimiques : séchage, broyage, calcination avec aspersion de lait de chaux, etc ... Elles se présentent sous forme d'une poudre de granulométrie régulière, leur couleur varie suivant le degré de calcination et le traitement chimique qu'elles ont subis. Les argiles que nous avons utilisées sont des disilicates alumineux et des métasilicates.

Les argiles de la catégorie des disilicates alumineux, ont une structure feuilletée, leur formule générale est $Al_n Si_4 O_{10} (OH)_{3n-4} \cdot x H_2O$. Dans ce groupe, on rencontre les montmorillonites, les kaolinites, les vermiculites ; les bentonites qui appartiennent également à ce type sont un mélange d'argiles colloïdales contenant au minimum 75 % de montmorillonite.

Les argiles de la catégorie des métasilicates ont une structure en chaîne, leur formule générale est $Y, W, Z_{7-8} (Si_4 O_{11})_2 (QOH, F)_2 [1]$. La sépiolite ou magnésite, qui appartient à ce type, est de structure fibreuse et de formule $Mg_8 (Si_4 O_{11})_3 H_2 \cdot 4 H_2O$.

Les diatomées et les kieselguhrs sont d'origine naturelle ; ces silices fossiles lacustres ou marines subissent, comme les argiles, des traitements mécaniques ou chimiques. Ils se présentent alors sous forme de poudre de densité apparente faible, d'une granulométrie de 2 à 100 μ et de grande porosité. Leur formule générale : $W (Z_r O_{2r}) N [1]$ en fait des silicates appartenant au groupe de la silice.

Les alumineux sont des produits purs contenant de 92 à 97 % d' Al_2O_3 , ayant avec une faible densité apparente, une grande porosité et une grande capacité d'absorption.

Les produits synthétiques que nous avons essayés sont des silicates de calcium et de magnésie. Comme les produits d'origine naturelle, ils possèdent une faible densité apparente, une grande porosité et une grande capacité d'absorption ; leur réaction est alcaline.

II - ETUDE DE LA DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION

1. Détermination du pouvoir absorbant des produits minéraux

Des essais préliminaires ont permis de déterminer la capacité d'absorption de chaque produit vis-à-vis de la solution acide de concentrats type n° 1 (N) et de cette même solution alcalinisée (pH = 9) par de la lessive de soude.

Les concentrats d'évaporation utilisés correspondaient à la formule suivante :

Solution acide type n° 1 (N)

- acide nitrique : 63 g/l
- nitrate de fer $Fe (NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: 72 g/l
- nitrate de sodium $Na NO_3$: 74 g/l
- nitrate de magnésium $Mg (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 140 g/l
- nitrate d'uranyle $UO_2 (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 6,3 g/l

[1] Y : Al
W : Ca, Al, K ; Li, Cs rares ; Mn, Fe, Zn très rares
Z : Si, Al ; Be rare
N : S, Cl, CO_3 , SO_4 (et H_2O dans les zéolithes)
(Techniques de l'Ingénieur)

Solution neutralisée : la solution acide N ci-dessus était alcalinisée par de la lessive de soude 10 N à raison de 212,5 ml par litre de solution acide jusqu'à pH = 9.

Les pourcentages d'absorption ont été déterminés en faisant absorber, à un poids donné de chaque produit, une quantité suffisante de solution pour obtenir un gel sans relargage de liquide, après un temps de contact d'au moins 24 heures. Par la suite, tous les essais ont été réalisés en respectant ce temps de contact qui n'est cependant pas nécessaire pour les essais de décontamination. Par exemple, le pouvoir absorbant de la bentonite C vis-à-vis des concentrats neutralisés a été déterminé en incorporant ceux-ci, par fractions, à une quantité connue d'argile. Dans ce cas précis, il a fallu utiliser 6,25 ml de concentrats neutralisés pour saturer 5 g de bentonite C, au-delà, une quantité plus importante de liquide n'est plus absorbée. Dans ce cas, le pouvoir absorbant de l'argile est de 125 %. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau I.

TABEAU I

DETERMINATION DU POUVOIR ABSORBANT DES DIFFERENTS PRODUITS * (CAS DES CONCENTRATS D'EVAPORATION N)

		ABSORPTION	
		Milieu acide N	Milieu alcalinisé
Argile SA 1458	- argile spéciale préparée à partir de plusieurs argiles naturelles + kaolinite	800 %	250 %
BENTONIL AF	- Bentonite calcique et magnésienne	120 %	175 %
BENTONIL C	- " " "	100 %	150 %
BENTONIL CF 1	- " " "	125 %	200 %
BENTONIL MT	- " " "	110 %	200 %
BENTONITE AF	- " " "	100 %	175 %
BENTONITE C	- " " "	110 %	125 %
CLARSOL FGN	- Bentonite traitée	125 %	250 %
CLARSOL FB 2	- " "	125 %	250 %
MONTMORILLONITE	- montmorillonite calcique et magnésienne	100 %	125 %
VERMICULITE N° 2	-	300 %	400 %
ACTISIL	- terre décolorante préparée à partir de bentonites	125 %	125 %
ARGILE MARNIA	- argile naturelle	90 %	100 %
ARGILE GRECQUE	- " "	110 %	125 %
FINARGILE	- " "	140 %	125 %

* Nous remercions les Sociétés qui nous ont fourni gracieusement ces produits. La liste de ces fournisseurs est donnée en dernière page.

		ABSORPTION	
		Milieu acide N	Milieu alcalinisé
ARGISIL A	- sépiolite	100 %	175 %
ARGISIL MT 3	- "	125 %	300 %
ARGISIL S 1	- "	275 %	700 %
ARGISIL S 3	- " + amiante	425 %	300 %
ARGISIL S 6	- "	500 %	800 %
CLARSIL PC S	- terre décolorante préparée à partir de sépiolite	400 %	1050 %
CECACITE	- sépiolite calcinée	150 %	150 %
MICROSIL 3	- diatomée d'origine lacustre	200 %	225 %
MICROSIL 42	- " " "	200 %	200 %
MICROSIL C	- " " "	225 %	300 %
MICROSIL SUPER	- " " "	200 %	200 %
SILICE NATURELLE KO 100	- " " "	100 %	175 %
SILICE NATURELLE KO 143 AT	- " " "	275 %	325 %
CELITE 379	- silice diatomée naturelle	250 %	375 %
BETSIL RV	- diatomée d'origine marine	200 %	325 %
CELITE STANDARD SSC	- silice diatomée, calcinée	275 %	275 %
HYFLOSUPERCEL	- silice diatomée, calcinée et frittée	275 %	325 %
SILICE MURAT	- silice calcinée	175 %	225 %
CLARCEL CB	- kieselguhr calciné	250 %	350 %
CLARCEL DIF	- kieselguhr calciné	175 %	225 %
CLARCEL DIF/B	- " "	250 %	275 %
KIESELGUHR KO 18	- " "	100 %	175 %
CELITE PF	- silicate d'origine volcanique	225 %	375 %
CECAGEL	- gel de silice	100 %	100 %
CECASIL B	- silicate de calcium synthétique	250 %	325 %
CECASIL G	- silicate de calcium synthétique	300 %	425 %
SILICATE DE MAGNESIE SYNTHETIQUE		175 %	250 %
CELKATE T 21	- silicate de magnésie synthétique	200 %	250 %
CALFLO E	- silicate de calcium synthétique (surface spécifique 95 m ² /g)	500 %	775 %
CALFLO T 38	- silicate de calcium synthétique (surface spécifique 175 m ² /g)	350 %	400 %
ALUMINE 1	- alumine activée (surface spécifique 70 m ² /g) Na ₂ O : 0,6 à 0,7 %	70 %	80 %
ALUMINE 2	- alumine activée (surface spécifique 350 m ² /g) Na ₂ O : 0,6 à 0,7 %	70 %	90 %
ALUMINE 3	- alumine activée (surface spécifique 150 m ² /g) Na ₂ O : 0,6 à 0,7 %	70 %	100 %

Les résultats du tableau ci-dessus permettent de constater que les pourcentages d'absorption trouvés au cours des essais varient dans de grandes limites. Ce sont, d'une façon générale, les bentonites et surtout les aluminés activées qui présentent le pouvoir absorbant le moins élevé ; par contre, dans la catégorie des sépiolites, plusieurs produits présentent des pourcentages d'absorption intéressants. D'autre part, la plupart des absorbants sont plus efficaces en milieu alcalin qu'en milieu acide.

2. Détermination des facteurs de décontamination obtenus après absorption par les différents produits essayés.

Les concentrats d'évaporation d'une minéralisation identique à ceux ayant servi aux essais d'absorption, ont été contaminés par une solution de produits de fission dont la répartition en radio-éléments est la suivante :

¹⁴⁴ Ce-Pr	:	52,9 %
¹⁰⁶ Ru-Rh	:	10,8 %
¹³⁷ Cs	:	19,8 %
⁹⁰ Sr	:	16,2 %
⁹⁵ Zr-Nb	:	traces
¹²⁵ Sb	:	traces

Les essais ont été réalisés sur la solution en milieu acide et sur cette même solution alcalinisée par de la lessive de soude (pH = 9). Parallèlement à ces déterminations, l'étude de la décontamination de concentrats contaminés par un seul radio-élément a permis de connaître le facteur de décontamination spécifique de chaque produit pour chaque radio-élément. Ainsi ont été étudiés en milieu acide et en milieu neutralisé le strontium 90, le césium 137, le ruthénium-rhodium 106, le cérium-praséodyme 144, le zirconium-niobium 95.

Pour les essais, la solution contaminée de produits de fission et le produit minéral étaient soigneusement mélangés dans un tube à centrifuger. Les quantités respectives des constituants étaient celles déterminées lors des essais d'absorption. Après 24 heures de contact, le mélange était centrifugé 10 minutes à 2500 g. L'activité du surnageant était déterminée et comparée à l'activité initiale de 1 ml de concentrats d'évaporation. Le facteur de décontamination était calculé selon la formule suivante :

$$FD = \frac{\text{Activité initiale}}{\text{Activité finale}} \quad \begin{matrix} \text{(de 1 ml de concentrat)} \\ \text{(de 1 ml de surnageant)} \end{matrix}$$

Les résultats obtenus pour tous les essais sont repris dans les tableaux 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11. Dans le cas des concentrats alcalinisés, il convient de remarquer que la précipitation des hydroxydes provoque dans tous les cas une décontamination partielle plus ou moins importante dont il a été tenu compte pour le calcul du facteur de décontamination. Cette décontamination est particulièrement élevée dans le cas des cérium-praséodyme 144 et des zirconium-niobium 95 et il n'a pas été possible, pour ces radio-éléments, de déterminer les facteurs de décontamination propres aux produits essayés. D'autre part, pour les autres radio-éléments, les facteurs de décontamination observés à la suite de la précipitation des hydroxydes sont de 10 pour la solution de produits de fission, de 5 pour le 90 Sr, de 1,3 pour le 137 Cs et de 100 pour les 106 Ru-Rh.

TABLEAU 2

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION ACIDE N

SOLUTION DE PRODUITS DE FISSION

Activité initiale : $2,2 \cdot 10^{-1} \mu\text{Ci/ml}$

	F. D.		F. D.
Argile SA 1458	1,1	Microsil 3	1,05
Bentonil AF	<u>13</u>	Microsil 42	1,05
Bentonil C	6,5	Microsil C	1
Bentonil CF 1	1	Microsil FM	1
Bentonil MT	1,3	Microsil super	1,1
Bentonite AF	<u>15,7</u>	Silice naturelle KO 100	1,4
Bentonite C	1,2	Silice naturelle KO 143 AT	1
Clarsol FGN	1,2	Betsil RV	<u>15,7</u>
Clarsol FB 2	1,1	Celite standard SSC	1
Montmorillonite	5	Hyflosupercel	1,1
Vermiculite	2,2	Silice Murat	1
Actisil	1	Clarcel CB	1
Argile Marnia	1,6	Clarcel DIF	1,3
Argile grecque	1,3	Clarcel DIF/B	1
Finargile	1,2	Kieselguhr KO 18	1,05
Argisil A	<u>13</u>	Célitel PF	1
Argisil MT 3	1,2	Cécagel	1,4
Argisil S1	1,2	Cécasil B	<u>14,6</u>
Argisil S3	1	Cécasil G	2,6
Argisil S6	1,4	Silicate de magnésie synthétique	6,5
Clarsil PCS	1,05	Celkate T 21	1
Cecacite	1	Calflo T 21	1
		Calflo E	1,1
		Calflo T 38	8,3
		Alumine 1	2,8
		Alumine 2	4,6
		Alumine 3	2,2

TABLEAU 3

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION N ALCALINISES

(pH = 9)

SOLUTION DE PRODUITS DE FISSION

Activité initiale : $3,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$

	F. D.		F. D.
Argile SA 1458	2,1	Microsil 3	1,3
Bentonil AF	1,8	Microsil 42	1,3
Bentonil C	<u>20,6</u>	Microsil C	2,8
Bentonil CF 1	1,8	Microsil FM	1,3
Bentonil MT	<u>23,8</u>	Microsil super	1,2
Bentonite AF	2,1	Silice naturelle KO 100	3,1
Bentonite C	9,6	Silice naturelle KO 143 AT	4,3
Clarsol FGN	3,5	Betsil RV	3,8
Clarsol FB 2	2,8	Célite Standard SSC	1,5
Montmorillonite	3,1	Hyflosupercel	1,2
Vermiculite	7	Silice Murat	3,5
Actisil	2,8	Clarcel CB	2,5
Argile Marnia	3,1	Clarcel DIF	1,2
Argile grecque	3,5	Clarcel DIF/B	1,3
Finargile	3,1	Kieselguhr KO 18	2,8
Argisil A	2,5	Célite PF	2,1
Argisil MT 3	2,8	Célite 379	8,3
Argisil S1	3,9	Cécagel	1,7
Argisil S3	7,3	Cécasil B	2,8
Argisil S6	4,3	Cécasil G	3,1
		Silicate de magnésie synthétique	2,8
		Celkate T 21	4
Clarsil PCS	3,8	Calflo E	3,5
Cécacite	2,4	Calflo T 38	2,8
		Alumine 1	8,4
		Alumine 2	<u>18</u>
		Alumine 3	<u>11</u>

TABLEAU 4

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION ACIDE N

Radioélément : strontium 90 - Activité initiale : $3,1.10^{-1}$ $\mu\text{Ci/ml}$

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	1	Microsil 3	1
Bentonil AF	2,2	Microsil 42	1
Bentonil C	1,7	Microsil C	1
Bentonil CF 1	1	Microsil FM	1
Bentonil MT	1	Microsil super	1
Bentonite AF	1,7	Silice naturelle KO 100	1
Bentonite C	1	Silice naturelle KO 143 AT	1
Clarsol FGN	1	Betsil RV	<u>2,5</u>
Clarsol FB 2	1	Célite standard SSC	1
Montmorillonite	1	Hyflosupercel	1
Vermiculite	1	Silice Murat	1
Actisil	1	Clarcel CB	1
Argile Marnia	1,04	Clarcel DIF	1
Argile grecque	1	Clarcel DIF/B	1
Finargile	1	Kieselguhr KO 18	1
Argisil A	<u>2,5</u>	Célite PF	1
Argisil MT 3	1	Célite 379	1
Argisil S 1	1	Cécagel	1
Argisil S 3	1	Cécasil B	<u>2,4</u>
Argisil S 6	1	Cécasil G	<u>1,8</u>
Clarsil PCS	1	Silicate de magnésie synthétique	2,4
Cécacite	1	Celkate 21	1
		Calflo E	1
		Calflo T 38	2,5
		Alumine 1	1,2
		Alumine 2	<u>1,9</u>
		Alumine 3	1,1

TABLEAU 5

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION N ALCALINISES

(pH = 9)

Radio-élément : strontium 90 - Activité initiale : $5,9.10^{-2}$ $\mu\text{Ci/ml}$

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	<u>21</u>	Microsil 3	1
Bentonil AF	1	Microsil 42	1
Bentonil C	2	Microsil C	1
Bentonil CF 1	1	Microsil FM	1
Bentonil MT	1,05	Microsil super	1
Bentonite AF	1	Silice naturelle KO 100	1
Bentonite C	9,5	Silice naturelle KO 143 AT	1,07
Clarsol FGN	1,1	Betsil RV	1
Clarsol FB 2	1	Célite Standard SSC	1
Montmorillonite	1	Hyflosupercel	1
Vermiculite	1	Silice Murat	1
Actisil	1	Clarcel CB	1
Argile Marnia	1	Clarcel DIF	1
Argile grecque	1	Clarcel DIF/B	1
Finargile	1	Kieselguhr KO 18	1
Argisil A	1	Célite PF	1
Argisil MT 3	1	Célite 379	1
Argisil S 1	1	Cécagel	1
Argisil S 3	1	Cécasil B	1
Argisil S 6	1	Cécasil G	1
Clarsil PCS	1	Silicate de magnésie synthétique	1
Cecacite	1	Celkate T 21	1
		Calflo E	1
		Calflo T 38	1
		Alumine 1	<u>20,3</u>
		Alumine 2	<u>87</u>
		Alumine 3	<u>30</u>

TABLEAU 6

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION ACIDE N

Radio-élément : Césium 137 - Activité initiale : 1,2 µCi/ml

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	1	Microsil 3	1,2
Bentonil AF	<u>226</u>	Microsil 42	1,3
Bentonil C	44,5	Microsil C	1,3
Bentonil CF 1	4,6	Microsil FM	1,3
Bentonil MT	54,5	Microsil super	11
Bentonite AF	<u>203</u>	Silice naturelle KO 100	8,6
Bentonite C	4,8	Silice naturelle KO 143 AT	3,1
Clarsol FGN	2	Betsil RV	33
Clarsol FB 2	2,9	Célite Standard SSC	1
Montmorillonite	4,3	Hyflosupercel	1,2
Vermiculite	1,8	Clarcel CB	1,4
Actisil	4,3	Clarcel DIF	1,3
Argile Marnia	6	Clarcel DIF/B	1,25
Argile grecque	6	Kieselguhr KO 18	4,3
Finargile	1,6	Célite PF	1,3
Argisil A	<u>207</u>	Célite 379	4,8
Argisil MT 3	57	Cécagel	1,7
Argisil S 1	3,4	Cécasil B	7,1
Argisil S 3	2,5	Cécasil G	11
Argisil S 6	2	Silicate de magnésie synthétique	5
Clarsil PCS	2,4	Celkate T 21	40
Cécacite	8	Calflo E	3,9
		Calflo T 38	5,7
		Alumine 1	1,3
		Alumine 2	1,4
		Alumine 3	1,5

TABLEAU 7

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION N ALCALINISES

(pH = 9)

Radio-élément : Césium 137 - Activité initiale : 1,2 µCi/ml

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	3,5	Microsil 3	1,9
Bentonil AF	<u>200</u>	Microsil 42	1,6
Bentonil C	59	Microsil C	2,7
Bentonil CF 1	12,3	Microsil FM	1,6
Bentonil MT	72,7	Microsil super	1,7
Bentonite AF	183	Silice naturelle KO 100	24,2
Bentonite C	10,6	Silice naturelle KO 143 AT	11,4
Clarsol FGN	3,8	Betsil RV	23,5
Clarsol FB 2	2,1	Célite Standard SSC	23,5
Vermiculite	4,3	Hyflosupercel	1,7
Actisil	11,4	Clarcel CB	2,8
Argile Marnia	11,4	Clarcel DIF	1,7
Argile grecque	12,3	Clarcel DIF/B	1,7
Finargile	4,8	Kieselguhr KO 18	13
Argisil A	<u>210</u>	Célite PF	2,4
Argisil MT 3	69	Célite 379	19
Argisil S 1	5,5	Cécagel	3
Argisil S 3	13	Cécasil B	6,1
Argisil S 6	4,4	Cécasil G	18,6
Clarsil PCS	4,1	Silicate de magnésie synthétique	6,6
Cécacite	18,8	Celkate T 21	73
		Calflo E	8,8
		Calflo T 38	5,8
		Alumine 1	1,5
		Alumine 2	1,8
		Alumine 3	1,8

TABLEAU 8

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION ACIDE N

Radioéléments: Ruthénium - Rhodium 106

Activité initiale : $6,4 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{Ci/ml}$

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	8	Microsil 3	1
Bentonil AF	<u>213</u>	Microsil 42	1
Bentonil C	<u>264</u>	Microsil C	1
Bentonil CF1	1	Microsil FM	1
Bentonil MT	6	Microsil super	1
Bentonite AF	<u>305</u>	Silice naturelle KO 100	1
Bentonite C	2,3	Silice naturelle KO 143 AT	1
Clarsol FGN	1	Betsil RV	82
Clarsol FB 2	1	Hyflosupercel	1
Montmorillonite	1,1	Silice Murat	1
Vermiculite	1	Clarcel CB	1
Actisil	1	Clarcel DIF	1
Argile Marnia	1	Clarcel DIF/B	1
Argile grecque	1	Kieselguhr KO 18	1
Finargile	1	Célite PF	1
Argisil A	<u>357</u>	Célite 379	1
Argisil MT 3	1,5	Cécagel	1
Argisil S 1	1	Cécasil B	<u>133</u>
Argisil S 3	1	Cécasil G	99
Argisil S 6	1	Silicate de magnésie synthétique	<u>188</u>
Clarsil PCS	1	Calflo E	10
Cécacite	1		

TABLEAU 9

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION N ALCALINISES

(pH = 9)

Radioéléments: Ruthénium - Rhodium 106

Activité initiale : $1,8 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{Ci/ml}$

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	2,6	Microsil 3	1
Bentonil AF	1,7	Microsil 42	1,1
Bentonil C	2,4	Microsil C	1,8
Bentonil CF 1	1,9	Microsil FM	1,6
Bentonil MT	2,8	Microsil super	1,1
Bentonite AF	2	Silice naturelle KO 100	2,4
Bentonite C	<u>9,4</u>	Silice naturelle KO 143 AT	2,85
Clarsol FGN	1,8	Betsil RV	2,3
Clarsol FB 2	1,9	Hyflosupercel	1,2
Actisil	2,1	Clarcel CB	2,06
Argile Marnia	1,9	Clarcel DIF	1
Argile grecque	1,05	Clarcel DIF/B	1,4
Finargile	1,6	Kieselguhr KO 18	1,8
Argisil A	2,5	Cécagel	1,6
Argisil MT 3	2,5	Célite PF	1,7
Argisil S 1	2,4	Célite 379	2,6
Argisil S 3	2,1	Cécasil B	1,9
Argisil S 6	1,9	Cécasil G	2
Clarsil PCS	2,3	Silicate de magnésie synthétique	2,3
Cécacite	2	Calflo E	2

TABLEAU 10

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION ACIDE N

Radioéléments Cérium - Praséodyme 144

Activité initiale : $4,5 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{Ci/ml}$

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	1,1	Microsil 3	1
Bentonil AF	237	Microsil 42	1
Bentonil C	8,5	Microsil C	1
Bentonil CF 1	1	Microsil FM	1
Bentonil MT	1	Microsil super	1
Bentonite AF	180	Silice naturelle KO 100	1
Bentonite C	1	Silice naturelle KO 143 AT	1
Clarsol FGN	1	Betsil RV	128
Clarsol FB 2	1	Hyflosupercel	1
Actisil	1	Clarcel CB	1
Argile Marnia	1	Clarcel DIF	1
Argile grecque	1	Clarcel DIF/B	1
Finargile	1	Kieselguhr KO 18	1
Argisil A	375	Cécagel	1
Argisil MT 3	1	Célite PF	1
Argisil S 1	1	Célite 379	1
Argisil S 3	1	Cécasil B	<u>2250</u>
Argisil S 6	1	Silicate de magnésie synthétique	26,4
Clarsil PCS	1	Calflo E	1
Cecacite	1		

TABLEAU 11

FACTEUR DE DECONTAMINATION - CONCENTRATS D'EVAPORATION ACIDE N

Radioéléments : Zirconium - Niobium 95

Activité initiale : $5,5 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{Ci/ml}$

	F.D.		F.D.
Argile SA 1458	18	Microsil 3	5
Bentonil AF	890	Microsil 42	10
Bentonil C	<u>3060</u>	Microsil C	1,4
Bentonil CF 1	32	Microsil FM	16,6
Bentonil MT	50	Microsil super	2,2
Bentonite AF	<u>3060</u>	Silice naturelle KO 100	22
Bentonite C	31	Silice naturelle KO 143 AT	13
Clarsol FGN	25	Betsil RV	<u>2750</u>
Clarsol FB2	21	Hyflosupercel	1,7
Actisil	21	Clarcel CB	2,9
Argile Marnia	25	Clarcel DIF	1,4
Argile grecque	19,6	Clarcel DIF/B	1,4
Finargile	8	Kieselguhr KO 18	46
Argisil A	<u>1100</u>	Cécagel	17
Argisil MT 3	29	Célite PF	2,3
Argisil S 1	2,6	Célite 379	18
Argisil S 3	11	Cécasil B	<u>1830</u>
Argisil S 6	2,1	Cécasil G	116
Clarsil PCS	3,4	Silicate de magnésie synthétique	> <u>3670</u>
Cécacite	20	Calflo E	46

TABLEAU 12

TABLEAU RECAPITULATIF
DES PRODUITS AYANT DONNE LES FACTEURS DE DECONTAMINATION
LES PLUS ELEVES

Type de concentrats	Milieu acide	F.D.	Milieu neutralisé	F.D.
Solution de produits de fission	(Bentonite AF (Betsil RV Cecasil B (Bentonil AF (Argisil A	15,7 15,7 14,6 13 13	Bentonil MT Bentonil C Alumine 2 Alumine 1	23,8 20,6 18 11
Concentrats contaminés en ^{90}Sr	(Calflo T 38 (Argisil A (Betsil RV (Cecasil B (Silicate de magnésie synthétique	2,5 2,5 2,5 2,4 2,4	Alumine 2 Alumine 3 Argile SA 1458 Alumine 1	87 30 21 20,3
Concentrats contaminés en ^{137}Cs	Bentonil AF Argisil A Bentonite AF	226 207 203	Argisil A Bentonil AF Bentonite AF	210 200 183
Concentrats contaminés en $^{106}\text{Ru-Rh}$	Argisil A Bentonite AF Bentonil C	357 305 264	Bentonite C	9,4
Concentrats contaminés en $^{144}\text{Ce-Pr}$	Cecasil B Argisil A Bentonil AF	2250 375 237	La décontamination a lieu au moment de la précipitation des hydroxydes	
Concentrats contaminés en $^{95}\text{Zr-Nb}$	Silicate de magnésie synthétique Bentonil C Bentonite AF Betsil RV	> 3670 3060 3060 2750	La décontamination a lieu au moment de la précipitation des hydroxydes	

3. Résultats des essais

Les essais réalisés avec les produits minéraux absorbants ont montré que les meilleurs facteurs de décontamination obtenus, quel que soit le radioélément expérimenté et le pH du milieu où il se trouve, ne correspondent pas à un type déterminé de produit. Par exemple, certaines bentonites calciques et magnésiennes ont donné des résultats intéressants alors que d'autres sont demeurées totalement inefficaces. Il ne semble donc pas que les décontaminations obtenues soient liées à une propriété générale des types d'absorbants utilisés.

Dans le cas des concentrats d'évaporation acides contaminés par une solution de produits de fission, les facteurs de décontamination sont faibles (F.D. maximum : 15,7) et obtenus avec cinq absorbants de type différent : diatomées, bentonites calciques et magnésiennes, silicate de calcium synthétique, sépiolite. Pour les concentrats acides contaminés séparément par des radioéléments définis : strontium 90, césium 137, ruthénium - rhodium 106, zirconium - niobium 95, cérium - praséodyme 144, les résultats sont très variables. Tous les produits essayés provoquent une décontamination plus ou moins importante des zirconium - niobium 95 et du césium 137. Toutefois les meilleurs F.D. obtenus pour les 95 Zr-Nb (> 3670) avec un silicate de magnésie synthétique sont plus élevés que pour le 137 Cs (226 avec une bentonite calcique magnésienne : Bentonil AF et 207 avec une sépiolite : Argisil A). Pour les concentrats contaminés en ruthénium-rhodium 106 ou en cérium - praséodyme 144, certains produits donnent de bons résultats mais beaucoup d'essais sont négatifs. Les meilleurs facteurs de décontamination sont de 2250 (silicate de calcium synthétique) pour les 144 Ce-Pr et de 357 (sépiolite : Argisil A) pour les 106 Ru-Rh. Des résultats pratiquement nuls ont été observés pour les concentrats d'évaporation acides contaminés en strontium 90 ; dans ce cas, les meilleurs facteurs de décontamination varient de 1,7 à 2,5 (F.D. = 2,5 sépiolite : Argisil A, diatomée : Betsil RV, silicate de calcium synthétique : Calflo T 38).

En ce qui concerne les concentrats d'évaporation contaminés par une solution de produits de fission et alcalinisés par de la lessive de soude jusque pH = 9, les facteurs de décontamination sont légèrement supérieurs à ceux obtenus en milieu acide (F.D. = 23,8 Bentonite calcique et magnésienne : Bentonil MT). Dans le cas des concentrats contaminés par les radioéléments suivants : ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{106}\text{Ru-Rh}$, $^{144}\text{Ce-Pr}$, $^{95}\text{Zr-Nb}$ et alcalinisés, les facteurs de décontamination sont très divers ; en particulier, la précipitation des hydroxydes, au moment de l'alcalinisation, entraîne la décontamination des $^{95}\text{Zr-Nb}$ et des $^{144}\text{Ce-Pr}$. Pour les concentrats contaminés par du ^{137}Cs , les résultats sont identiques à ceux observés en milieu acide, c'est-à-dire que tous les produits provoquent une décontamination plus ou moins importante et que les meilleurs facteurs de décontamination sont obtenus avec les mêmes produits : F.D. = 210 par une sépiolite : Argisil A, F.D. = 200 par une bentonite calcique magnésienne : bentonil AF. Les résultats observés dans le cas des concentrats contaminés par des $^{106}\text{Ru-Rh}$ sont négatifs pour la plupart des essais, le meilleur facteur de décontamination est faible : 9,4 ; il est obtenu à l'aide d'une bentonite calcique et magnésienne : Bentonite C. En ce qui concerne les concentrats contaminés en ^{90}Sr et alcalinisés, la décontamination, comme en milieu acide, est très faible. La plupart des produits sont sans action sauf cependant une alumine activée qui donne un résultat assez satisfaisant : F.D. = 87 et nettement supérieur aux autres produits essayés (F.D. < 30). Cette alumine semble spécifique pour le ^{90}Sr en milieu alcalin.

Tous ces résultats montrent qu'il n'existe pas de produit type spécifique pour la décontamination des concentrats d'évaporation contaminés par un radioélément donné, que ce soit

en milieu acide ou alcalin (pH = 9). D'autre part, l'influence du pH du milieu joue peu sauf dans le cas de la décontamination des $^{144}\text{Ce-Pr}$ et des $^{95}\text{Zr-Nb}$ au moment de la précipitation des hydroxydes de fer et de magnésium. Dans le cas d'une contamination par une solution de produits de fission, les meilleurs résultats sont voisins mais légèrement plus élevés en milieu alcalin ; dans le cas du ^{90}Sr , les facteurs de décontamination sont meilleurs en milieu alcalin ; dans le cas du ^{137}Cs les résultats sont identiques ; dans le cas des $^{106}\text{Ru-Rh}$, les facteurs de décontamination sont plus élevés en milieu acide. Enfin, s'il n'existe pas de produit type pour chaque cas de décontamination envisagé, on remarque que certains produits se sont montrés efficaces dans plusieurs cas, en milieu acide comme en milieu alcalin ; ce sont le Bentonil AF (bentonite calcique magnésienne) l'Argisil A (sépiolite), le Betsil R.V. (diatomée marine), le silicate de calcium synthétique. D'autre part, seul un produit semble spécifique : c'est l'alumine activée (surface spécifique $350 \text{ m}^2/\text{g}$) pour le ^{90}Sr en milieu alcalin mais il faut remarquer que les autres aluminés activés de surface spécifique différente ont donné des facteurs de décontamination plus faibles. Enfin, cette étude a montré que la décontamination obtenue par les produits minéraux n'est pas proportionnelle à leurs propriétés absorbantes.

DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION PAR ADSORPTION ET FIXATION SUR DES COPRECIPITES

CONDITIONS GENERALES DE L'ETUDE

Cette étude a porté sur deux formules reconstituées de concentrats d'évaporation telles qu'elles se rencontrent à Marcoule. Leurs compositions sont les suivantes :

Concentrats type n° 1 (N) :

Densité	1,163	
Acide nitrique	63	g/l
Nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	72	g/l
Nitrate de sodium NaNO_3	74	g/l
Nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	140	g/l
Nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	6,3	g/l

Ce mélange a été contaminé par du strontium 90, du césium 137 ou une solution de produits de fission dont la répartition en radioéléments était la suivante :

$^{144}\text{Ce-Pr}$	52,9 %
$^{106}\text{Ru-Rh}$	10,8 %
^{137}Cs	19,8 %
^{90}Sr	16,2 %
$^{95}\text{Zr-Nb}$	traces
^{125}Sb	traces

Concentrats type n° 2 (2,5 N)

Densité	1,26	
Acide nitrique	157,5	g/l
Nitrate de sodium NaNO_3	59	g/l
Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	195	g/l
Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	57	g/l
Nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	112	g/l
Nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3	g/l

Ce mélange a été contaminé par du strontium 90, du césium 137 ou une solution de produits de fission dont la répartition en radioéléments était la suivante :

$^{144}\text{Ce-Pr}$	77,5 %
$^{106}\text{Ru-Rh}$	5,5 %
^{137}Cs	10 %
^{90}Sr	7 %

Il avait été prévu que l'insolubilisation des radioéléments devait être pratiquée par la méthode des précipitations successives :

Chaque précipité étant séparé par centrifugation du surnageant, lui-même utilisé pour la précipitation suivante. Les sels insolubles ainsi obtenus devaient être réunis et mélangés avant d'être enrobés par du bitume. Mais ce mode opératoire présentait l'inconvénient de poser des problèmes de manipulations nombreuses, difficilement réalisables pour des concentrats d'évaporation hautement radioactifs. Aussi dans le but de limiter ces difficultés, nous avons effectué les précipitations les unes à la suite des autres, sans isoler chaque précipité.

Cette commodité a, par contre, limité les essais aux traitements qui ne présentaient pas d'incompatibilité entre eux ainsi par exemple les précipitations ont été effectuées dans une zone limitée de pH et les pH très acides ont été exclus.

Le choix des traitements étudiés a été défini en fonction de la possibilité d'insolubiliser les radioéléments les plus dangereux, et de période longue, tels que le strontium 90 et le césium 137. Pratiquement, les traitements se sont adressés surtout à ces deux radioéléments. Pour le strontium 90, les précipités suivants ont été expérimentés : carbonate de calcium, oxalate de calcium, phosphate de calcium, phosphate de strontium, oxydes de manganèse, sulfate de baryum. Pour le césium 137, les essais ont été limités aux seuls ferrocyanures métalliques de cuivre, zinc, nickel, cobalt, manganèse. Les précipitations ont été effectuées sur des concentrats d'évaporation reconstitués, contaminés par du strontium 90, et du césium 137 ou par un mélange de produits de fission et après neutralisation.

Il convient de souligner que les essais ont été réalisés avec des modes opératoires aussi rigoureusement identiques que possible. Toutes les précipitations ont été effectuées sur 10 ml de concentrats d'évaporation introduits dans un bécher de 50 ml contenant un petit barreau aimanté. Après l'addition de chacun des réactifs, l'agitation était assurée par un agitateur électromagnétique et le pH contrôlé au pH mètre. Les précipitations terminées, le mélange était transvasé dans un tube à centrifuger. Toutefois, l'influence possible du temps et des conditions d'agitation, de la température, de la rapidité d'introduction des réactifs a été envisagée et vérifiée. Il

n'a pas été trouvé dans les caractéristiques une explication aux discordances apparues parfois dans certains résultats. D'une façon générale, il n'a été tenu compte que des résultats reproductibles.

Les résultats ont été exprimés par un "facteur de décontamination" (FD) défini en déterminant pour chaque essai l'activité du surnageant recueilli par centrifugation.

$$FD = \frac{\text{Activité initiale d'un ml de concentrats}}{\text{Activité d'un ml de surnageant}}$$

Pour faciliter les comparaisons et éviter les perturbations inhérentes à une dilution, les volumes de réactifs introduits étaient aussi voisins que possible. En général, les réactifs étaient utilisés sous forme de solutions saturées et même sous leur forme cristalline, de façon à minimiser l'apport d'eau qu'il serait ensuite indispensable d'évaporer au cours de l'enrobage par le bitume.

DECONTAMINATION OBTENUE PAR LA PRECIPITATION DES HYDROXYDES

Les concentrats d'évaporation ont une acidité nitrique libre élevée et la neutralisation entraîne la précipitation des hydroxydes : $Fe(OH)_3$ précipite dès pH 2 - 3 et $Al(OH)_3$ à pH 5. La lessive de soude était utilisée pour cette opération et l'addition était poursuivie jusqu'à pH 9. A ce pH, la totalité des hydroxydes des concentrats n° 2 y compris l'hydroxyde de magnésium est précipité mais pour les concentrats n° 1, 25 % du magnésium reste encore en solution.

Certaines précipitations nécessitant un apport de calcium introduit à l'état de chaux, il a été tenté de remplacer la soude par de la chaux pour la neutralisation de l'acidité. Mais le facteur de décontamination obtenu par la précipitation des hydroxydes est moins satisfaisant ; d'autre part, le nitrate de calcium formé n'offre aucun avantage quant à l'insolubilité, sa solubilité étant supérieure à celle du nitrate de sodium. De ce fait, les essais n'ont pas été poursuivis dans cette direction. Par contre, le nitrate de baryum étant moins soluble que celui de sodium, il a été tenté de remplacer la lessive de soude par de la baryte.

La décontamination obtenue par la précipitation des hydroxydes a été déterminée pour le strontium 90, le césium 137 et un mélange de produits de fission sur les deux formules de concentrats d'évaporation.

Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 13.

TABLEAU 13

DECONTAMINATION PAR PRECIPITATION DES HYDROXYDES

	^{90}Sr		^{137}Cs		P.F.	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Concentrats d'évaporation						
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	0,31	0,65	1,6	4,7	5	3,9
Lessive de soude par litre de concentrats acides en ml	212,5	505	212,5	505	212,5	505
Facteur de décontamination	5	546	1,3	2,9	5,5	25

Dans le cas de concentrats d'évaporation riches en nitrate d'aluminium, la précipitation des hydroxydes entraîne une décontamination du strontium 90. Ceci s'explique par la propriété d'adsorption que possède l'alumine vis-à-vis de ce radio-élément.

DECONTAMINATION DU STRONTIUM 90

Les traitements expérimentés sont ceux habituellement utilisés. La plupart ont été appliqués sur des concentrats neutralisés et ajustés à pH 9, c'est-à-dire après la précipitation des hydroxydes. Seul, le traitement au sulfate de baryum a été effectué à pH 6.

1. Décontamination du strontium 90 par le carbonate de calcium

Les concentrats d'évaporation étudiés ne contiennent ni calcium, ni carbonates, il a donc été indispensable d'introduire des ions Ca^{++} et CO_3^{--} . Ainsi, la chaux a été employée en poudre ou sous forme de lait de chaux, et le carbonate de sodium à l'état cristallisé. La quantité stoechiométrique de réactifs nécessaires à la formation du carbonate de calcium, conduit à un poids de carbonate de sodium double de celui de la chaux : soit, pour un litre de concentrats acides, 30 g de chaux et 60 g de carbonate de sodium. L'addition de chaux a été faite à pH 9, le pH était ensuite de 11 au moment de l'introduction du carbonate de sodium. Le strontium précipite alors sous forme de carbonate de strontium, le calcium jouant le rôle d'entraîneur.

La décontamination obtenue par ce traitement a été vérifiée sur les deux formules de concentrats contaminés en strontium 90 ou en produits de fission. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 14.

TABLEAU 14

DECONTAMINATION DU ^{90}Sr PAR LE CARBONATE DE CALCIUM

	^{90}Sr		P.F.	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Concentrats d'évaporation				
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	1,5	2,65	5	3,8
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :				
- lessive de soude en ml	212,5	505	212,5	505
- chaux en g	30	30	30	30
- carbonate de sodium anhydre en g.	60	60	60	60
F. D.	1071	803	8,2	14

L'examen des chiffres obtenus montre que ce traitement permet d'obtenir comme on pouvait le prévoir un facteur de décontamination satisfaisant pour le strontium 90. Par contre,

dans le cas de concentrats contaminés par une solution de produits de fission, son efficacité est peu évidente. Des résultats similaires ont été obtenus avec les deux formules de concentrats étudiés.

2. Décontamination du strontium 90 par l'oxalate de calcium

Cette précipitation a été effectuée sur des concentrats d'évaporation après la précipitation des hydroxydes. Elle a nécessité l'emploi de deux réactifs : la chaux et l'oxalate de potassium qui ont été introduits à l'état pulvérulent. Pour tenir compte de la quantité stoechiométrique nécessaire à la formation de l'oxalate de calcium, le poids d'oxalate de potassium est 3 fois supérieur à celui de la chaux. La dose qui a été retenue est de 30 g de chaux pour 90 g d'oxalate de potassium par litre de concentrats acides. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 15.

TABLEAU 15

DECONTAMINATION DU ^{90}Sr PAR L'OXALATE DE CALCIUM

	^{90}Sr		P. F.	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Concentrats d'évaporation				
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	1,5	2,65	2,45	3,8
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :				
- lessive de soude en ml	212,5	505	212,5	505
- chaux en g	30	30	30	30
- oxalate de potassium en g	90	90	90	90
F. D.	2027	2038	9	18

Le facteur de décontamination du strontium lorsqu'il est seul est satisfaisant. Mais dans le cas du mélange de produits de fission, il est peu élevé bien que ce traitement convienne aussi à la décontamination du $^{144}\text{Ce-Pr}$ et des terres rares.

3. Décontamination du strontium 90 par le phosphate de calcium

Cette précipitation nécessitant l'introduction dans la solution d'ions PO_4^{---} et Ca^{++} , la chaux et le phosphate trisodique ont été retenus ; ils ont été utilisés à l'état pulvérulent. D'après la littérature, les conditions optimum de la précipitation du phosphate de calcium sont obtenues à un pH compris entre 11 et 11,5. Après la précipitation des hydroxydes effectuée par de la lessive de soude, l'introduction de chaux élève le pH à 11, valeur favorable à la précipitation du phosphate de calcium. Toutefois, un essai a été fait en ajustant le pH à 11,5 avant la précipitation.

Nous avons utilisé 50 g de chaux pour 50 g de phosphate trisodique par litre de concentrats acides. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 16.

TABLEAU 16

DECONTAMINATION DU ^{90}Sr PAR LE PHOSPHATE DE CALCIUM

	^{90}Sr				P. F.			
	N° 1		N° 2		N° 1		N° 2	
Concentrats d'évaporation								
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	1,5	1,5	2,65	2,65	2,45	3,3	3,8	5,4
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :								
- lessive de soude en ml	212,5	260	505	550	212,5	260	505	550
- chaux en g	50	50	50	50	50	50	50	50
- phosphate trisodique en g	50	50	50	50	50	50	50	50
F. D.	7,9	2112	1440	2208	7,9	7,2	21	11

Le facteur de décontamination obtenu sur la solution contaminée en strontium 90 est satisfaisant en prenant la précaution d'ajuster le pH à 11,5 surtout dans le cas de concentrats N, par contre il est faible dans le cas d'une contamination réalisée par une solution de produits de fission.

4. Décontamination du strontium 90 par le phosphate de strontium

Cette précipitation nécessitant des ions Sr^{++} et PO_4^{---} , le nitrate de strontium et le phosphate monosodique ont été choisis à cette intention. Selon P. COHEN et collaborateurs, les quantités d'ions PO_4^{---} et Sr^{++} à mettre en oeuvre pour obtenir de bons facteurs de décontamination sont respectivement de 100 p.p.m. pour le premier et 150 p.p.m. pour le second. Au cours de cette étude, le rapport $\frac{\text{Sr}^{++}}{\text{PO}_4^{---}} = 1,5$ a été respecté, toutefois des essais ont été effectués en faisant varier la dose de PO_4^{---} Sr^{++} de 10^2 à 10^4 p.p.m. Le pH favorable à cette précipitation étant de 10,8, il est donc indispensable après la précipitation des hydroxydes de l'ajuster à cette valeur au moyen de lessive de soude.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau 17.

L'importance du dosage des réactifs apparaît nettement, son augmentation fait chuter le facteur de décontamination intéressant obtenu vis-à-vis du strontium 90. Ces essais ont bien confirmé que le dosage de 100 p.p.m. était le meilleur, ceci correspond à 0,36 g de nitrate de strontium et 0,7 g de phosphate monosodique par litre de concentrats acides.

TABLEAU 17

INFLUENCE DE LA QUANTITE DES REACTIFS SUR LA DECONTAMINATION
DU STRONTIUM 90

	Concentrats d'évaporation n° 2			
	2,65	2,65	2,65	2,65
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	2,65	2,65	2,65	2,65
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :				
- lessive de soude en ml	530	530	530	530
- phosphate monosodique en g	0,7	7	70	30
- nitrate de strontium en g	0,36	3,6	36	60
F. D.	1710	456	53	4,3

Les essais de décontamination ont donc été effectués en utilisant ce dosage en réactifs. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 18.

TABLEAU 18

DECONTAMINATION DU ^{90}Sr PAR LE PHOSPHATE DE STRONTIUM

	^{90}Sr		P. F.	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Concentrats d'évaporation				
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	1,5	2,65	2,45	5,2
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :				
- lessive de soude en ml	250	530	250	530
- nitrate de strontium en g	0,36	0,36	0,36	0,36
- phosphate de sodium en g	0,70	0,70	0,70	0,70
F. D.	454	1710	9,4	11,3

Les résultats sont plus satisfaisants avec les concentrats contenant du nitrate d'aluminium.

5. Décontamination du strontium 90 par les oxydes de manganèse

Ce traitement consiste à adsorber le strontium sur des oxydes de manganèse. Le manganèse introduit sous forme de solution de sulfate de manganèse est oxydé par de l'eau oxygénée à 110 vol. L'adsorption du strontium se produisant à pH 12, l'addition de lessive de soude a été poursuivie jusqu'à l'obtention de cette valeur.

Des essais ont été effectués sur des concentrats d'évaporation type n° 1 et n° 2 contaminés d'une part en strontium 90 sur lesquels des essais ont été effectués en faisant varier les volumes de solution de sulfate de manganèse et, d'autre part, par une solution de produits de fission. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 19.

TABLEAU 19

DECONTAMINATION DU STRONTIUM 90 PAR LES OXYDES DE MANGANESE

Quantité de réactifs utilisés par litre de concentrats acides	Lessive de soude	Eau oxygénée	Solution de sulfate de Mn à 1 %	Facteur de décontamination
Concentrats d'évaporation n° 1 contaminés par du ^{90}Sr	pH 12	5 ml	30 ml	405
	"	"	60 ml	468
	"	"	120 ml	5550
Concentrats d'évaporation n° 2 contaminés par du ^{90}Sr	pH 12	5 ml	30 ml	1600
	"	"	60 ml	3750
	"	"	120 ml	5609
Concentrats d'évaporation n° 1 contaminés par une solution PF	pH 12	5 ml	60 ml	11,1
Concentrats d'évaporation n° 2 contaminés par une solution PF	pH 12	5 ml	60 ml	12,7

Des facteurs de décontamination particulièrement intéressants ont été obtenus avec les concentrats type n° 2 contaminés par du strontium 90. Les résultats sont faibles pour les concentrats contaminés par une solution de produits de fission.

6. Décontamination du strontium 90 par le sulfate de baryum

Le traitement nécessite la présence d'ions Ba^{++} dans la solution. La baryte a été utilisée dans ce but. Les ions OH^- servant à neutraliser les concentrats, elle a donc été introduite avant l'addition de lessive de soude, en la remplaçant partiellement ou en totalité. Les ions SO_4^{--} ont été apportés par du sulfate de sodium cristallisé. La précipitation du sulfate de baryum

s'effectuant dans un milieu très faiblement acide, l'addition de sulfate de sodium a été faite à pH 6. Les quantités de réactifs ont été déterminées en faisant varier les dosages en baryte et en lessive de soude pour obtenir ce pH. La quantité de sulfate de sodium a été déterminée expérimentalement. Il convient toutefois que les ions SO_4^{--} introduits soient suffisants pour entraîner une précipitation complète du baryum. Les résultats des essais effectués sur des concentrats d'évaporation n° 1 et n° 2 contaminés par du ^{90}Sr sont rassemblés dans le tableau 20.

TABLEAU 20

DECONTAMINATION DU STRONTIUM 90 PAR LE SULFATE DE BARYUM

Réactifs par litre de concentrats acides	Ba (OH) ₂ 8 H ₂ O	Lessive de soude	SO ₄ Na ₂ , 10H ₂ O	F. D.
Concentrats n° 1 contaminés en ⁹⁰ Sr	340 g	0	50 g	4
	340 g	0	100 g	10
	340 g	0	300 g	2700
Concentrats n° 2 contaminés en ⁹⁰ Sr	50 g	420 ml	50 g	10
	90 g	405 ml	90 g	158
	100 g	400 ml	100 g	319
	150 g	400 ml	150 g	1875
	200 g	350 ml	200 g	3000
	300 g	265 ml	300 g	3000
	700 g	0	700 g	8330
	730 g	0	730 g	10000
	730 g	0	660 g	11500

La meilleure décontamination du strontium 90 a été obtenue en remplaçant la totalité de la lessive de soude nécessaire à la neutralisation des concentrats par de la baryte.

Des essais complémentaires ont été effectués pour vérifier l'importance de l'ordre d'introduction des réactifs et en remplaçant le sulfate de sodium par l'acide sulfurique. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 21.

Il apparaît que l'ordre d'introduction des réactifs est important, en effet, en effectuant la précipitation dans le sens baryum - sulfate, le F.D. obtenu est de 319 alors qu'il est de 2730 dans le sens sulfate - baryum. Ceci se vérifie aussi dans le cas de l'utilisation de l'acide sulfurique. L'utilisation de l'acide sulfurique à la place de sulfate de sodium n'est pas favorable.

TABLEAU 21

DECONTAMINATION DU STRONTIUM 90 PAR LE SULFATE DE BARYUM

	Lessive de soude	$\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	F.D.
Concentrats d'évaporation n° 2	450 ml	50 g	50 g	300
	450 ml	100 g	100 g	2730
	Lessive de soude	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	SO_4H_2 300 g/l	F.D.
	460 ml	100 ml	100 g	70
	Lessive de soude	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	SO_4H_2 300 g/l	F.D.
	460 ml	100 g	100 ml	8

DECONTAMINATION DU CESIUM 137

Les essais de décontamination du césium 137 ont été limités à l'emploi du ferrocyanure de nickel, de cuivre, de zinc, de manganèse et de cobalt. Les ferrocyanures métalliques ci-dessus donnent avec le césium, un ferrocyanure double de césium et de nickel, de cuivre ou de zinc, de manganèse ou de cobalt, de formule $\text{Cs}_2 \text{Ni Fe}(\text{CN})_6 - \text{Cs}_2 \text{Cu Fe}(\text{CN})_6 - \text{Cs}_2 \text{Zn Fe}(\text{CN})_6 \dots$

Les précipitations ont été effectuées sur la solution neutralisée à pH 9. L'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est introduit sous forme de ferrocyanure de potassium, les ions métalliques à l'état de sulfate. Les réactifs ont été préparés en solution très concentrée pour réduire au minimum l'apport d'eau. Théoriquement pour 100 ml de solution de ferrocyanure de potassium à 30 %, 43 ml de solution de sulfate de nickel à 58 % devraient être suffisants pour obtenir une précipitation complète des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, or l'expérience prouve que la solution à décontaminer en contient un fort excès. Pour ne plus avoir d'ions en excédent, il est alors nécessaire de faire réagir 100 ml de solution de sulfate de nickel. Pratiquement, nous avons utilisé par litre de concentrats acides 100 ml de chaque solution.

La solution de ferrocyanure de potassium a été introduite en premier pour éviter la précipitation du nickel, du cuivre, du zinc, du manganèse ou du cobalt à l'état d'hydroxyde. Des essais comparatifs entre les traitements aux ferrocyanures de nickel, de cuivre, de zinc, de manganèse et de cobalt ont été effectués sur les concentrats d'évaporation n° 1 et n° 2 contaminés en césium 137.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 22.

Après confrontation de ces résultats, il apparaît que les ferrocyanures de nickel, de cobalt, de manganèse conduisent à des facteurs de décontamination du césium 137 très satisfaisants.

TABLEAU 22

CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 1

Activité spécifique : 3,5 mCi/l

Volume de réactifs utilisés par litre de concentrats acides F. D.	Solution de					
	Lessive de soude	K ₄ Fe (CN) ₆ à 30 %	Ni SO ₄ à 58 %	Cu SO ₄ à 50 %	Zn SO ₄ à 100 %	Mn SO ₄ à 50 %
	212 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml
			14500	29100	18	6034
						38500

CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 2

Activité spécifique : 4,7 mCi/l

Volume de réactifs utilisés par litre de concentrats acides F. D.	Solution de					
	Lessive de soude	K ₄ Fe (CN) ₆ à 30 %	Ni SO ₄ à 58 %	Cu SO ₄ à 50 %	Zn SO ₄ à 100 %	Mn SO ₄ à 50 %
	505 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml	100 ml
			11160	16000	51	13800
						13400

Le ferrocyanure de zinc est sensible au pH 9, ce qui explique le mauvais facteur de décontamination obtenu.

Des essais complémentaires ont été effectués pour définir les limites de pH convenant aux autres ferrocyanures métalliques essayés. Ils ont été faits sur des concentrats d'évaporation n° 2 contaminés en césium 137, neutralisés à pH 9 par de la lessive de soude, traités par la coprécipitation au ferrocyanure métallique. Le pH a été ensuite augmenté par addition de lessive de soude. Les valeurs de pH et les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 23.

TABLEAU 23

DECONTAMINATION DU CESIUM 137 PAR LES FERROCYNANURES DE NICKEL,
DE CUIVRE, DE MANGANESE OU DE COBALT EN FONCTION DU pH

	pH	F. D.
Ferrocyanure de nickel	12,2	1205
Ferrocyanure de manganèse	12	1,7
Ferrocyanure de cobalt	12,2	4,4
" "	11,7	1240
" "	10,6	16200
" "	9,7	21000
Ferrocyanure de cuivre	12	2

Les résultats de ces essais montrent que les ferrocyanures de cuivre, de cobalt et de manganèse sont sensibles aux valeurs de pH élevés. Le ferrocyanure de nickel est efficace dans une zone de pH plus large. Il a donc été retenu, de préférence, pour la suite de nos travaux. Des essais de décontamination ont été effectués avec le ferrocyanure de nickel sur les concentrats d'évaporation de formule n° 1 et n° 2 contaminés par une solution de produits de fission et neutralisés. Parallèlement, l'influence possible de ce traitement sur la décontamination du strontium 90 après la précipitation des hydroxydes a été vérifiée. Pour cela, des concentrats contaminés en strontium 90, neutralisés à pH 9 ont été soumis à ce traitement. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 24.

Le F. D. obtenu avec des concentrats type n° 2 contaminés par du ⁹⁰Sr fait apparaître que le ferrocyanure de nickel entraînerait une désorption de ce radio-élément adsorbé au cours de la précipitation des hydroxydes. En effet, cette précipitation avait conduit à un F.D. de 546. Le fait d'effectuer la précipitation du ferrocyanure de nickel ne permet plus d'obtenir qu'un F.D. de 5,8.

Enfin, une dernière série d'essais a été entreprise en remplaçant la précipitation du ferrocyanure de nickel réalisée au sein de la solution par l'introduction d'une suspension de ferrocyanure de nickel préalablement préparée. Celle-ci est obtenue à partir de 100 ml de solution de ferrocyanure de potassium à 30 % et de 43 ml de solution de sulfate de nickel à 58 %. Les

TABLEAU 24

DECONTAMINATION DU ^{137}Cs PAR LE FERROCYANURE DE NICKEL

	P. F.		^{90}Sr	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Concentrats d'évaporation				
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	5	4,3	1,5	2,65
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :				
- lessive de soude en ml	212,5	505	212,5	505
- solution de ferrocyanure de potassium à 30 % en ml	100	100	100	100
- solution de sulfate de nickel à 58 % en ml	100	100	100	100
F. D.	16	15,2	3,8	5,8

essais de décontamination ont été effectués sur les deux formules de concentrats d'évaporation contaminés par du césium 137, des P.F. ou du strontium 90. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 25.

TABLEAU 25

DECONTAMINATION DU ^{137}Cs PAR LE FERROCYANURE DE NICKEL (SUSPENSION)

	^{137}Cs		P. F.		^{90}Sr	
	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2	N° 1	N° 2
Concentrats d'évaporation						
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	1,8	0,47	2,45	4,3	1,5	2,65
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :						
- lessive de soude en ml	212,5	505	212,5	505	212,5	505
- suspension de ferrocyanure de nickel en ml	150	150	150	150	150	150
F. D.	3242	3360	20,4	37	5	8,8

La décontamination du césium 137 par ce mode opératoire a été aussi satisfaisante que celle obtenue en effectuant la précipitation du ferrocyanure de nickel au sein de la solution. Dans l'ensemble, les F.D. ont même été supérieurs et ce procédé présente l'avantage d'introduire une quantité moindre de réactif.

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION CONTAMINES PAR UNE SOLUTION DE PRODUITS DE FISSION

A la suite des résultats obtenus pour la décontamination du strontium 90 et du césium 137, il a été décidé de cumuler les trois traitements : précipitation des hydroxydes, décontamination du strontium 90 par l'un des traitements décrits précédemment et décontamination du césium 137 par le ferrocyanure de nickel.

Les précipitations suivantes ont été envisagées et effectuées sur les deux formules de concentrats d'évaporation contaminée par des produits de fission :

- Hydroxydes - ferrocyanure de nickel - carbonate de calcium
- Hydroxydes - ferrocyanure de nickel - oxalate de calcium
- Hydroxydes - ferrocyanure de nickel - phosphate de calcium
- Hydroxydes - ferrocyanure de nickel - phosphate de strontium
- Hydroxydes - ferrocyanure de nickel - oxydes de manganèse
- Hydroxydes - ferrocyanure de nickel - sulfate de baryum

1. Traitement cumulé : hydroxydes - ferrocyanure de nickel - carbonate de calcium

Les premiers essais effectués sur les concentrats d'évaporation n° 1 ont porté d'abord sur le remplacement de la lessive de soude par la chaux pour neutraliser l'acidité libre et précipiter les hydroxydes. La quantité de chaux nécessaire, déterminée expérimentalement, est de 55 g par litre de concentrats acides. Parallèlement, l'ordre d'introduction des réactifs assurant la précipitation du carbonate de calcium et du ferrocyanure de nickel a été interverti. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 26.

Les facteurs de décontamination obtenus font apparaître que l'emploi de la lessive de soude est préférable à la chaux pour la précipitation des hydroxydes et que le traitement au ferrocyanure de nickel doit être appliqué avant celui au carbonate de calcium.

D'autres essais effectués sur des concentrats n° 2 ont porté plus particulièrement sur la comparaison entre la décontamination obtenue par la précipitation du ferrocyanure de nickel au sein de la solution et l'utilisation d'une suspension préparée au préalable. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 27.

Des facteurs de décontamination assez voisins ont été obtenus avec l'un et l'autre procédé.

2. Traitement cumulé : hydroxydes - ferrocyanure de nickel - oxalate de calcium

L'efficacité de ce traitement a été vérifiée sur les deux formules de concentrats d'évaporation. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 28.

Le facteur de décontamination obtenu avec les deux formules de concentrats a été très satisfaisant.

TABLEAU 26

DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 1
PAR TRAITEMENT CUMULE - HYDROXYDES - FERROCYANURE
DE NICKEL - CARBONATE DE CALCIUM

Activité spécifique des concentrats en mCi/l Réactifs utilisés par litre de concentrats acides	Concentrats d'évaporation n° 1					
	5	5	5	5	5	5
- lessive de soude en ml	212,5	212,5	0	0	212,5	212,5
- chaux en g	30	30	55	85	0	0
- carbonate de sodium en g	60	60	60	60	0	0
- solution de ferrocyanure de potassium à 30 % en ml	50	100	100	100	50	100
- solution de sulfate de nickel à 58 % en ml	50	100	100	100	50	100
- chaux en g	0	0	0	0	30	30
- carbonate de sodium en g	0	0	0	0	60	60
F. D.	11,6	179	12,6	10	15	339

TABLEAU 27

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 2
PAR TRAITEMENT CUMULE - HYDROXYDES - FERROCYANURE
DE NICKEL - CARBONATE DE CALCIUM

Activité spécifique des concentrats en mCi/l Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :	3,8	4,4	4,4
- lessive de soude en ml	505	505	505
- solution de ferrocyanure de potassium à 30 % en ml	100	0	0
- solution de sulfate de nickel à 58 % en ml	100	0	0
- ferrocyanure de nickel (suspension) en ml	100	150	250
- chaux en g	30	30	30
- carbonate de sodium en g	60	60	60
F. D.	440	293	440

TABLEAU 28

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION PAR
TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES - FERROCYANURE DE
NICKEL - OXALATE DE CALCIUM

Concentrats d'évaporation	N° 1	N° 2
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	2,45	5,2
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :		
- lessive de soude en ml	212,5	505
- solution de ferrocyanure de potassium à 30 % en ml	100	100
- solution de sulfate de nickel à 58 % en ml	100	100
- chaux en g	30	30
- oxalate de potassium en g	90	90
F. D.	1257	1053

3. Traitement cumulé : hydroxydes - ferrocyanure de nickel - phosphate de calcium

Pour ce traitement cumulé, la nécessité d'effectuer la précipitation du phosphate de calcium à pH 11,5 crée une difficulté vis-à-vis de celle du ferrocyanure de nickel. Des essais ont donc été effectués soit en ajustant le pH à 11,5 au moyen de lessive de soude avant ou après la précipitation du ferrocyanure de nickel, soit sans l'ajuster.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 29.

Le fait d'élever le pH par de la lessive de soude est vraisemblablement néfaste à la décontamination par le ferrocyanure de nickel. Le meilleur facteur de décontamination a été obtenu dans les conditions habituelles de traitement pour les concentrats 2,5 N. Par contre, pour les concentrats N, il est indispensable d'ajuster le pH à 11,5 pour obtenir un facteur de décontamination valable.

4. Traitement cumulé : hydroxydes - ferrocyanure de nickel - phosphate de strontium

Un pH de 10,8 est indispensable à la décontamination optimum par le phosphate de strontium. Les essais ont donc été effectués sur des concentrats d'évaporation n° 2 en ajustant le pH à cette valeur au moyen de lessive de soude avant ou après le traitement par le ferrocyanure de nickel. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 30.

Le traitement au ferrocyanure de nickel a abaissé le pH à 8,8 et a entraîné une chute importante du facteur de décontamination. Il convient donc d'ajuster le pH à 10,8 après la précipitation du ferrocyanure de nickel. Parallèlement, des essais complémentaires ont permis de fixer le volume de suspension de ferrocyanure de nickel qu'il convient d'utiliser. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 31.

TABLEAU 29

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION PAR
TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES - FERROCYANURE DE
NICKEL - PHOSPHATE DE CALCIUM

Concentrats d'évaporation	N° 1		N° 2			
Activité spécifique des concentrats en mCi/l	3,3	2,45	5,3	5,3	5,3	5,3
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :						
- lessive de soude en ml	212,5	212,5	500	505	510	530
- pH	9	9	8,3	8,9	10	11,1
- solution de ferrocyanure de potassium à 30 % en ml	100	100	100	100	100	100
- solution de sulfate de nickel à 58 % en ml	100	100	100	100	100	100
- pH ajusté à	11,5	-	11,5	-	-	-
- chaux en g	50	50	50	50	50	50
- phosphate trisodique en g	50	50	50	50	50	50
F. D.	336	16,3	136	1310	850	354

TABLEAU 30

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 2 PAR
TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES - FERROCYANURE DE NICKEL -
PHOSPHATE DE STRONTIUM - INFLUENCE DU pH

Activité spécifique des concentrats en mCi/l	5,3	5,3
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :		
- lessive de soude en ml	530	505
- pH	10,8	8,9
- solution de ferrocyanure de potassium à 30 % en ml	100	100
- solution de sulfate de nickel à 58 % en ml	100	100
- lessive de soude en ml	0	35
- pH	8,8	10,8
- nitrate de strontium en g	0,36	0,36
- phosphate monosodique en g	0,7	0,7
F. D.	33,5	854

TABLEAU 31

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 2
PAR LE TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES
FERROCYANURE DE NICKEL - PHOSPHATE DE STRONTIUM

Activité spécifique des concentrats en mCi/l	4,4	4,4	4,4	4,4
Réactifs utilisés par litre de concentrats acides :				
- lessive de soude en ml	505	505	505	505
- suspension de ferrocyanure de nickel en ml	100	150	200	250
- lessive de soude pour pH 10,8 en ml	35	35	35	35
- nitrate de strontium en g	0,36	0,36	0,36	0,36
- phosphate monosodique en g	0,7	0,7	0,7	0,7
F. D.	564	648	640	604

Le volume de 150 ml de suspension de ferrocyanure de nickel par litre de concentrats acides a été retenu comme le meilleur.

5. Traitement cumulé : hydroxydes - ferrocyanure de nickel - oxydes de manganèse

La décontamination du strontium 90 par les oxydes de manganèse exige un pH 12. Cette valeur a été obtenue par addition de lessive de soude après la précipitation du ferrocyanure de nickel. Les essais ont été effectués sur des concentrats d'évaporation n° 2 contaminés par une solution de produits de fission. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 32.

6. Traitement cumulé : hydroxydes - ferrocyanure de nickel - sulfate de baryum

La décontamination obtenue en associant ces traitements a été évaluée sur des concentrats d'évaporation n° 2 contaminés par une solution de produits de fission. La précipitation du sulfate de baryum a été réalisée en introduisant des quantités de baryte croissante jusqu'à remplacer la lessive de soude pour obtenir la neutralisation des concentrats. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau n° 33.

Le meilleur résultat a été obtenu en remplaçant la totalité de la soude par de la baryte. L'inconvénient de ce procédé est d'entraîner l'utilisation de grandes quantités de réactifs.

D'après ces résultats, il apparaît que les F.D. obtenus par ce traitement sont les plus satisfaisants. Cela est dû vraisemblablement à ce que la décontamination du césium 137 par le ferrocyanure de nickel est effectuée dans les conditions de pH les plus favorables.

Des essais complémentaires ont été effectués en remplaçant le sulfate de sodium par de l'acide sulfurique et en introduisant les ions SO_4^{--} avant le baryum. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 34.

TABLEAU 32

DECONTAMINATION DE CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 2
PAR TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES - FERROCYANURE
DE NICKEL - OXYDES DE MANGANESE

Activité spécifique des concentrats en mCi/l	5,4
Lessive de soude (pH 9)	505 ml
Solution de ferrocyanure de potassium à 30 %	100 ml
Solution de sulfate de nickel à 58 %	100 ml
Lessive de soude pour	pH 12
Eau oxygénée 110 vol.	5 ml
Solution de sulfate de manganèse à 1 %	120 ml
F. D.	1393

TABLEAU 33

DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 1 ET
N° 2 PAR LE TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES - FERROCYANURE
DE NICKEL - SULFATE DE BARYUM

	Ba (OH) ₂ , 8H ₂ O	Lessive de soude	Fe (CN) ₆ K ₄	SO ₄ Ni	SO ₄ Na ₂ 10H ₂ O	F. D.
Concentrats n° 1	250 g	0	100 ml	100 ml	250 g	2 650
Concentrats n° 2	30 g	400 ml	100 ml	100 ml	30 g	49
	100 g	400 ml	100 ml	100 ml	100 g	3 176
	200 g	340 ml	100 ml	100 ml	200 g	7 290
	200 g	340 ml	50 ml	30 ml	200 g	5 750
	300 g	260 ml	100 ml	100 ml	300 g	6 100
	400 g	190 ml	100 ml	100 ml	400 g	7 500
	730 g	0	100 ml	100 ml	600 g	9 000
	730 g	0	100 ml	100 ml	500 g	513
	730 g	0	100 ml	100 ml	350 g	112

TABLEAU 34

DECONTAMINATION DES CONCENTRATS D'EVAPORATION N° 2
PAR LE TRAITEMENT CUMULE : HYDROXYDES -
FERROCYANURE DE NICKEL - SULFATE DE BARYUM

Réactifs par litre de concentrats acides	Lessive de soude	Fe (CN) ₆ K ₄	SO ₄ Ni	SO ₄ Na ₂ 10H ₂ O	Ba (OH) ₂ 8H ₂ O	F. D.
Concentrats d'évaporation n° 2 contaminés par une solution de P. F.	430 ml	100 ml	100 ml	30 g	30 g	1 285
	450 ml	100 ml	100 ml	30 g	30 g	1 588
	450 ml	50 ml	30 ml	100 g	100 g	2 800
	Lessive de soude	Fe (CN) ₆ K ₄	SO ₄ Ni	SO ₄ H ₂	Ba (OH) ₂ 8H ₂ O	
	460 ml	100 ml	100 ml	30 g	100 g	1 800

Dans le cas de concentrats contaminés par une solution de produits de fission, l'importance de l'ordre d'introduction des réactifs n'est pas évidente contrairement à ce qui a été remarqué pour la décontamination du strontium 90.

TABLEAU 35

TABLEAU RECAPITULATIF DE LA DECONTAMINATION OBTENUE
POUR LE STRONTIUM 90 PAR LES DIFFERENTS TRAITEMENTS
APRES NEUTRALISATION DES CONCENTRATS

	Facteur de décontamination	
	Concentrats n° 1	Concentrats n° 2
Alumine n° 2	87	-
Hydroxydes	5	546
Carbonate de calcium	1071	803
Oxalate de calcium	2027	2038
Phosphate de calcium	2112	2208
Phosphate de strontium	454	1710
Oxydes de manganèse	5550	5609
Sulfate de baryum	2700	11500

TABLEAU 36

TABLEAU RECAPITULATIF DE LA DECONTAMINATION OBTENUE
POUR LE CESIUM 137 PAR LES DIFFERENTS TRAITEMENTS
APRES NEUTRALISATION DES CONCENTRATS

	Facteur de décontamination	
	Concentrats n° 1	Concentrats n° 2
Bentonil A F	226	
Argisil A	207	
Ferrocyanure de nickel	14 500	11 160
" de cuivre	29 100	16 000
" de zinc	18	51
" de manganèse	6 034	13 800
" de cobalt	38 500	13 400

TABLEAU 37

TABLEAU RECAPITULATIF DE LA DECONTAMINATION TOTALE
OBTENUE PAR LES DIFFERENTS TRAITEMENTS ASSOCIES A
LA PRECIPITATION DES HYDROXYDES
ET DU FERROCYANURE DE NICKEL

	Facteur de décontamination	
	Concentrats n° 1	Concentrats n° 2
Carbonate de calcium	339	440
Oxalate de calcium	1 252	1 053
Phosphate de calcium	336	1 310
Phosphate de strontium	194	648
Oxydes de manganèse	1 435	1 393
Sulfate de baryum	2 650	9 000

CONCLUSIONS

Les études de décontamination des concentrats d'évaporation réalisées parallèlement par adsorption sur des produits minéraux ou par coprécipitation permettent de tirer certaines conclusions.

La première étude concernant l'adsorption des produits de fission sur un certain nombre limité de produits minéraux a été une étude d'orientation et de comparaison. Nous avons recherché si la valeur du facteur de décontamination, aussi bien global que limité à un radioélément donné, était liée au type d'argile, de silicate synthétique ou à l'origine des diatomées. Cette recherche restreinte n'a pas permis d'établir de rapports précis à ce sujet.

Cependant, nous avons remarqué que dans le lot des produits essayés avec les concentrats d'évaporation, certains absorbants ont un facteur de décontamination plus élevé que d'autres, et notamment pour un radio-élément donné, ils présentent donc un pouvoir de décontamination spécifique pour ce radio-élément. Ainsi par exemple, certaines bentonites calciques et magnésiennes donnent les meilleurs résultats pour l'adsorption d'un mélange de produits de fission dans le cas des concentrats d'évaporation neutralisés (FD global de l'ordre de 20). De même, une alumine basique d'une surface spécifique de $350 \text{ m}^2/\text{g}$ présente le facteur de décontamination le plus élevé (87) pour le strontium 90 incorporé dans des concentrats d'évaporation neutralisés.

D'une façon générale, mis à part le cas du strontium 90, ce sont les bentonites qui adsorbent le mieux les produits de fission : 137 Cs, 106 Ru-Rh, 95 Zr-Nb, 144 Ce-Pr, dans les concentrats d'évaporation étudiés et ceci tant en milieu alcalin qu'en milieu acide.

Les diatomées d'origine marine et les silicates synthétiques de calcium et de magnésium donnent de bons résultats de décontamination avec des concentrats d'évaporation acides, mais sont inefficaces en milieu alcalin.

Le facteur de décontamination des couples 95 Zr-Nb et 144 Ce-Pr est faussé en milieu alcalin, par l'interférence des coprécipités d'hydroxydes métalliques formés "in situ" et très efficaces par eux-mêmes pour ces radio-éléments. L'influence de la surface spécifique sur un même type de produit absorbant n'a pas été systématiquement étudiée. Si pour les aluminés testés, elle permet d'expliquer les différences notables de facteurs de décontamination, par contre pour les silicates de calcium synthétiques (CALFLO) les résultats ne correspondent pas aux variations de surface spécifique.

La deuxième étude concernant l'adsorption des produits de fission sur les coprécipités minéraux habituellement utilisés dans le traitement des effluents est une étude comparative. Elle a été réalisée à partir de deux types de concentrats d'évaporation de composition chimique

différente. La présence d'aluminium dans le second type de concentrats et son acidité libre beaucoup plus élevée ont fait varier les facteurs de décontamination d'un type à l'autre. Cependant, les différents traitements de coprécipitation chimique étudiés ont permis de confirmer la valeur d'une décontamination par tel type de traitement spécifique d'un radio-élément donné. Pour des concentrats d'évaporation contaminés par des produits de fission, le strontium 90 et le césium 137 sont les deux principaux radioéléments à prendre en considération dans le cas d'un conditionnement ultérieur et d'un stockage à long terme.

L'étude a montré que dans le cas du strontium 90 la présence d'aluminium dans les concentrats améliorerait le facteur de décontamination à cause de la formation de floes d'alumine au moment de la neutralisation de la solution à pH = 9. Les meilleurs traitements de décontamination du strontium 90 ont été obtenus par précipitation du sulfate de baryum (F.D. = 2700 pour les concentrats n° 1 et 11.500 pour les n° 2).

Dans le cas du césium 137, le traitement de décontamination par précipitation de ferrocyanure de nickel a été préféré aux autres ferrocyanures métalliques en raison de la plus grande reproductibilité des résultats et de son utilisation dans une plus large zone de pH.

L'influence du pH, du dosage des réactifs et du mode de précipitation de ces réactifs a été mise en lumière dans les conditions particulières de l'étude.

Le meilleur résultat a été obtenu en associant les traitements suivants : hydroxydes-ferrocyanure de nickel - sulfate de baryum. Cependant, il est difficile de préconiser un type de traitement donné pour des solutions salines de concentrats d'évaporation, de minéralisation très variable, sans faire d'essais préalables.

BIBLIOGRAPHIE

TECHNIQUES DE L'INGENIEUR

Généralités A 2190

Constantes physico-chimiques K 160

E. GLUECKAUF

Atomic Energy waste - Its nature, use and disposal -

London : Butter Worths 1961

P. COHEN - R. AMAVIS - J. VACCAREZZA

Epuration de solutions résiduelles moyennement actives de produits de fission par coprécipitation.

Note C.E.A. n° 350 - 1961.

N. FERNANDEZ

La Section de Traitement des Effluents. Ses problèmes, son fonctionnement, ses résultats.

Energie Nucléaire 1963 - 5 (4) - 282.

Manuscrit reçu le 24 avril 1968

LISTE DES FOURNISSEURS

COMPAGNIE DES SILICES DE BAUDRES

Kieselguhr KO 18

JOHNS - MANVILLE DE FRANCE

Celite 379

Celite standard SSC

Celite PF

Hyflosupercel

Celkate T/21

Calflo E

Calflo T/38

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY - SAINT GOBAIN (Usine de SALINDRES - GARD)

Alumine 1

Alumine 2

Alumine 3

SOCIETE CARBONISATION ET CHARBONS ACTIFS

Argile SA 1458

Clarsol FGN

Clarsol FB 2

Clarsil PCS

Cecacite

Clarcel CB

Clarcel DIF

Clarcel DIF/B

Cecagel

Cécasil B

Cécasil G

SOCIETE DALPA

Finargile LAG

SOCIETE FRANCAISE DES GLYCERINES

Bentonil AF
Bentonil C
Bentonil CF 1
Bentonil MT
Montmorillonite
Actisil
Argisil A
Argisil MT 3
Argisil S 1
Argisil S 3
Argisil S 6

SOCIETE RYLOR

Bentonite AF
Bentonite C
Argile Marnia
Argile grecque
Silice Murat
Silicate de magnésie synthétique

SOCIETE DES SILICES FOSSILES DE FRANCE

Microsil 3
Microsil 42
Microsil C
Microsil super
Silice naturelle KO 100
Silice naturelle KO 143 AT
Betsil ruban vert

FIN