

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**ETUDE DE LA RETENTION DES PRODUITS DE FISSION
PAR QUELQUES MINERAUX USUELS**
(APPLICATION AUX TRAITEMENTS D'EFFLUENTS DE
MOYENNE ACTIVITE SPECIFIQUE)

par

Mme J.M. AUCHAPT

Rapport CEA N° 2114

CENTRE DE PRODUCTION
DE PLUTONIUM DE MARCOULE

CEA 2114 - AUCHAPT J. M.

ETUDE DE LA RETENTION DES PRODUITS DE FISSION PAR QUELQUES MINERAUX USUELS. Application aux traitements d'effluents de moyenne activité spécifique . (1962).

Sommaire. - Les conditions de fixation du strontium sur la calcite (objet du rapport de Genève P/395-USA-1958) sont approfondies et l'étude est étendue aux cinq produits de fission présents dans les effluents et à 17 roches et minerais courants.

Bien qu'en définitive cette fixation se révèle inutilisable comme procédé de traitement d'effluents S. T. E. (Station de Traitement des Effluents, Marcoule), l'étude montre que tous les cristaux considérés se contaminent fortement par simple contact avec les effluents.

CEA 2114 - AUCHAPT J. M.

STUDY OF THE RETENTION OF FISSION PRODUCTS BY A FEW COMMON MINERALS. Application to the treatment of medium activity effluents. (1962).

Summary. - The conditions in which strontium is fixed on calcite (the object of the Geneva report P/395-USA - 1958) are more closely studied and the work is extended to five fission products present in the effluents, and to 17 common rocks and minerals.

Although as it turns out this fixation is not suitable as a method of treating the S. T. E. effluents (i. e. those from the Effluent Treatment plant at Marcoule), the study shows that all the crystals considered are strongly contaminated by simple contact with the effluents.

CENTRE de MARCOULE
Service d'Extraction du Plutonium

ETUDE DE LA RETENTION DES PRODUITS DE FISSION
PAR QUELQUES MINERAUX USUELS

(Application aux traitements d'effluents de moyenne
activité spécifique)

par

Mme J. M. AUCHAPT

TABLE des MATIERES

	Pages
1° - ETUDE SUR ETALONS ET SOLUTIONS SYNTHETIQUES	1
a) <u>Rétention du Sr par la calcite en présence de phosphate</u>	1
I. Introduction	1
II Conditions opératoires	2
A - Influence du pH	2
B - Influence de la concentration en phosphate et en entraineur	3
C - Influence de la granulométrie de la calcite	4
D - Influence du temps de contact	5
E - Influence de la concentration en calcite	6
III Etude de la saturation dans les conditions optima	7
IV Conclusions	8
b) <u>Extension aux autres PF</u>	9
c) <u>Extension aux autres minéraux</u>	11
I Généralités	11
II Etalons purs et solutions synthétiques d'effluents	11
III Conclusions	20
2° - APPLICATIONS AUX TRAITEMENTS D'EFFLUENTS	21
a) Comparaison avec les autres traitements	21
b) Etude de la saturation	22
3° - CONCLUSIONS GENERALES	23

S O M M A I R E

La diminution du volume des boues obtenues dans le traitement des effluents et l'augmentation de la rétention du ruthénium sont deux objectifs importants à atteindre. C'est dans ce but qu'a été étudié le comportement des minéraux cristallisés en présence de solutions actives, l'une des conséquences possibles étant l'application aux traitements d'effluents.

Les produits de fission à longue vie (strontium - cesium - cerium - zirconium - ruthénium) en solutions à 10^{-2} μ curies/cc, chargées de nitrate de sodium, de soude, ou de carbonate de sodium (milieux des effluents), ont été mis en contact avec les minéraux suivants :

malachite, sidérose, cérusite, apatite, calcite et aragonite, dolomie, withérite, chalcosine, chalcoppyrite, blende, galène, lépidolite, serpentine, feldspath, barytine et bauxite.

Tous ces cristaux ont retenu 0 à 99,95 % d'activité selon l'élément, le cristal et le milieu, de telle façon que pour un minéral quelconque, dans un milieu quelconque (non complexant) il y a toujours au moins l'un des cinq produits de fission qui est retenu dans la proportion de 90 %, pourvu que la surface offerte par les cristaux soit suffisante, car la granulométrie est déterminante.

Toutefois ce phénomène, utile à connaître pour les rejets dans le sol, ne s'est pas révélé utilisable pour le traitement des effluents en raison de la saturation trop rapide des cristaux qui fourniraient un trop grand volume de boue active. Cela est regrettable car les facteurs de rétention du ruthénium étaient plus élevés que ceux obtenus à l'habitude sur des étalons ou des solutions réelles.

**ETUDE DE LA RETENTION DES PRODUITS DE FISSION
PAR QUELQUES MINERAUX USUELS
(APPLICATION AUX TRAITEMENTS D'EFFLUENTS DE
MOYENNE ACTIVITE SPECIFIQUE)**

1° - ETUDE SUR ETALONS ET SOLUTIONS SYNTHETIQUES -

a) Rétention du strontium par la calcite

I Introduction

Le point de départ de ce travail est la conférence de GENEVE P/395 USA (1958) :

"Elimination du Strontium des effluents par la calcite en présence de phosphate", (L.L. Ames Jr., J.R. McHenry et J.F. Honstead).

Il avait été remarqué que la rétention de ^{90}Sr par certains sols (Hanford) était accrue en présence de phosphate. L'étude en question a vérifié qu'il y avait transformation de la calcite en apatite par un processus de remplacement des ions CO_3 par les ions PO_4 dans le réseau cristallin. La rétention du strontium se fait par insertion dans le réseau à la faveur de ce réarrangement, l'apatite formée étant très avide de strontium.

Le but de l'étude effectuée ici est de déterminer si ce procédé de décontamination pourrait être applicable aux effluents S.T.E. (Station de Traitement des Effluents Marcoule). Quelle que soit la façon dont il serait réalisé, il devrait donner, pour être compétitif vis à vis des autres procédés, une aussi bonne décontamination pour un volume de boue inférieur

ou une décontamination supérieure pour un égal volume de boue.

II Conditions opératoires

Toutes les solutions utilisées ont une activité d'environ 10^{-2} μ curies/cc.

Les conditions types des essais relatés dans le rapport sont :

- pH 11 à 12
- 0,05 M en $\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ soit 4.800 ppm PO_4 ----
- 1 g de calcite / 100 cc de solution
- granulométrie de la calcite 0,01 à 0,07 mm
- 1 heure de contact
- 1 mg/litre d'entraîneur inactif de Sr.

Toutes ces conditions ont donc été étudiées en détail. Le mode opératoire consiste à agiter avec de la calcite les solutions d'étalons en milieu NO_3Na M/10 et de réactifs, puis à filtrer et à compter. Les résultats sont exprimés en strontium seul.

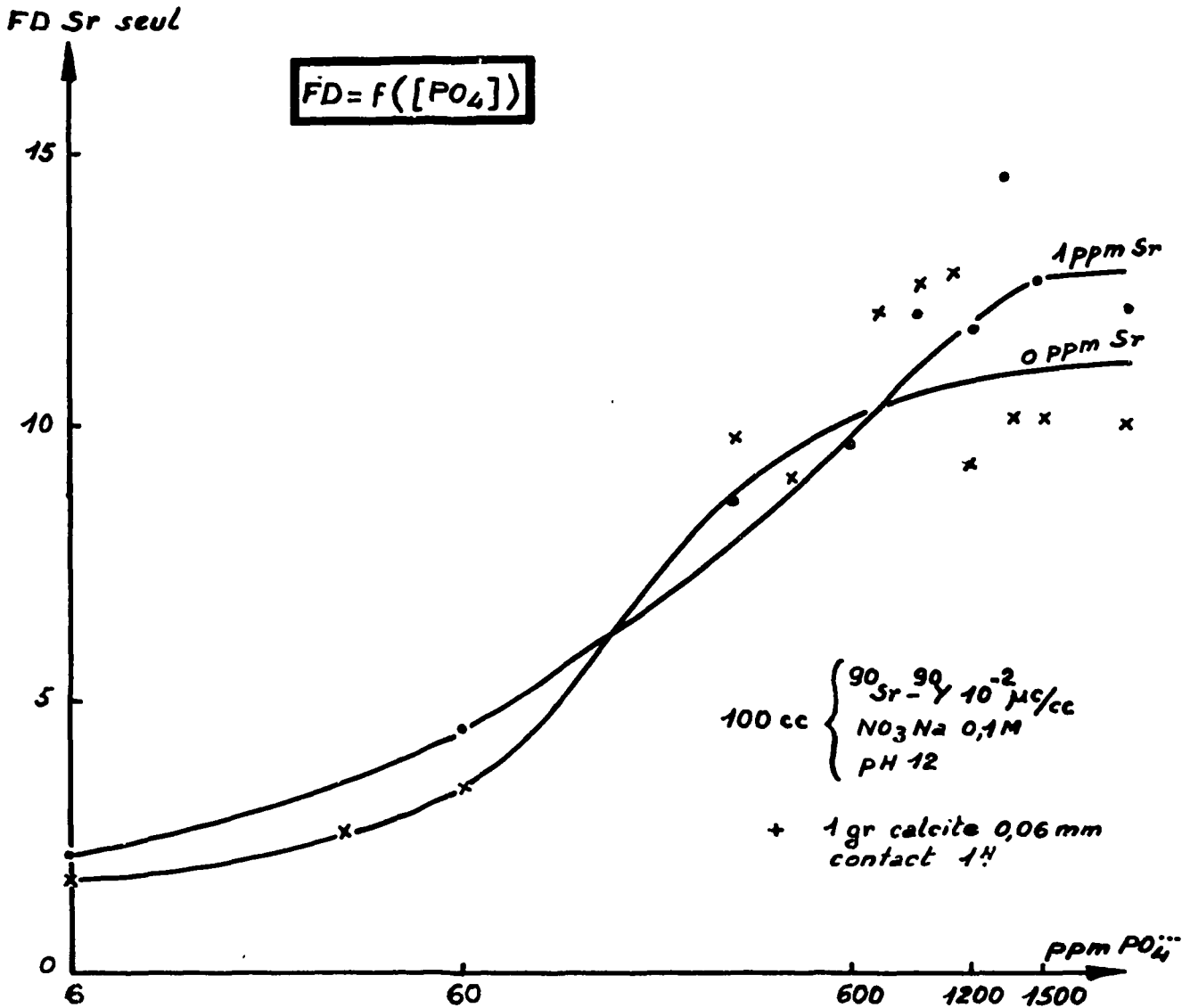
A - Influence du pH

$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ 10^{-2} $\mu\text{c}/\text{cc}$ 1 mg/l Sr
 NO_3Na M/10 300 ppm PO_4
 5 g calcite/100 cc
 contact : 2 heures

	* FD ^{90}Sr seul
pH 11	65
pH 11 + 0,5cc NaOH 6N	260
pH 11 + 1 cc NaOH 6N	260
pH 11 + 2 cc NaOH 6N	260

Conclusion : Un léger excès de soude est nécessaire après pH 11.

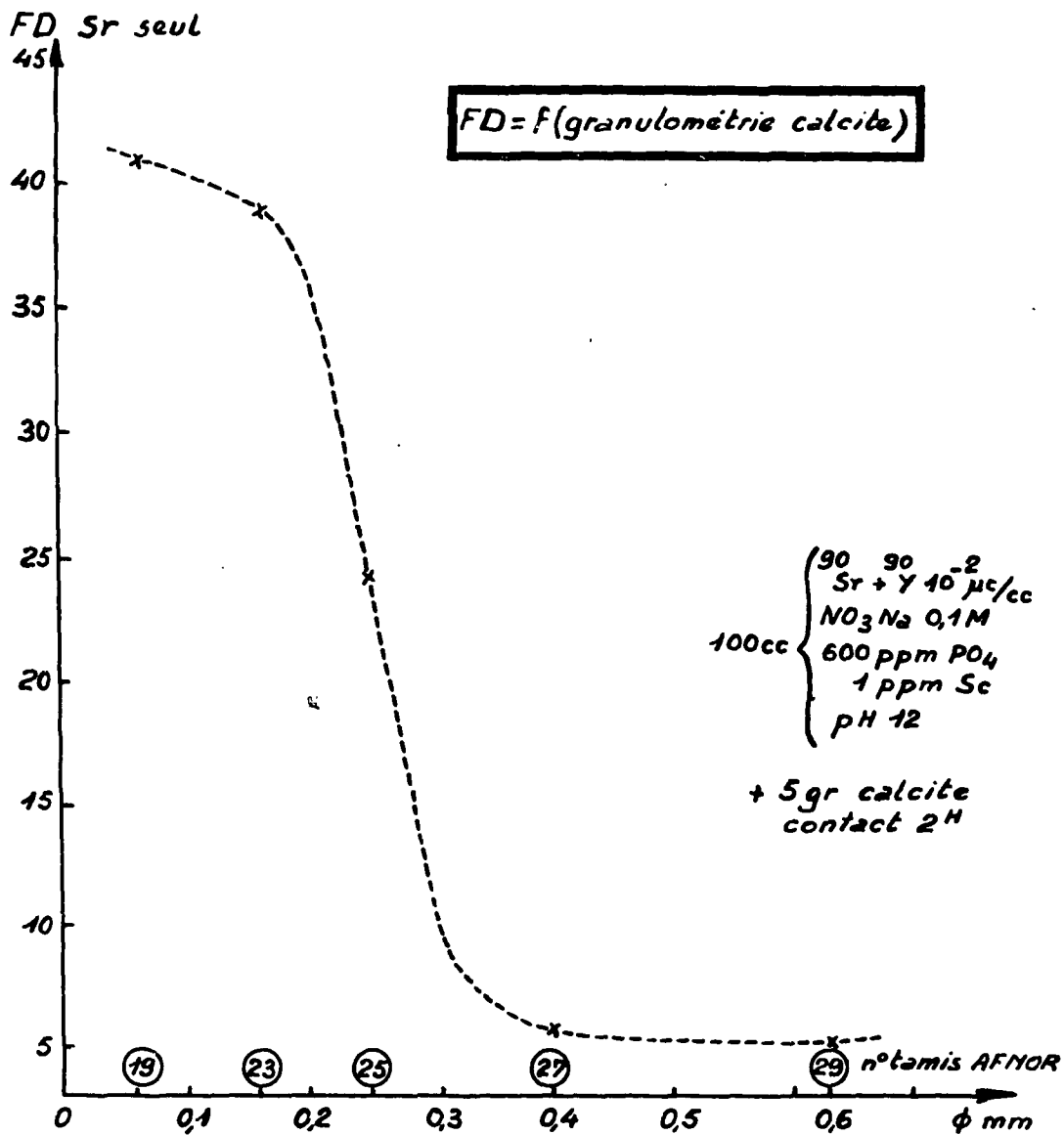
* FD = Facteur de décontamination.



B - Influence de la concentration en PO_4 et en Sr inactif

Conclusion : Il faut au moins 300 ppm de PO_4 - (dépasser 1000 ne serait pas rentable).

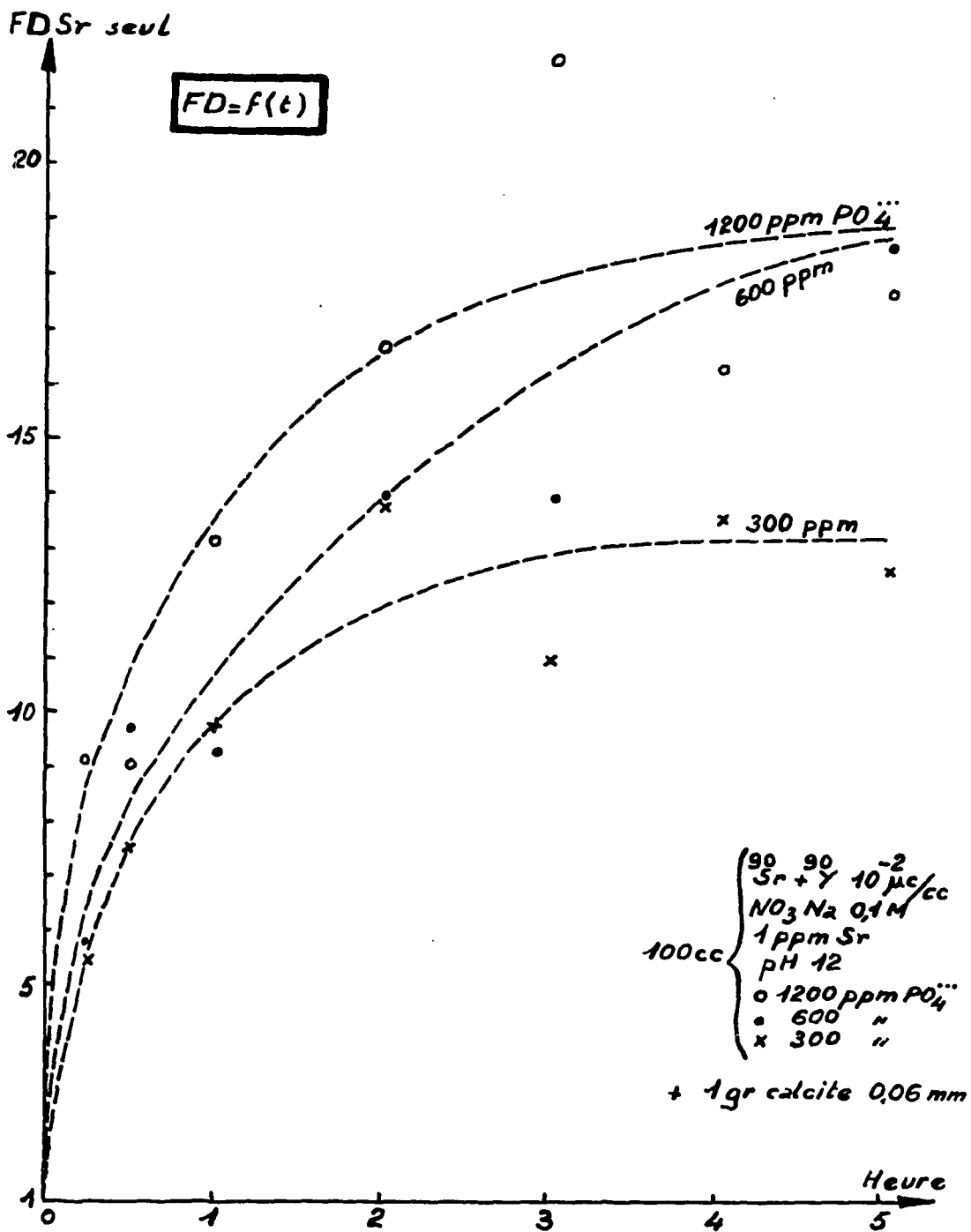
La présence de Sr inactif comme entraîneur n'est pas indispensable.



3 - Influence de la granulométrie de la calcite

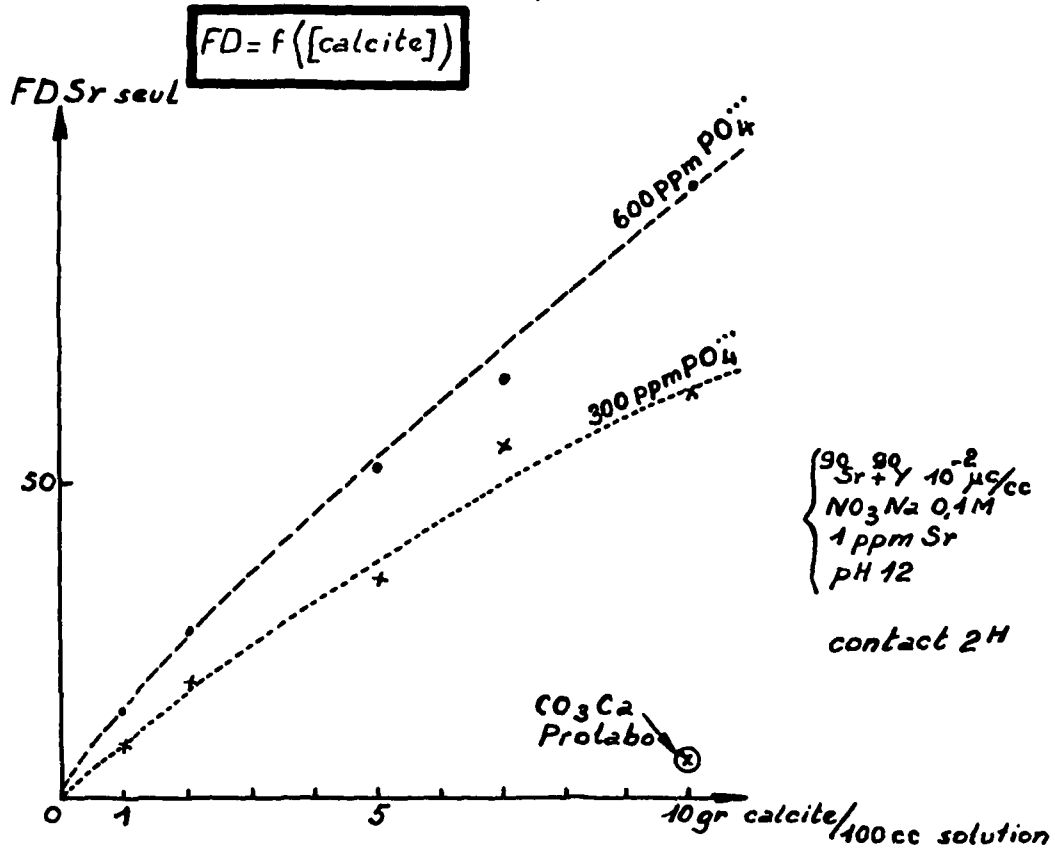
Conclusion : Il faut une granulométrie au plus égale à 0,15 mm sinon la chute de FD est brutale.

Ceci est important : cette condition élimine l'utilisation des colonnes de type conventionnel.



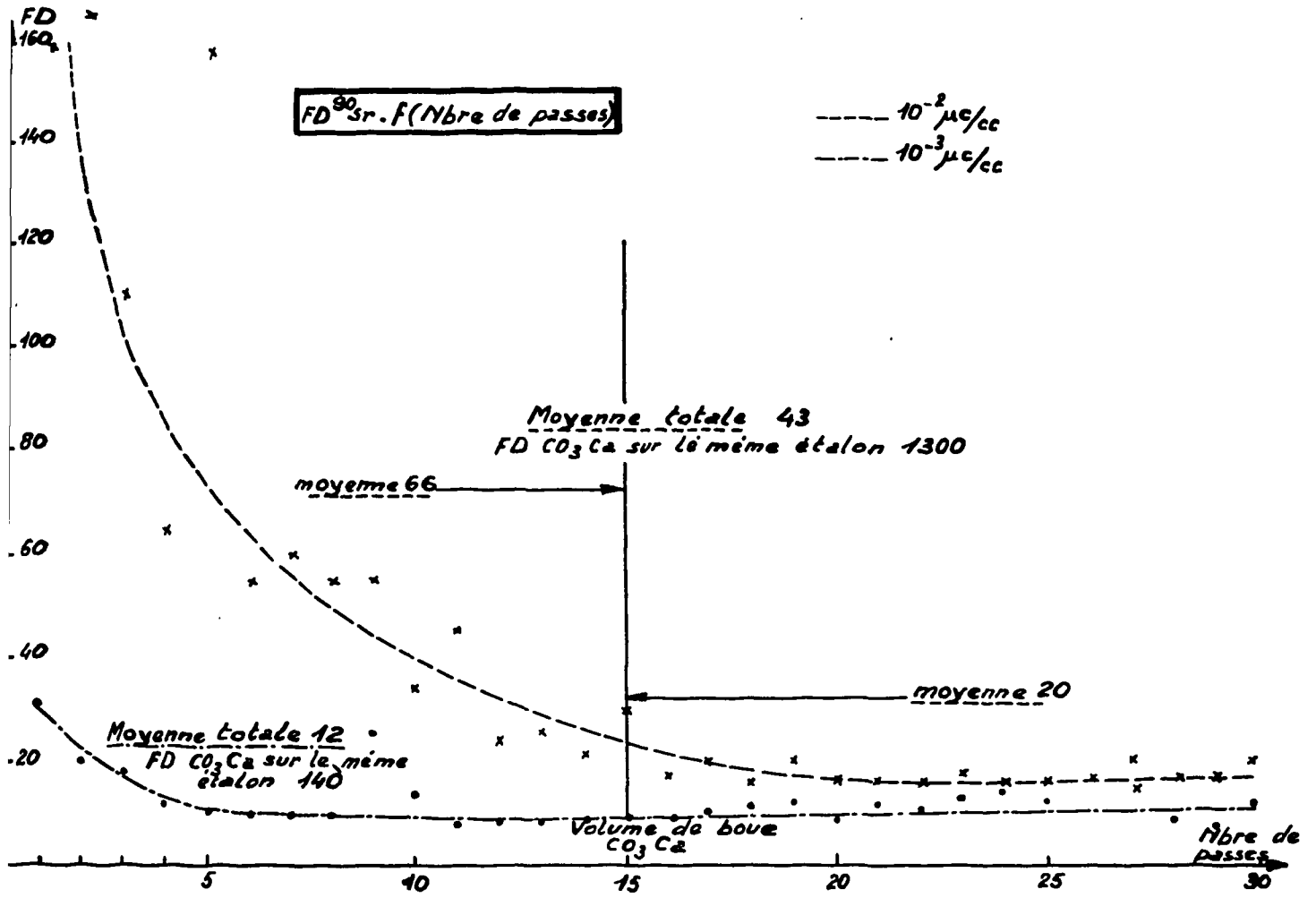
D - Influence du temps de contact

Conclusion : Le temps de contact nécessaire est d'au moins deux heures.



E - Influence de la concentration en calcite

Le FD croît linéairement avec la concentration de la calcite.



III Etude de la saturation

Le FD décroît avec le nombre de passages.

IV Conclusions

Les deux derniers essais (concentration et saturation) permettent de déterminer si le procédé est intéressant en pratique, comparativement au "procédé carbonate", consistant à précipiter dans la solution 6600 ppm de CO_3Ca : pour une concentration en PO_4 fixée à 300 ppm (ordre de grandeur dans les traitements précédents), il faut 10 g. de calcite pour 100 cc de solution (100.000 ppm) pour obtenir un FD d'environ 65 comparable à celui du procédé carbonate.

Donc, pour que la calcite soit intéressante, il faut pouvoir recycler au moins $\frac{100.000}{6.600}$ soit 15 fois en obtenant le même FD.

On voit sur la dernière courbe que pour les 15 premiers passages la moyenne est équivalente au procédé carbonate et qu'elle tombe à 20 pour les 15 suivants, dans le cas de ^{90}Sr 10^{-2} $\mu\text{curies/cc}$. Pour des solutions dix fois plus diluées (ordre de grandeur de la teneur en Sr dans les effluents de moyenne activité), le facteur de décontamination moyen pour 30 cycles tombe à 12.

Il n'y a pas d'intérêt à utiliser le recyclage de calcite pour améliorer la décontamination en strontium ou diminuer le volume des boues.

b) Extention aux autres PF


Il apparaît que l'état cristallin est indispensable à l'échange (CO_3Ca amorphe ne donne que des résultats insignifiants, comme le montre un point de la courbe de concentration).

Dans ces conditions, les paramètres qui doivent jouer sont les rayons des ions à absorber par rapport aux dimensions du réseau cristallin où se fait l'insertion.

D'autres ions que le strontium doivent pouvoir s'insérer dans la calcite ou l'apatite. En effet, dans les mêmes conditions opératoires que ci-dessus, on obtient les résultats suivants sur les solutions 10^{-2} $\mu\text{curies/cc}$ d'autres étalons :

	FD	Rayon Ionique
Cs^+	1	1,65
Sr^{2+}	60 à 100	1,27
Y^{3+}	$\gg 1000$	1,06
Ce^{3+}	≥ 3000	1,02
Zr^{4+}	107	0,87
Ru^{4+}	12	0,65

Rayon ionique
 $\text{Ca}^{2+} = 1,06$



On remarque bien que l'adsorption est excellente pour des rayons ioniques voisins de celui du calcium, et que celle-ci diminue au fur et à mesure que l'écart entre les rayons augmente : soit que les ions soient trop gros pour s'insérer dans le réseau (cas du césium), soit que leur petite taille empêche les liaisons valentiennes avec plusieurs ions du réseau limitant une place vide (cas du ruthenium).

Dans le cas du cerium il peut se former de la saamite, variété connue d'apatite formée d'alcalino-terreux et de terres rares.

Dans les autres cas cependant, la croissance des cristaux avec les ions actifs sera perturbée par suite de la différence de valence et de rayon ionique qui disloquera le réseau.

Pour cette raison on peut prévoir que, malgré les très hauts facteurs de décontamination obtenus au premier passage pour certains ions, ce ne sera pas un phénomène continu comme le réarrangement de réseau avec le strontium et qu'une limitation certaine rendra l'utilisation impossible comme traitement.

c) Extension aux autres minéraux

I Généralités

A la suite du dernier paragraphe, les essais ont été faits sur différents minéraux afin de voir leur comportement vis-à-vis des solutions actives. Les conditions sont différentes en ce sens qu'ils ne sont généralement pas dans un milieu permettant leur croissance ou leur transformation mais seulement une adsorption. Les milieux choisis correspondent aux possibilités des effluents réels.

Dans ces conditions l'activité retenue est toujours considérable mais il n'y a plus aucun rapport entre les rayons ioniques car ce n'est qu'une saturation des valences libres à la surface du réseau. On peut prévoir une saturation rapide.

II Expérimentation sur des étalons purs et des solutions synthétiques d'effluents

Les minéraux utilisés sont de cinq types :

carbonates
sulfures
silicates
sulfates
oxydes

Les milieux étudiés sont les suivants :

neutre
neutre chargé en NO_3Na
sodique
sodique chargé en NO_3Na
carbonate
carbonate et chargé en NO_3Na
acide (silicates et sulfates)

Ils sont rendus actifs par addition d'étalons purs de produits de fission.

Mode opératoire : Broyage des minéraux,
Tamisage (Tamis Afnor n° 17),
Agitation d'1 g. dans 20 cc

pendant deux heures,

Filtration,

Comptage.

Milieu neutre

		Sr	Cs	Ce	Zr	Ru
Carbonates	Malachite	20	18	53	30	9
	Sidérose	8	2	2430	10	51
	Cérusite	5	48	729	29	89
	Apatite	23	2	240	485	11
	Calcite	7	1	≥1400	606	15
	Aragonite	32	212	724	606	13
	Dolomie	6	11	1400	14	17
	Withérite	36	10	583	243	51
Sulfures	Chalcosine	3	3	77	17	21
	Chalcopyrite	2	4	≥1400	202	11
	Blende,	4	10	224	1	9
	Galène	2	11	≥1400	20	56
Silicates	Lépidolite	6	16	73	8	4
	Serpentine	6	104	973	53	24
	Feldspath	29	30	19	20	5
Ox. Sulf.	Barytine	12	2	365	2	22
Ox.	Bauxite	17	2	137	108	70

"Traitement carbonate"	150	1	≥2000	100	2
Traitement "haute activité"	200	200	≥2000	600	5

Certains minéraux présentent, dans ce cas, une faculté d'absorption du Ru très supérieure à celle des traitements chimiques usuels.

Milieu neutre chargé en NO_3Na

	Neutre + NO_3Na $\frac{\text{M}}{10}$					Neutre + NO_3Na M				
	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru
Malachite	1	3	252	X	25	1	2	213	> 500	10
Sidérose	1	1	672	3	25	1	1	641	≥ 144	10
Cérusite	1	16	112	28	31	1	6	8	≥ 144	11
Aparite	3	1	237	3	11	2	1	667	59	3
Calcite	2	1	576	210	15	1	1	333	35	4
Aragonite	3	24	134	8	18	2	4	1334	40	5
Dolomie	2	3	807	55	13	1	2	296	41	5
Withérite	9	2	448	28	19	7	2	889	135	7
Chalcosine	1	1	807	7	24	1	1	381	42	8
Chalcopyrite	1	2	269	2	21	1	1	116	22	8
Blende	1	9	71	2	9	1	4	2	15	4
Galène	2	6	1345	4	35	2	2	243	50	15
Lépidolite	5	5	310	2	7	1	2	480	56	3
Serpentine	2	23	126	77	21	3	2	480	≥ 200	5
Feldspath	1	7	88	2	7	1	3	90	21	3
Barytine	2	1	18	2	5	1	1	1	10	3
Bauxite	1	1	509	55	29	1	1	179	48	9

La présence de nitrate de sodium diminue ou annule la rétention du strontium et du césium. On ne pourrait donc décontaminer par cette seule voie des effluents acides neutralisés.

Milieu Sodique

	NaOH 0,3 M					NaOH M				
	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru
Malachite	37	4	179	809	6	15	3	4500	43	9
Sidérose	404	1	179	404	56	118	1	1700	548	38
Cérusite	25	15	312	1213	85	9	30	500	152	17
Apatite	179	1	≥ 500	809	24	6	2	872	120	3
Calcite	12	1	≥ 700	606	30	8	2	1400	45	23
Aragonite	124	8	≥ 700	≥ 1200	23	10	8	500	18	28
Dolomie	5	4	416	≥ 2400	45	2	3	1000	54	3
Withérite	323	1	416	≥ 1200	17	58	5	1400	55	37
Chalcosine	5	1	104	242	14	8	2	1100	62	22
Chalcoppyrite	78	2	78	187	11	38	2	2300	86	14
Blende	231	17	18	19	4	18	26	500	10	4
Galène	6	8	416	607	56	8	10	600	65	33
Lépidolite	160	3	3	152	4	98	8	400	44	4
Serpentine	805	6	6	485	11	74	2	250	37	4
Feldspath	25	4	4	242	12	4	5	1700	32	8
Barytine	8	1	1	≥ 1200	23	3	2	1450	47	20
Bauxite	270	1	142	40	4	211	2	870	57	6

La présence de soude exalte nettement la rétention du strontium.

Dans ce milieu un choix convenable des minéraux (sidérose et cérusite par exemple) assurerait une décontamination globale convenable, très bonne pour le ruthénium.

Milieu sodique chargé en NO₃Na

Milieu NO ₃ Na M + NaOH 0,3 M					
	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru
Malachite	4	2	261	76	13
Sidérose	56	1	≥1800	84	9
Cérusite	+	11	261	1	38
Apatite	9	1	≥ 2500	> 1100	33
Calcite	2	1	≥2500	21	27
Aragonite	6	9	1840	184	3
Dolomie	2	2	≥ 2500	138	8
Withérite	4	3	≥ 2500	> 1100	43
Chalcosine	2	1	≥ 1100	≥1100	32
Chalcopyrite	9	1	≥ 2500	100	14
Blende	7	1	≥ 2500	46	5
Galène	3	4	≥2500	85	34
Lépidolite	26	3	96	157	2
Serpentine	42	3	913	120	10
Feldspath	2	3	21	46	9
Barytine	2	1	400	50	16
Bauxite	63	1	500	138	9

Milieu Carbonate

	CO ₃ Na ₂ 0,5 %				
	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru
Malachite	6	4	99	67	5
Sidérose	17	1	252	187	12
Cérusite	42	31	693	27	14
Apatite	80	1	120	53	5
Calcite	112	1	241	50	5
Aragonite	280	24	483	270	6
Dolomie	8	5	396	404	9
Withérite	842	3	≥ 2700	46	5
Chalcosine	6	1	≥ 924	135	7
Chalcopyrite	6	3	≥ 2700	37	6
Blende	4	14	60	42	3
Galène	60	12	693	347	48
Lépidolite	18	5	24	84	2
Serpentine	4	13	554	404	7
Feldspath	4	8	22	53	2
Barytine	6	1	693	173	9
Bauxite	210	1,4	≥ 2700	44	4

Milieu Carbonate et charge en NO_3Na

	Milieu NO_3Na M + CO_3Na_2 0,5 %				
	Sr	Cs	Ce	Zr	Ru
Malachite	X	X	X	26	6
Sidérose	5	1	280	44	5
Cérusite	44	22	≥ 3000	6	4
Apatite	228	1	335	20	3
Calcite	7	1	480	14	11
Aragonite	100	5	≥ 1800	32	
Dolomie	3	1	840	20	5
Withérite	≥ 1100	2	≥ 3000	36	5
Chalcosine	5	1	"	20	10
Chalcopyrite	3	1	"	11	6
Blende	44	4	88	26	20
Galène	88	3	670	18	7
Lépidolite	4	3	480	26	2
Serpentine	3	3	165	35	4
Feldspath	2	2	78	14	8
Barytine	2	1	1100	20	4
Bauxite	12	1	≥ 3000	16	6

III Conclusions

Les minéraux étudiés retiennent tous une proportion très importante (0 à 99,9 %) d'activité. Ils retiennent en particulier plus de ruthénium que ne le fait aucun traitement.

Dans le cas des effluents acides préalablement neutralisés, la withérite et la cérusite sont les plus actives vis-à-vis du Sr, du Cs et du Ru. Les autres produits de fission, cérium et zirconium, sont de toute façon coprécipités lors de la neutralisation avec l'alumine et le fer toujours présents.

Ces résultats sont assez satisfaisants pour qu'on étudie la possibilité d'application comme traitement d'effluents.

2° - APPLICATION AUX TRAITEMENTS D'EFFLUENTS -

Traitement choisi :

Agitation de 20 cc d'effluent neutralisé et centrifugé avec 1 g. de mélange cérusite et withérite.

a) Comparaison avec les autres traitements

Moyenne Activité

traitement actuel : précipitation de 6.600 ppm de

CO₃Ca

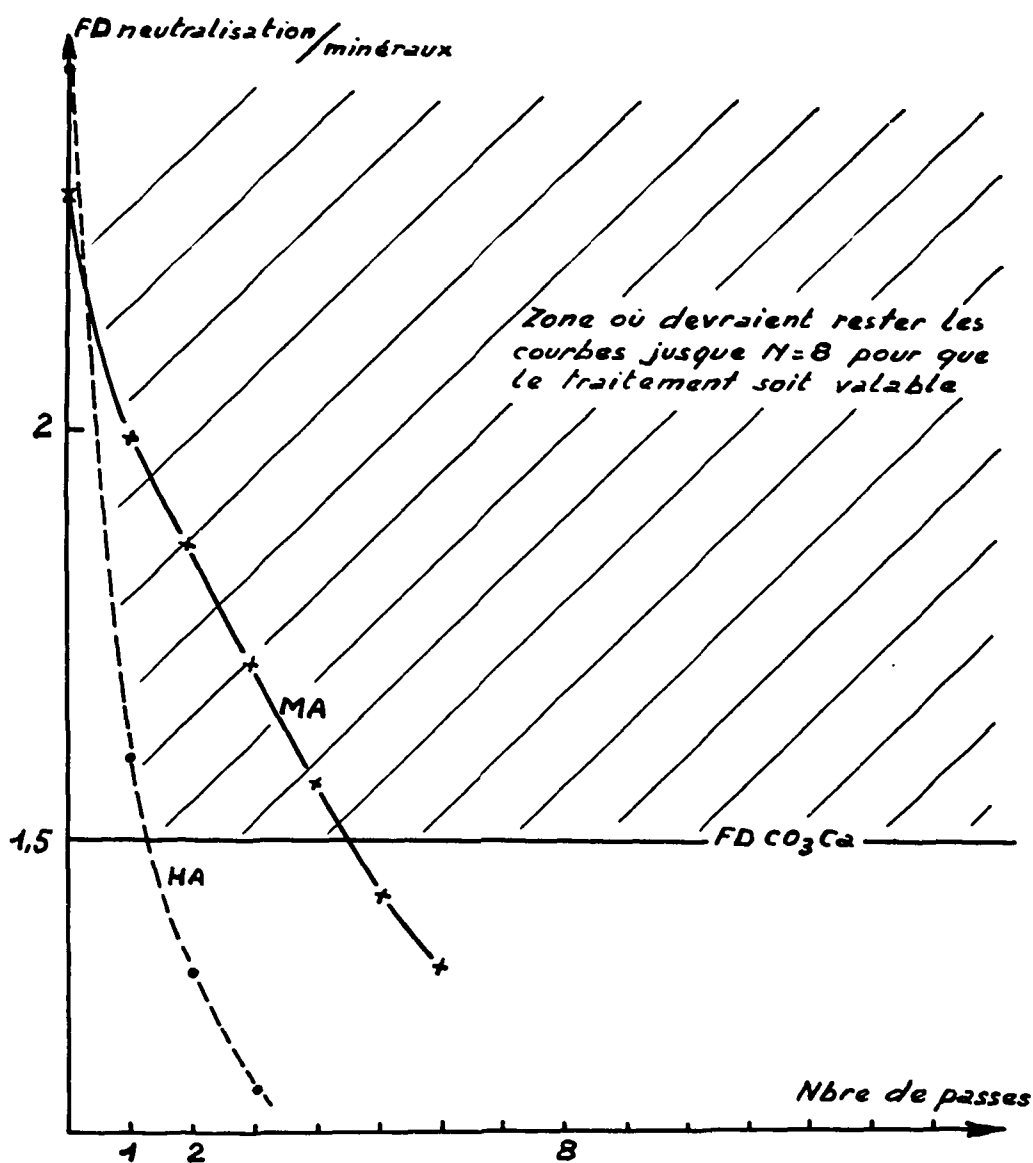
	Bassin	FD Global CO ₃ Ca		FD Global minéraux	
		α	β	α	β
7.8.61	3 ₁	850	21	≥ 1700	46
	3 ₂	≥ 1700	19	≥ 1700	47
	9 ₃	≥ 1700	16	≥ 1700	23

Haute Activité

Fe²⁺ en Fe(OH)₂ traitement actuel : précipitation de 500 ppm de
 Ni²⁺ en Fe(CN)₆Ni₂ + précipitation de 300 ppm de
 CO₃Ca + précipitation de 6.600 ppm de

FD β normal	FD minéraux	FD Fe(OH) ₂ + minéraux
39	28	34

Conclusion : La décontamination est meilleure en moyenne activité et serait meilleure en haute activité en augmentant la concentration, puisque le FD est fonction de celle-ci. L'étude de la saturation montrera si c'est valable.



b) Etude de la saturation

Ainsi qu'il a été vu pour la calcite, le procédé ne serait applicable que si les 50.000 ppm de produit pouvaient être recyclés au moins 8 fois.

La courbe de saturation montre que cette condition n'est pas remplie.

Courbe de saturation de traitement

3° - CONCLUSIONS GENERALES -

a) Les produits de fission présents dans les effluents sont fortement adsorbés par tous les minéraux avec lesquels ils entrent en contact, quel que soit le milieu.

b) Ce phénomène est difficilement utilisable comme traitement d'effluents, pour les raisons suivantes :

I Calcite en milieu phosphate

Il faudrait neutraliser puis séparer les hydroxydes présents en grande quantité. Au laboratoire il a fallu, sur les effluents réels, filtrer une seconde fois après addition du phosphate qui précipite toujours avec les traces d'hydroxydes restants, ce qui colmaterait la calcite.

Il y aurait donc 2 ou 3 stades au lieu d'un pour le procédé carbonate.

Si l'on recycle jusqu'à économiser la moitié des boues, le FD Sr sera réduit d'un facteur 2. Seul le FD Ru sera supérieur.

II Autres minéraux

La saturation est trop rapide.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1962.

FIN