

CEA 1758 - HENRY R. , BEYDON J. , BARDY A.

SEPARATION DES PRODUITS DE FISSION PAR UTILISATION DU RECOL
(1960).

Sommaire. - On a étudié le recul de fission dans les mélanges U_3O_8 , phase organique. La phase organique choisie a été le naphthalène puis le terphényle. Le graphite et le charbon actif ont également été essayés comme milieux de recul.

On a d'abord déterminé que les fragments de fission sortent des particules d'oxyde d'uranium avec un rendement de 100 pour cent dans nos conditions expérimentales. Le phénomène de rétention observé est dû à une adsorption ayant lieu pendant l'irradiation ou pendant le traitement chimique.

Dans le naphthalène et le terphényle, la séparation individuelle des produits de fission a permis de mettre en évidence l'influence de la nature chimique du milieu de recul sur la rétention de chaque produit de fission.

On avance une hypothèse sur ce phénomène : des expériences effectuées avec des "scavengers", et des essais cinétiques permettent d'expliquer le phénomène de rétention et de choisir les conditions les meilleures

.../...

CEA 1758 - HENRY R. , BEYDON J. , BARDY A.

SEPARATION OF FISSION PRODUCTS BY THE USE OF RECOIL (1960).

Summary. - We have studied fission recoil in U_3O_8 organic solvent mixtures. The organic phase chosen was first naphthalene then terphenyl. Graphite and activated carbon were also tried out as recoil media.

We first verified that the fission fragments are ejected from the uranium oxide particles under our experimental conditions. The retention phenomenon observed is due to an adsorption occurring either during irradiation or during the chemical treatment.

Using naphthalene or terphenyl, the individual separation of the fission products has made it possible to show the influence of the chemical nature of the recoil medium on the retention of each fission product.

We put forward a hypothesis concerning this phenomenon : experiments carried out using "scavengers", together with kinetic studies make it possible to explain the retention phenomenon and to choose the most favorable conditions for reducing this retention to a low value.

.../...

pour diminuer cette rétention jusqu'à une faible valeur.

La cinétique de recombinaison thermique fait apparaître l'influence de la charge de l'ion de fission sur la valeur finale de la rétention pour une température donnée. L'origine de cette recombinaison thermique est discutée.

The thermal recombination kinetics demonstrate the influence of the fission ion charge on the final value of the retention for a given temperature. The origins of this thermal recombination are discussed.

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**SEPARATION DES PRODUITS DE FISSION
PAR UTILISATION DU REcul**

par

Robert HENRY, Jacqueline BEYDON, André BARDY

Rapport CEA N° 1758

1960

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)**

- Rapport C.E.A. n° 1758 -

Service des Radioéléments
Section de Préparation des Radioéléments

SEPARATION DES PRODUITS DE FISSION PAR UTILISATION DU REcul

par

Robert HENRY, Jacqueline BEYDON et André BARDY

(Colloque sur les effets chimiques
des transformations nucléaires, Prague, 24-27/10/1960)

- 1960 -

SEPARATION DES PRODUITS DE FISSION PAR UTILISATION DU REcul

I - INTRODUCTION

L'utilisation du recul nucléaire pour la séparation des produits de fission est une idée qui, à priori, paraît séduisante.

Depuis la démonstration de la fission par Joliot-Curie en 1939 [1], à l'aide du recul nucléaire, celle-ci était un peu tombée dans l'oubli. Depuis quelques années cependant, un renouveau d'intérêt se manifeste dans ce domaine [2], [3], [4], [5]. Cependant, s'il est facile de démontrer cette possibilité pour des irradiations de courte durée, les phénomènes se compliquent avec des irradiations de longue durée.

L'étude présentée ici est la suite de nos expériences déjà publiées [4]. Nous avons établi à ce moment qu'il était assez difficile d'obtenir des bons rendements de séparation avec des durées d'irradiation non négligeables, alors que l'on pouvait espérer théoriquement des résultats excellents. Nous avons ainsi mis en évidence la réadsorption des produits

de fission sur les particules d'oxyde d'uranium. Nous essayons ici de préciser la nature et les causes de cette réadsorption.

II - RETENTION REELLE

Lors de nos études précédentes, nous avons établi qu'une partie de la rétention de l'iode était due à une adsorption sur U_3O_8 ayant lieu pendant la dissolution du milieu récepteur. Cette rétention était facile à éviter et ne présentait pas l'intérêt de la rétention ayant lieu durant l'irradiation. Il était important de savoir si la rétention réelle, c'est-à-dire la fraction des P.F. ne sortant pas des particules d'oxyde d'uranium, était très voisine de 0 comme nous l'avions supposé, ou bien si cette rétention avait en fait une valeur non négligeable.

En opérant toujours dans les mêmes conditions de broyage du mélange $U_3O_8 + NO_3NH_4$ et d'irradiation, nous avons comparé les résultats obtenus, en traitant chaque cible par deux voies différentes : une première fraction de la cible était entièrement dissoute directement dans l'acide nitrique concentré (avec addition de 1 mg d'iodure entraîneur) et l'iode était ensuite distillé. La deuxième fraction était traitée de manière à dissoudre le nitrate d'ammonium seul dans l'acide nitrique N avec addition de 1 mg d'iode entraîneur. Le pourcentage de l'iode dit total (du 1er traitement) observé dans le deuxième traitement a été de $105 \pm 8\%$ pour une série de huit opérations.

Evidemment, les conditions de traitement ont été spécialement favorables au maintien en solution de l'iode.

Ceci nous permet de dire que la rétention réelle de l'iode est pratiquement nulle. Il est permis d'extrapoler ce chiffre aux autres produits de fissions, l'effet de la masse ne pouvant modifier beaucoup les résultats.

III - ETUDE DE DIVERS MILIEUX DISPERSANTS CARBONES

Le nitrate d'ammonium utilisé jusqu'ici ne présente pas de possibilités très grandes pour une utilisation réelle du recul de fission. Nous nous sommes d'abord intéressés à deux produits carbonés : le graphite colloïdal et le charbon actif.

Le graphite colloïdal présente l'avantage d'une grande inertie chimique et d'une possibilité de séparation physique (par mise en suspension colloïdale) à la fois de l'oxyde d'uranium et des produits de fission. En fait, cette séparation physique de l' U_3O_8 et du graphite s'est révélée délicate à réaliser, à cause des quantités très importantes de graphite par rapport à l'oxyde d'uranium. Divers essais ont été menés de la manière suivante :

- Le mélange U_3O_8 graphite "Aquadag" après broyage et irradiation est lavé à deux reprises assez longuement (1 heure) par agitation avec une solution nitrique 0,25 N. L'oxyde d'uranium est ensuite dissous dans l'acide nitrique concentré. Les résultats du tableau 1 indiquent les pourcentages des différentes fractions après décroissance de ^{239}Np .

Il est probable qu'une partie des produits de fission observés dans la fraction U_3O_8 provient en fait du graphite. Quoi

qu'il en soit, la proportion élevée des produits de fission bloqués dans le graphite nous a fait abandonner cette méthode.

- Avec le charbon actif, le mélange U_3O_8 - charbon, toujours obtenu par broyage, était traité de la même manière. On trouve alors 50% des P.F. dans les lavages, 41% dans U_3O_8 et seulement 1% dans le charbon. Il est probable, là aussi, que les 41% observés dans la dissolution nitrique de l' U_3O_8 représentent également les P.F. retenus dans le charbon, après le lavage à NO_3H dilué. Ces essais ont été abandonnés à cause de la difficulté d'extraire les produits de fission du milieu récepteur sans dissoudre l'oxyde d'uranium.

IV - ETUDE DES MELANGES U_3O_8 - NAPHTALENE

Nous avons eu plus de succès avec l'utilisation du naphthalène. En effet, il est facile à séparer par dissolution dans le benzène ou tout autre solvant, et il présente en outre l'avantage de fixer l'iode de fission sous irradiation.

Le tableau II résume les résultats obtenus par irradiation des mélanges oxyde d'uranium-naphthalène. Le temps de broyage a été égal à 1 heure dans tous les cas et l'irradiation a duré 9 heures dans un flux $\phi = 1,1 \cdot 10^{11}$ n.cm²/s.

Les 3 premiers essais ont été traités par dissolution du naphthalène dans le benzène et lavage de l'oxyde d'uranium avec NO_3H 0,1 N.

Les 3 derniers essais ont été traités par dissolution

du naphthalène dans un mélange de 80% de cellosolve et de 20% de NO_3H 0,05 N puis lavage de l'oxyde par l'acide NO_3H 0,1 N.

Les résultats obtenus avec le mélange acide nitrique dilué - cellosolve apparaissent comme supérieurs aux autres. Ceci semble bien une preuve de l'importance que prend la solvataion des ions de fission pour limiter leur adsorption au moment de la dissolution du milieu dispersant.

Il était intéressant de vérifier comment se comportaient individuellement les produits de fission. Nous avons essayé cette séparation sur résines échangeuses d'ions.

FRACTION U_3O_8

L'oxyde est dissous dans l'acide nitrique sous une couche de benzène qui sert à capter l'iode. La solution nitrique, après évaporation, est amenée à 0,05 N et passée sur une colonne de résine cationique du type Dowex 50.

Dans la fraction non fixée sur la résine, on a mis en évidence le ^{99}Mo et des traces de ^{132}I .

Les éluions successives ont été :

- Cl H 0,2 M qui élue ^{239}Np (VI) + traces ^{99}Mo
- Cl H 0,5 M qui élue ^{132}Te
- $(\text{COOH})_2$ 0,25% qui élue ^{239}Np (IV) et ^{97}Zr - Nb
- $(\text{COOH})_2$ 0,50% qui élue l'uranium
- Citrate d'am. pH 3,7 qui élue les terres rares
- Citrate d'am. pH 6,0 qui élue le ^{91}Sr et ^{140}La

- Citrate d'am. pH 6,5 qui élue le ^{140}Ba

L'activité résiduelle sur la résine est inférieure à 0,1% de l'activité totale.

FRACTION NAPHTALENE

Selon la méthode utilisée pour dissoudre le naphthalène, nous avons utilisé des méthodes de séparation différentes :

- à partir de la solution benzénique du naphthalène, nous avons essayé de faire des extractions en milieux aqueux acide, mais les rendements d'extraction restaient faibles. Les rendements augmentent si l'on fait ensuite une extraction alcaline. En résumé : le baryum et les terres rares sont extraits en milieu nitrique, le tellure et le molybdène se retrouvent dans les deux milieux d'extraction. La phase organique contient uniquement les différents iodes après les deux extractions.

- à partir de la solution de naphthalène dans le cellosolve, un passage direct de cette solution sur résine cationique permet de fixer tous les produits de fission (sauf ^{99}Mo et les iodes). Un lavage de la colonne avec le même mélange (80% de cellosolve + 20% NO_3H 0,05 N) permet d'éliminer tout le naphthalène.

Quelle que soit la méthode utilisée, la fin de la séparation des produits de fission était identique à celle qui a été décrite pour la fraction U_3O_8 .

Les éluants donnaient évidemment des résultats un peu

différents : voici ce que l'on a pu observer :

- Cl H 0,2 M = ^{99}Mo + traces de ^{239}Np (VI)

- Cl H 0,5 M = ^{132}Te

- $(\text{COOH})_2$ 0,25% : ^{97}Zr + traces de ^{239}Np

- $(\text{COOH})_2$ 0,5%

- Citrate d'am. pH 3,7 terres rares

- Citrate d'am. pH 6 ^{91}Sr + ^{140}La

- Citrate d'am. pH 6,5 ^{140}La

Reste sur la résine : ^{133}Xe

Les différents éléments ainsi préparés ont été purifiés individuellement par les procédés classiques avec vérification des spectres. Nous avons pu alors établir des rapports de concentration des produits de fission dans les deux phases.

Le tableau III donne les rendements de séparation de quelques produits de fission.

Quand on compare les résultats ainsi obtenus à ceux qui ont été publiés précédemment [4], on s'aperçoit que les derniers donnent des rendements de séparations moins élevés que les rendements obtenus avec NO_3NH_4 comme milieu de recul, notamment pour ^{132}Te et les terres rares. Nous rappelons que les conditions de broyage et d'irradiation sont identiques ainsi que les rapports (en poids) des milieux émetteurs et récepteurs. La seule différence est la nature chimique du milieu de recul.

Les résultats globaux obtenus précédemment avec des composés organiques ioniques (acétate d'ammonium, acide ascorbique) étaient très élevés (90%).

Il est probable que ces composés ioniques entrent en compétition avec les produits de fission pour s'adsorber sur les particules d'oxyde d'uranium. N'oublions pas que la surface de cet oxyde, renouvelée d'abord par le broyage, l'est ensuite constamment par les fissions successives. Cette surface est donc très active, et selon les théories connues, on peut s'attendre à une action égale des atomes d'oxygène vis à vis des produits de fission cationiques et des atomes d'uranium vis à vis des produits de fission anioniques, ainsi que des radicaux organiques.

V - ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN SCAVENGER SUR LA RETENTION

Afin d'établir cette compétition d'une manière plus claire, des essais identiques à ceux du paragraphe précédent ont été effectués en ajoutant avant ou après irradiation, une certaine quantité de Cl_3Fe (tableau IV).

La différence des résultats observés avec les expériences faites avec ou sans addition de ce sel, nous montre bien d'abord l'existence de cette adsorption des P.F. pendant l'irradiation, et d'autre part, la diminution effective de la rétention, qui devient alors approximativement la même que celle obtenue avec des milieux dispersants ioniques.

Il est intéressant d'observer comment varie cette

diminution de la rétention d'un produit de fission à l'autre.

Ces diminutions de rétention ont les valeurs suivantes : ^{140}Ba : 40,5%, ^{132}Te : 43,7%, terres rares : 56,8% ^{97}Zr ^{97}Nb : 66,6%, $^{133}\text{Iode}$: 66,4%. Cette classification correspond à peu près à une classification par état de valence. Cela signifie que l'adsorption ne joue pas le rôle déterminant dans la valeur de la rétention. Il est probable, au contraire, qu'étant loin de l'équilibre de l'adsorption, la valeur finale de l'adsorption est contrôlée par la vitesse de diffusion des produits de fission vers les particules d'oxyde. Le rôle de la valeur de l'état de valence des P.F. paraît à ce moment là normal.

VI- DIFFUSION DES PRODUITS DE FISSION DANS LE NAPHTALENE ET LE TERPHENYLE

Nous avons étudié l'influence de la température sur la diffusion des produits de fission, les figures I à 4 résumant nos résultats.

Certaines études ont été effectuées avec le naphthalène, mais le terphényle a été préféré par la suite pour atteindre des températures plus élevées. Dans ce dernier cas, le procédé de séparation a dû être modifié de la manière suivante : le p. terphényle est dissous dans un mélange de 95% de tétrahydrofurane et de 5% de NO_3H 0,05 N. La séparation des différents produits de fission a été effectuée soit sur résines échangeuses d'ions, comme il a été indiqué au paragraphe IV, soit par des méthodes de séparation classiques avec entraîneur. Par exemple : la séparation du Ba se fait par précipitation du nitrate en milieu

acide nitrique concentré. Le zirconium est séparé d'abord à l'état d'hydroxyde, qui est dissous dans HF alors que le fluorure de lanthane reste insoluble, le zirconium est purifié par formations successives de l'hydroxyde et du phosphate.

L'acidité très faible du milieu de dissolution dans le cas du terphényle a pour effet d'augmenter la valeur de la rétention (pour $t = 0$) dans les figures 1 à 4.

L'ensemble de ces résultats établit bien que la diffusion sous l'influence de la température est contrôlée par la valence de l'élément : les faibles variations observées pour le baryum sont à comparer aux variations importantes observées avec le tellure.

Un autre fait assez intéressant est à signaler : les essais n° 2 et 3 ne diffèrent que par la durée de l'irradiation, la dose intégrée en neutrons étant à peu près identique dans les deux cas. On observe pour ces deux expériences une différence assez remarquable. Si l'on cherche à expliquer cette différence, on se trouve devant deux possibilités : la diffusion ayant lieu également pendant l'irradiation, on pouvait s'attendre à une différence, mais cette différence devait s'observer dès après l'irradiation, ce qui n'est pas le cas ici. C'est plutôt la vitesse de diffusion elle-même qui est changée. Il semble, en fait, que lors de l'irradiation à flux élevé, la température atteinte par les particules d'oxyde d'uranium, plus élevée que dans l'autre cas, provoque un réarrangement de la surface de ces particules qui a pour résultat de diminuer l'indice de valence libre.

Quoiqu'il en soit, l'attraction de type électrique

entre les particules d'oxyde d'uranium et les produits de fission, existe nettement. Il est regrettable que l'hétérogénéité du milieu ne permette pas un calcul de l'énergie d'activation d'une manière sûre.

VII - INFLUENCE DE LA DUREE D'IRRADIATION SUR LA RETENTION

Il était important de vérifier qu'un phénomène identique se passait réellement pendant l'irradiation. La figure 5 donne la variation de la rétention en fonction du temps d'irradiation. On voit ici une variation très rapide avec le temps d'irradiation, alors qu'un équilibre semble atteint dès le début pour le baryum, pour le tellure il demande environ 1 heure. On observe donc ici un phénomène tout à fait comparable à ce que l'on observe sous l'influence de la température.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JOLIOT C.R. Acad. Sci. (F) 208, 1939, 341
- [2] ERUYN (J. de) Schee. Genève P 938, 1955
- [3] WOLFGANG R. J. Inorg. Nucl. Chem. 1956, 2, 3, 180
- [4] HENRY R. Conf. Unesco Vol. II, 1957, 168
HERCZEG C.
- [5] NAKAI T. J. Chem. Soc. Japan 79, 1958, 10, 1267
YAJIMAS S.

TABLEAU I

(mesure avec un scintillateur γ)

Pourcentage des produits de fission dans les différentes fractions des mélanges U_3O_8 - graphite colloïdal

Essai n°	Premier lavage	Second lavage	U_3O_8	Graphite
1	65,0 %	3,0	25,0	7,0
2	66,2 %	2,8	23,0	8,0
3	65,2 %	2,3	22,4	10,0

TABLEAU II

(mesure avec un scintillateur γ)

Essai n°	Naphtalène	Phase nitrique	U_3O_8
1	70 %	24 %	6 % (+)
2	62 %	21 %	17 %
3	55 %	28 %	17 %
4	78 %	5 %	17 %
5	74 %	7 %	19 %
6	82 %	2 %	16 %

(+) l'acide nitrique de lavage était N

TABLEAU III

Elément	Milieu dispersant		Uranium	
	Essai I	Essai 2	Essai I	Essai 2
^{133}I	80 %	-	20 %	-
^{99}Mo	84 %	86 %	16 %	14 %
^{132}Te	72,5 %	61,5 %	27,5 %	38,5 %
Terres rares	68 %	75 %	32 %	25 %
^{140}Ba	81 %	83 %	19 %	17 %
$^{97}\text{Zr-Nb}$	-	50 %	-	50 %
Uranium	0 %	0 %	99 %	99 %
^{239}Np	0 %	0 %	96 %	96 %

N.B. : la solution nitrique de lavage de l' U_3O_8 n'a pas été analysée, sauf pour U (1%) et Np (4%)

TABLEAU IV

Effet de l'addition de Cl_3Fe sur la valeur de la rétention
(exprimé en pourcentage de rétention)

VALEUR DE LA RETENTION

	: Cl_3Fe ajouté avant irradiation			: Cl_3Fe ajouté après irradiation		
	: 50 mg	: 60 mg	: 100 mg	: 100 mg	: 0 mg	: 0 mg
P.F. globaux	: 11,8	: 10,9	: 11,2	: 17,9	: 16,2	: 18,6
^{140}Ba	: 12,7	: 10,7	: 10,5	: 20,3	: 19,0	: 16,9
^{132}Te	: 14,6	: 17,0	: 26,5	: 38,8	: 27,5	: 38,5
Terres rares	: 11,7	: -	: 9,1	: 21,2	: 24,6	: 31,5
$^{97}\text{Zr-}^{97}\text{Nb}$: 10,0	: 12,0	: 11,3	: 23,6	: 27,1	: 50
$^{131}\text{I} + ^{133}\text{I}$:	: 6,3	:	: 18,9	: 20	:
	:	:	:	:	:	:

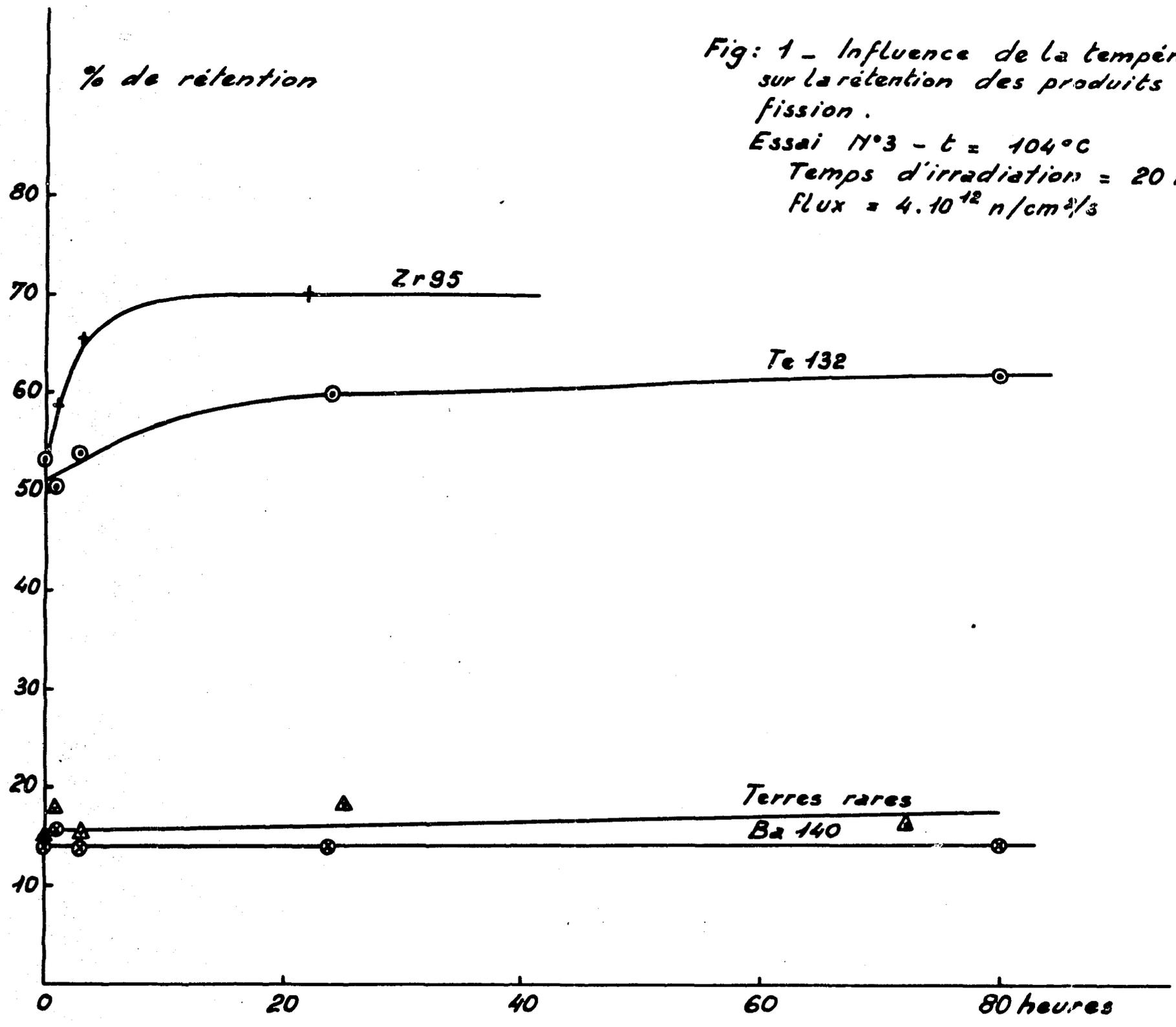
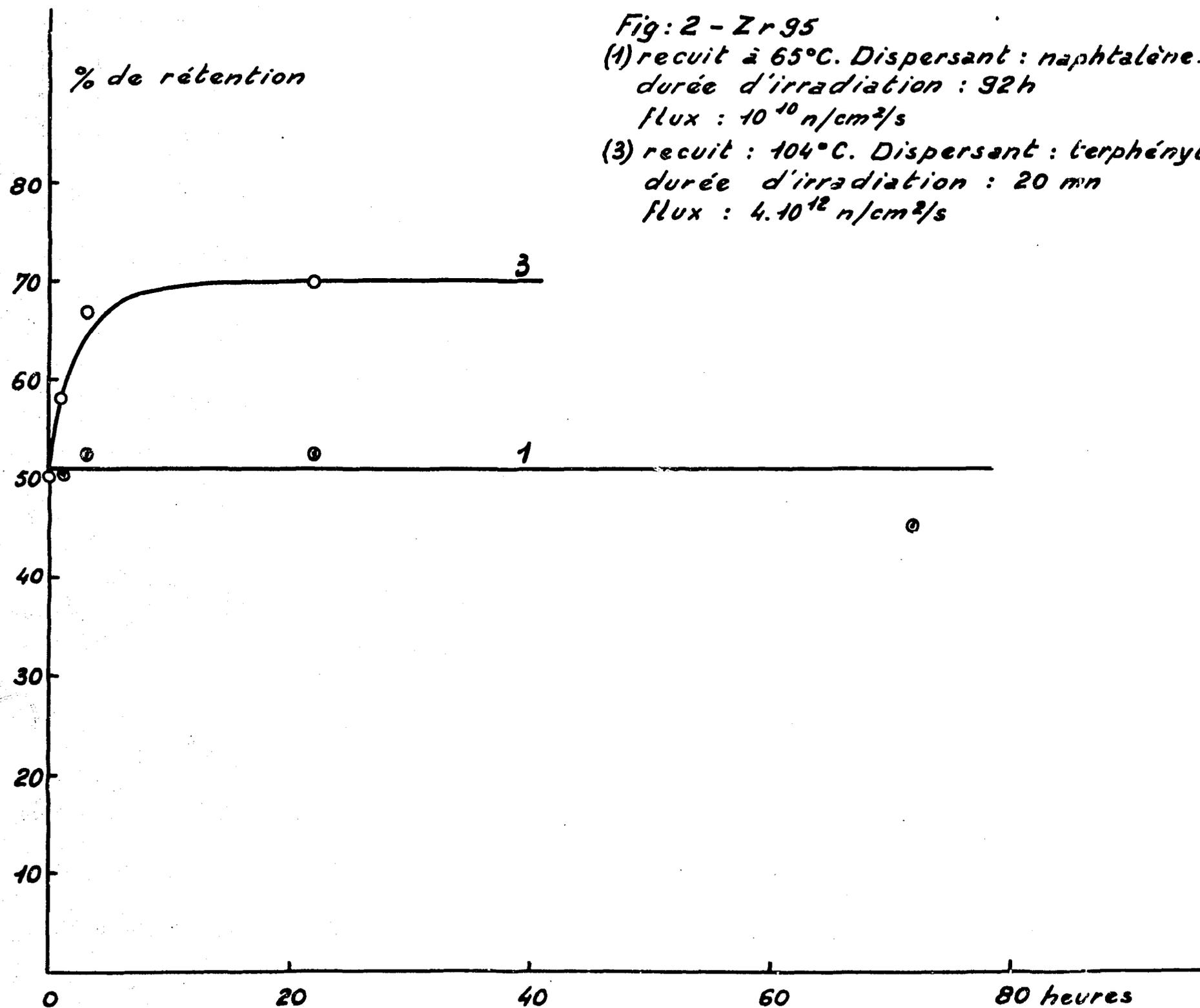


Fig: 1 - Influence de la température sur la rétention des produits de fission.

Essai N°3 - $t = 104^{\circ}\text{C}$
 Temps d'irradiation = 20 mn
 Flux = $4 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$



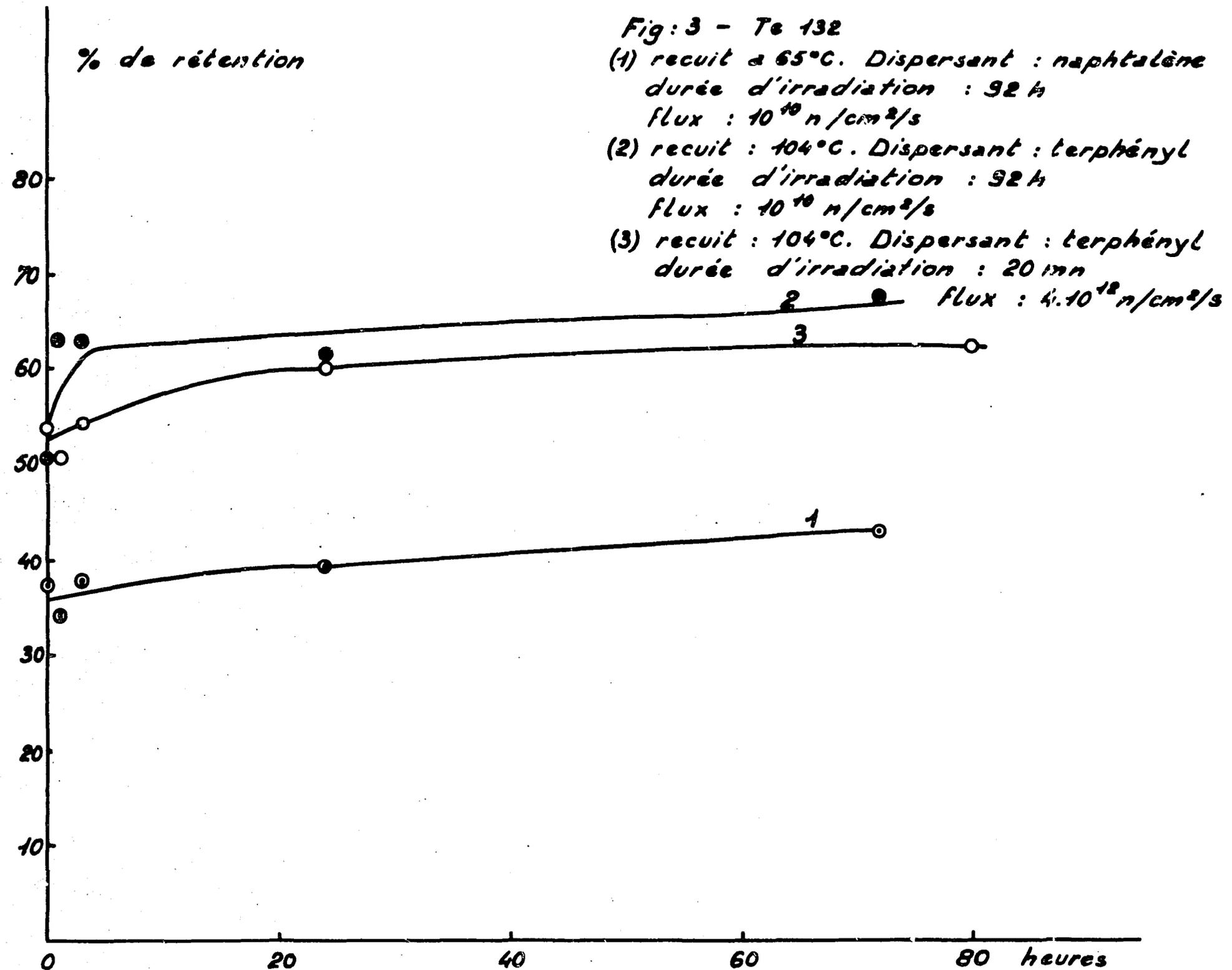
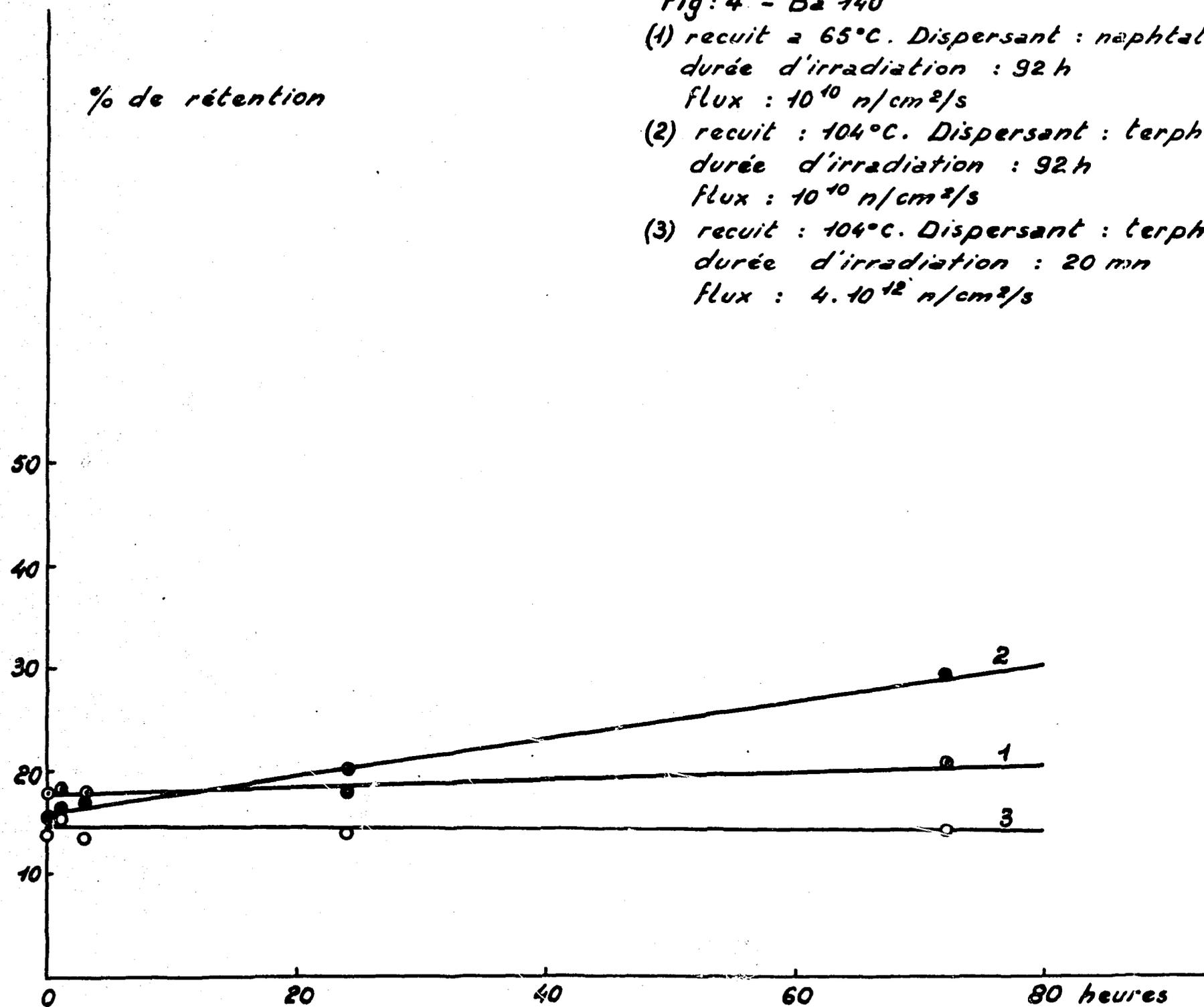


Fig: 4 - Ba 140

(1) recuit a 65°C. Dispersant : naphthalène
durée d'irradiation : 92 h
flux : 10^{10} n/cm²/s

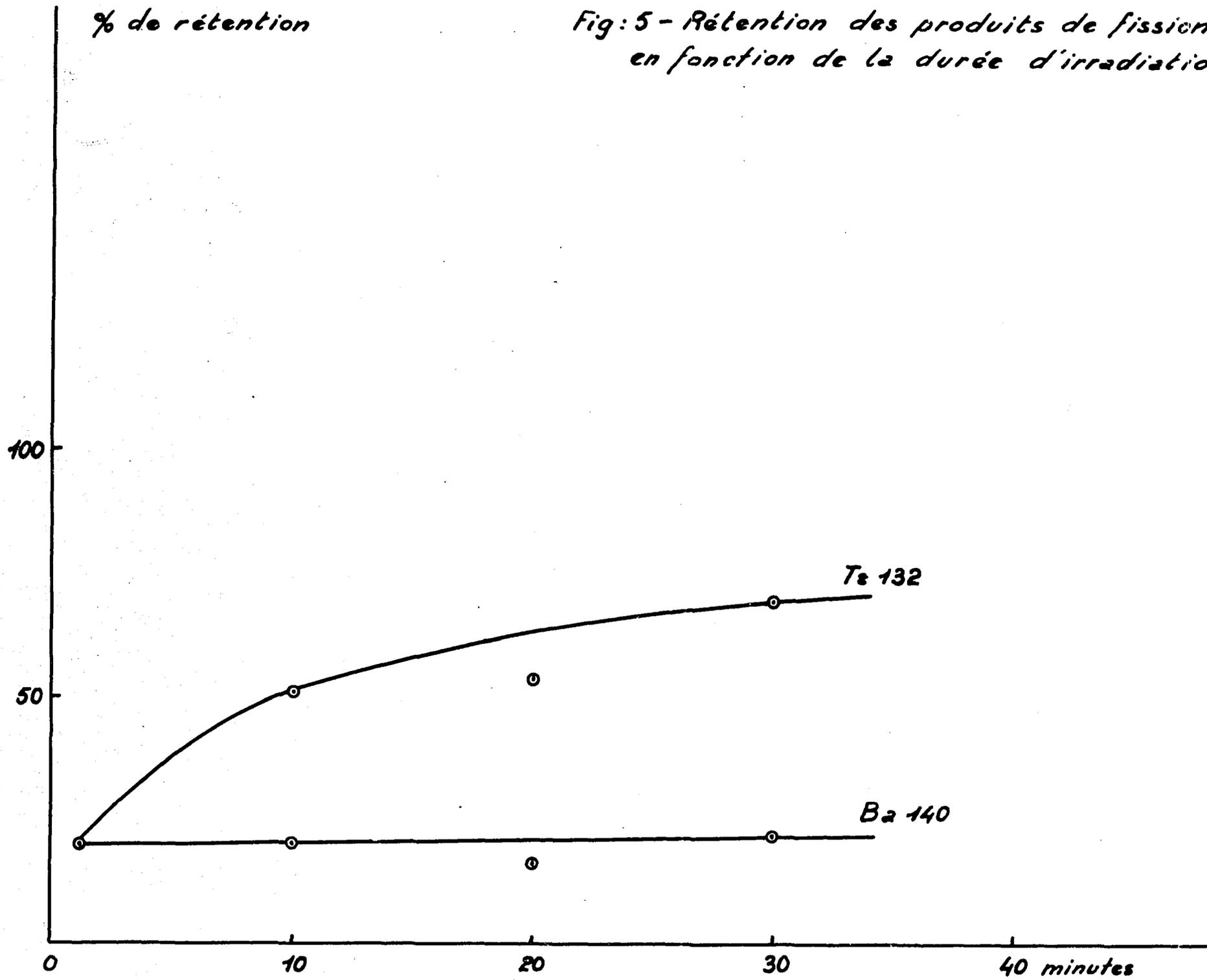
(2) recuit : 104°C. Dispersant : terphényl
durée d'irradiation : 92 h
flux : 10^{10} n/cm²/s

(3) recuit : 104°C. Dispersant : terphényl
durée d'irradiation : 20 mn
flux : $4 \cdot 10^{12}$ n/cm²/s



% de rétention

Fig: 5 - Rétention des produits de fission en fonction de la durée d'irradiation.



FINN