



FR0400989

Expérimentales Séparations mentales

Extraction sélective du césium : de la molécule au procédé

NICOLE SIMON
SERGE EYMARD
BERNARD TOURNOIS
JEAN-FRANÇOIS DOZOL
(DCC/DESD/SEP - CEA CADARACHE)

INTRODUCTION

L'un des objectifs de la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires est la séparation des radionucléides à vie longue présents dans ces déchets, en vue d'une transmutation ou d'un conditionnement spécifique. Si l'on s'intéresse à la toxicité résiduelle, qui revient à prendre en compte la possibilité de relâchement du radioélément considéré à l'exutoire du site de stockage des déchets conditionnés, certains produits de fission ont une grande importance en raison d'une forte mobilité dans l'environnement géologique. Le césium 135, par exemple, posera problème à l'échelle de plus de 10^6 années.

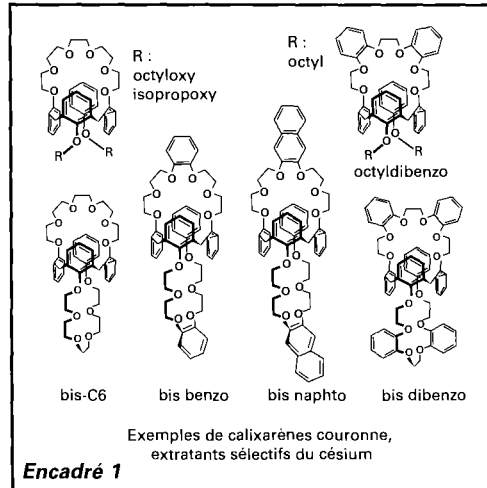
Les molécules de calixarènes-couronne ont démontré leur efficacité vis-à-vis d'une extraction sélective du césium et leur supériorité vis-à-vis des systèmes classiques d'extraction d'alcalins tels que les éthers-couronne [1, 2]. Dans le schéma de référence de séparation des radionucléides à vie longue des déchets radioactifs, une étape d'extraction spécifique du césium mettant en jeu les calixarènes couronne est envisagée.

Il a donc été initié une stratégie de développement d'un procédé où l'objectif technique de décontamination en césium de ces raffinats issus du retraitement est de 99,9%.

Extraction sélective du césium

STRATÉGIE DE DÉVELOPPEMENT

Les premières études exploratoires ont mis en évidence les excellentes propriétés d'extraction réversible et de sélectivité des calixarènes mono/bis couronne vis-à-vis du césium (Encadré 1), pourvu qu'ils soient dotés d'une conformation 1,3-alternée et de chaînes éthylène-glycol comportant 6 oxygènes, tant en milieu salin qu'en milieu acide (Figure 1).



La possibilité de développement du procédé a été démontrée par des essais sur solution réelle [3]. Les coefficients de distribution du césium dépassent 100, les facteurs de décontamination étaient de 100 vis-à-vis des émetteurs $\beta\gamma$, de 50 par rapport aux actinides et de 10 à 100 vis-à-vis de l'ensemble des autres éléments de la solution. Pour démontrer la faisabilité, il faut mettre au point un procédé complet, définir sa mise en œuvre et garantir ses performances.

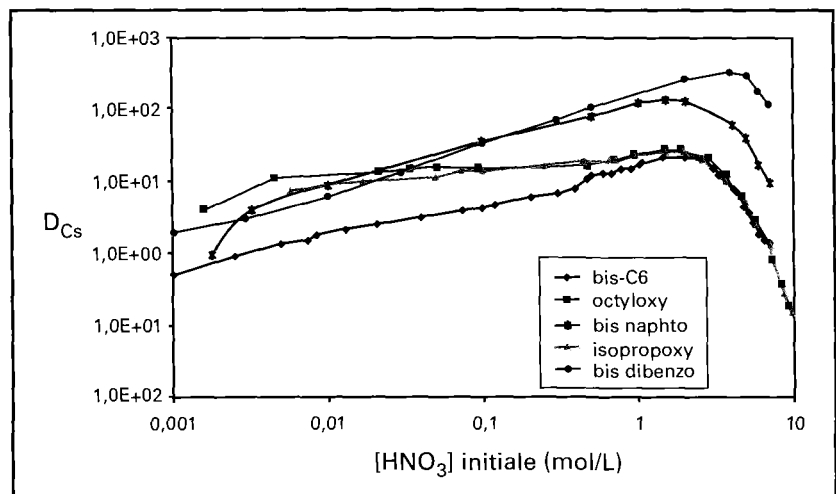
La problématique est la suivante :

- les solutions à retraiter sont des solutions de haute activité, d'acidité nitrique comprise entre 2 et 4 M, les concentrations en césium sont inférieures ou égales 10^{-2} M.
- le procédé de séparation du césium doit s'insérer dans un schéma général. La technique d'extraction liquide-liquide choisie pour les autres étapes de ce schéma est aussi retenue. Le système calixarène-diluant défini dans les premières études exploratoires [1] (diluant nitrophénylhexyl éther [NPHE]) n'est pas directement utilisable pour un développement en extraction, en particulier pour des raisons de densité et de viscosité du solvant trop élevées pour être compatibles avec des contacteurs d'extraction liquide-liquide. Il est nécessaire de modifier le couple (extractant-diluant) pour satisfaire à toutes les propriétés nécessaires à la faisabilité d'un procédé : propriétés hydrauliques, efficacité chimique...

Les recherches ont été développées selon deux voies :

- une optimisation du couple (calixarène-diluant) pour atteindre la compatibilité avec l'extraction liquide-liquide,

Figure 1
Extraction du césium en milieu acide par différents calixarènes. Calixarène 10^{-2} M/diluant nitrophényl hexyl éther (NPHE), Cs en trace, HNO_3 variable, $D_{Cs} = \frac{[Cs]_{eq, org}}{[Cs]_{eq, aq}}$: coefficient de distribution, température ambiante

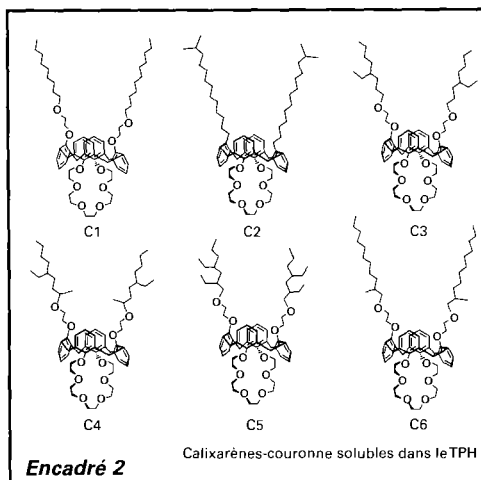


● un premier calcul de procédé sur un système (extractant /diluant) pour lequel le diluant ne sera pas optimal mais compatible avec une technique d'extraction liquide-liquide, suivi de tests sur solutions simulée et réelle. L'acquis des connaissances résultant de cette étude permettra de définir le procédé correspondant au système extractant optimisé.

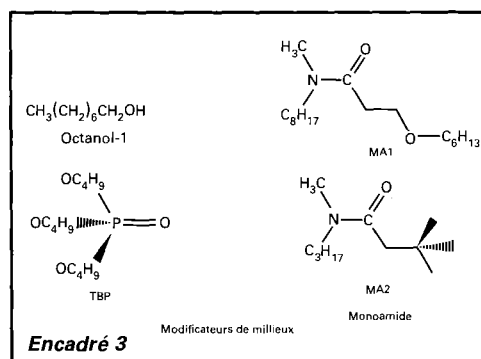
RÉSULTATS OBTENUS

Optimisation du couple (calixarène-diluant)

Cette optimisation est fondée sur des critères hydrauliques (densité et viscosité) et chimiques (capacité d'extraction et de dés extraction, formation d'une troisième phase¹ repoussée hors des limites des conditions physico-chimiques du procédé, dégradation minimisée et produits de dégradation aisément éliminables). Les calixarènes monocouronne sur lesquels les radicaux R (voir encadré 1) sont modifiés par rapport à ceux considérés initialement (C₈H₁₇ : calixarène "octyl", CH(CH₃)₂ : calixarène "isopropoxy") doivent permettre d'atteindre une solubilité suffisante dans un diluant aliphatique, si les radicaux aliphatiques introduits sont suffisamment longs et ramifiés tout en étant placés le plus loin possible de la fonction complexante, l'éther-couronne. Par ce biais, il doit être possible d'améliorer la solubilité et de diminuer les phénomènes de troisième phase, tout en limitant au maximum le caractère tensioactif des produits de dégradation susceptibles de se former suite aux ruptures de chaînes. Par rapport au calixarène monocouronne substitué par des radicaux octyle (encadré 1), l'ajout d'un nombre restreint d'atomes de carbone suffit à assurer la solubilité dans un diluant aliphatique. Les calixarènes proposés dans l'encadré 2 présentent tous une solubilité supérieure à 0,1 M dans des diluants aliphatiques comme le tétrapropylène hydrogéné².



La possibilité d'utiliser un diluant aliphatique pur a été étudiée, mais aussi celle consistant à employer un modificateur, qui soit différent du diluant initial NPHE, susceptible de se dégrader en formant des composés polymériques [4]. Des modificateurs à fonction alcool (octanol-1), phosphate (phosphate de tributyle : TBP) et amide (monoamides) ont été envisagés (encadré 3).



Le Tableau 1 présente des exemples de systèmes satisfaisant aux critères hydrauliques et chimiques cités plus haut (extraction et dés extraction du césium, limite de formation de troisième phase repoussée au-delà des conditions d'utilisation) nécessaires pour être éventuellement retenus. La Figure 2 illustre un exemple d'isothermes d'extraction dans le cas du couple (C5 0,1 M / MA2 0,5 M).

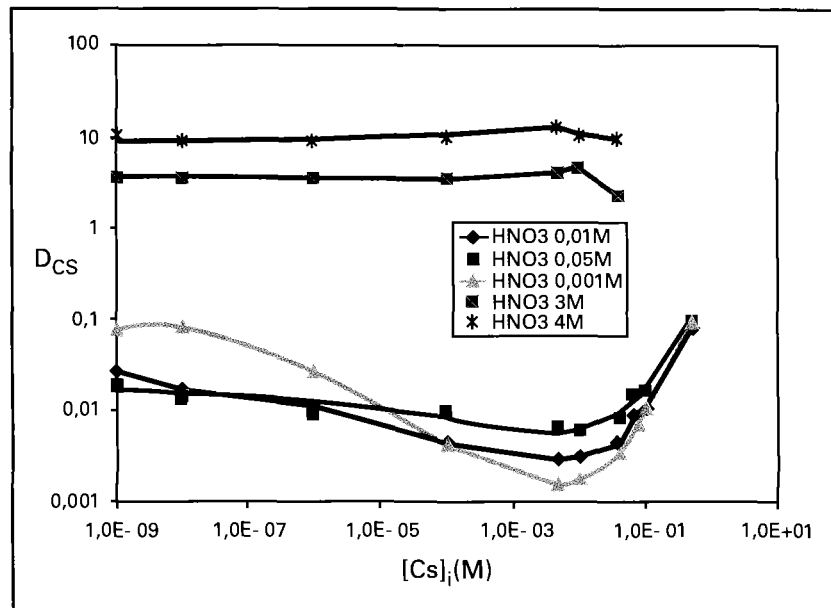
¹ Troisième phase : démixture de la phase organique en une phase lourde, contenant majoritairement l'extractant et l'espèce extraite, et une phase légère majoritaire en diluant.

² Tétrapropylène hydrogéné (TPH) : coupe pétrolière composée d'hydrocarbures aliphatiques ramifiés dont le nombre de carbones est en moyenne égal à 12.

Tableau 1
Systèmes satisfaisant aux critères hydrauliques et chimiques (extraction et dés extraction du césium, limite de formation de troisième phase repoussée au-delà des conditions d'utilisation) nécessaires pour être éventuellement retenus.

Calixarène		Modificateur	
Nature	[Calixarène] (M)	Nature	[Modificateur] (M)
octyl	0,065	TBP	1,5
C1	0,135	TBP	1
C2	0,12	TBP	0,5
	0,075	MA1	0,5
	0,12	MA1	0,3
C6	0,15	TBP	1
	0,15	MA1	0,3
C3	0,12	TBP	0,5
	0,075	MA1	0,5
	0,12	MA2	0,5
C4	0,1	MA1	0,3
C5	0,1	MA1	0,3
	0,1	MA2	0,5

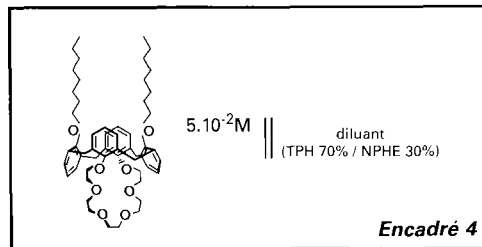
Figure 2
Coefficients de distribution du césium pour différentes concentrations d'acide nitrique en fonction de la concentration initiale de Cs, dans le cas du calixarène C5 dilué à 0,1M dans un diluant mixte (MA2 0,5M, TPH) (T = 30°C)



Les modificateurs permettent de repousser la limite de 3^{ème} phase très au-delà des conditions du procédé. Les modificateurs à fonction alcool posent des problèmes de dés extraction aux faibles acidités qui semblent ne pouvoir être résolus que par l'ajout d'un composé supplémentaire (tel le nitrate d'ammonium [5,6]). Le TBP et les amides ne sont pas totalement sélectifs vis-à-vis des produits de fission. Néanmoins, dans le cas des amides, il est connu qu'un choix raisonné de la formule, notamment le greffage d'un radical ramifié du côté du groupe carbonyle (exemple du MA2) améliore fortement la sélectivité.

Développement de procédé

Un calixarène dont la synthèse est maîtrisée, le 1,3-di(n-octyloxy)-2,4-calix[4]arène couronne 6, en solution dans un diluant mixte (TPH 70% / NPHE 30%) (encadré 4) présente des propriétés hydrodynamiques (densité, viscosité) et chimiques compatibles avec la mise en œuvre d'un procédé lorsque l'extractant est utilisé à une concentration de 5.10^{-2} M. Ce solvant ne sera sans doute pas retenu définitivement du fait de sa complexité mais il permet d'initier des études de procédé en utilisant un calixarène disponible en quantité suffisante.



L'acquisition d'un ensemble de données chimiques (Figure 3) a permis d'élaborer un schéma de séparation, à partir de codes de calcul [7], fondé sur ce système (Figure 4). Des schémas très voisins sont calculés pour des couples (extractant/diluant) en présence de modificateurs de type TBP ou monoamides.

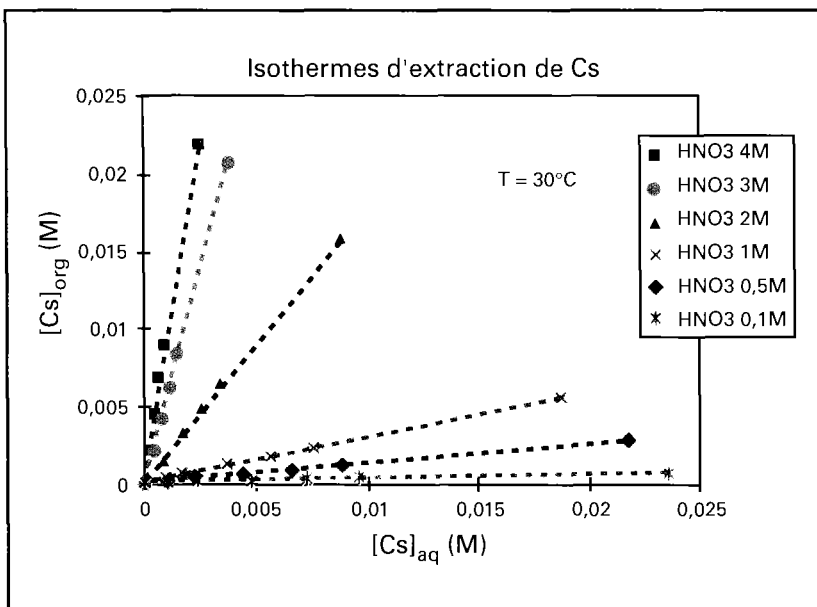


Figure 3
Isothermes d'extraction du césium pour différentes concentrations d'acide nitrique en fonction de la concentration initiale de Cs, dans le cas du calixarène octyle dilué à 0,065 M dans un diluant mixte (TBP 1,5M, TPH) (T = 30°C)

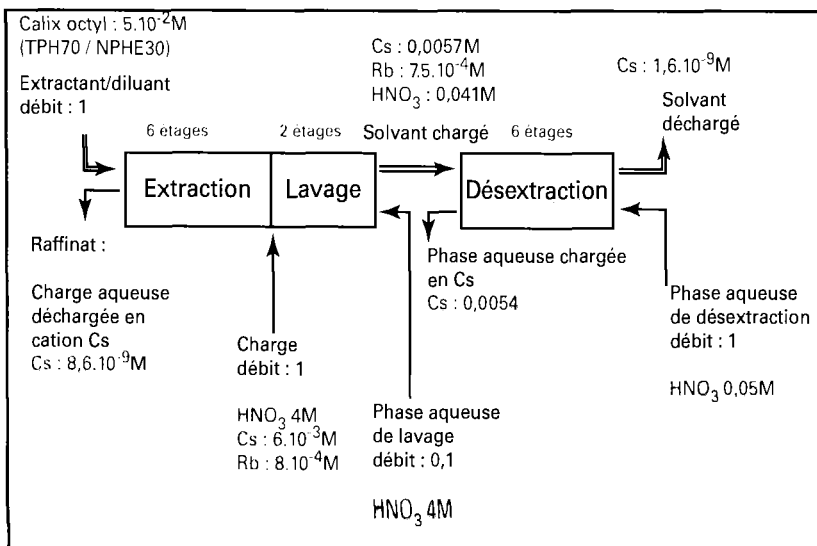


Figure 4
Proposition d'un schéma de procédé d'extraction du césium pour le solvant 1,3-di(n-octyloxy)-2,4-calix[4]arène couronne 6 (5.10^{-2} M) / diluant mixte (TPH 70% / NPHE 30%).

Extraction sélective du césium : de la molécule au procédé

Des tests mettant en œuvre des effluents simulés puis des effluents réels sont prévus en 2000 et 2001 au CEA de Cadarache et de Marcoule. Les tests en laboratoire seront réalisés à l'aide d'extracteurs centrifuges pour minimiser les quantités d'extractant mises en jeu. Les extracteurs EC 8-1, développés à Marcoule, sont en cours de mise au point pour l'application aux calixarènes. De nouveaux extracteurs centrifuges en cours de développement seront aussi testés pour ces molécules.

CONCLUSION

La prise en compte de la séparation du césium au sein du schéma de retraitement poussé est donc entrée dans sa phase de développement et de démonstration de la faisabilité technique. La poursuite des études évolue selon trois axes :

- optimisation finale du couple extractant-diluant,
- mise en œuvre du procédé au niveau laboratoire (mise au point définitive du schéma de procédé associée à des tests expérimentaux), des études de dégradation-régénération pour aboutir à la définition d'un traitement solvant,
- définition et dimensionnement des appareillages à utiliser.

RÉFÉRENCES

- [1] J. F. DOZOL, V. LAMARE, N. SIMON, R. UNGARO, A. CASNATI in Calixarene Molecules for Separations, Chapter 2- Extraction of Cesium by Calix[4]arene-crown-6 : from Synthesis to Process, (G. J. Lumetta, R. D. Rogers, and A. S. Gopalan, eds.), 2000, sous presse.
- [2] J.-F. DOZOL, V. BÖHMER, A. MCKERVEY, F. LOPEZ CALAHORRA, D. REINHOUDT, M.J. SCHWING, R. UNGARO, G. WIPFF CCE Final Report - EUR 17615 EN
- [3] J.F. DOZOL, N. SIMON, H. ROUQUETTE, S. EYMARD, B. TOURNOIS, V. LAMARE, M. LECOMTE, M. MASSON, C. VIALLESOUBRANNE Extraction and Transport of Long Lived radionuclides with Functionalized Calixarenes. Proceedings of GLOBAL 1995, september 1995, Versailles (France)
- [4] V. LAMARE, J.-F. DOZOL, F. ALLAIN, H. VIRELIZIER, C. MOULIN, C. JANKOWSKI, J.-C. TABEL Behavior of Calix[4]arene-bis-crown-6 under Irradiation. Electrospray/Mass Spectrometry Investigation and Molecular dynamics Simulations on Cs⁺ and Na⁺ Complexes of a degradation Compound, (G. J. Lumetta, R. D. Rogers, and A. S. Gopalan, eds.), 2000, sous presse.
- [5] PETER V. BONNESEN, LAETITIA H. DELMAU, TAMARA J. HAVERLOCK, BRUCE A. MOYER. ORNL/TM-13704
- [6] LAETITIA H. DELMAU, PETER V. BONNESEN, TAMARA J. HAVERLOCK, RICHARD A. SACHLEBEN, BRUCE A. MOYER XI Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, TN, October 21, 1999
- [7] B. DINH, B. MAUBORGNE, P. BARON Dynamic simulation of extraction operations. Applications in nuclear fuel reprocessing. European Symposium on Computer Aided Process Engineering-2, ESCAPE2, Toulouse (France), 5-7 Oct 1992

Selective extraction of cesium : from compound to process

NICOLE SIMON
SERGE EYMARD
BERNARD TOURNOIS
JEAN FRANÇOIS DOZOL

Under the French law of 30 December 1991 on nuclear waste management, research is conducted to recover long-lived fission products from high-level radioactive effluents generated by spent fuel reprocessing, in order to destroy them by transmutation or encapsulate them in specific matrices.

Cesium extraction with mono and bis-crown calix[4]arenes (Frame 1) is a candidate for process development (Figure 1). These extractants remove cesium from highly acidic or basic pH media even with high salinity.

A real raffinate was treated in 1994 in a hot cell to extract cesium with a calixcrown extractant. The success of this "one batch" experiment confirmed the feasibility of cesium decontamination from high-level liquid waste. It was then decided to develop a process flowchart to extract cesium selectively from high-level raffinate, to be included in the general scheme of long-lived radionuclide partitioning.

It was accordingly decided to develop a process based on liquid-liquid extraction and hence optimize a calixarene/diluent solvent according to :

- *hydraulic properties : density, viscosity, interfacial tension,*
- *chemical criteria: sufficient cesium extraction (depending on the diluent), kinetics, third phase elimination...*

New monocrown-calixarenes branched with long aliphatic groups (Frame 2) were designed to be soluble in aliphatic diluents. To prevent third phase formation associated with nitric acid extraction, the addition of modifiers (alcohol, phosphate and amide) in the organic phase was tested (Frame 3). Table 1 shows examples of calixarene/diluent systems suitable for a process flowchart, and Figure 2 provides data on cesium extraction with these new systems.

Alongside these improvements, a system based on a modified 1,3-di(n-octyloxy)2,4-calix[4]arene crown and a modified diluent was also developed, considering a mixed TPH/NPHE system as the diluent, where TPH (hydrogenated tetra propylene) is a common aliphatic industrial solvent and NPHE is nitrophenylhexylether. Using such an optimized system (Frame 4), we developed a process flowsheet which transposable to the future optimized extractant (Figure 4).