Mise au point d'un protocole d'extraction sélective du chlore contenu dans le combustible nucléaire irradié

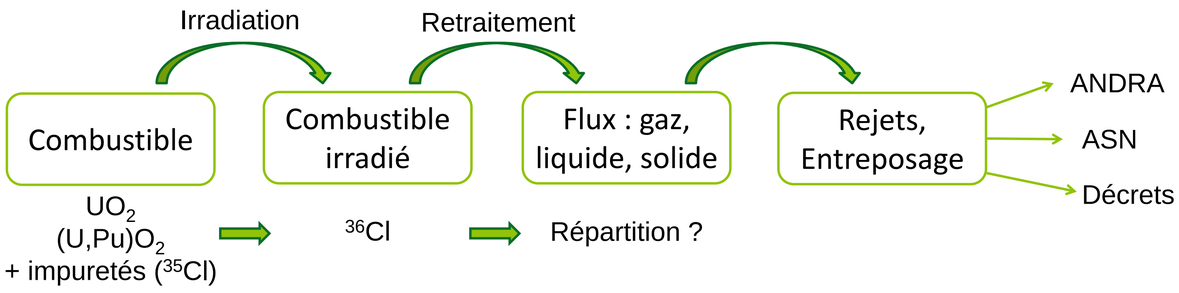
Marlène PEYRILLOUS[a], Marielle CROZET[a], Eric ESBELIN[a], Jérôme RANDON[b], Marie-Hélène GARNIER[a]

[a] Commissariat à l'Energie Atomique, Centre de Marcoule, DEN/MAR/DRCP, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex
[b] Université Claude Bernard Lyon 1, I.S.A, 43 bvd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne

Dans le contexte général du recyclage des combustibles nucléaires usés, plusieurs isotopes présentent un intérêt particulier dans le cadre de la veille sur les émetteurs β-γ, parmi eux, le chlore 36. Le ^{36}Cl est un émetteur β^- issu de l'activation de l'impureté chlore 35 contenue dans l'oxyde. La teneur exacte en impureté est inconnue mais répond aux spécifications de fabrication du combustible. Lors du retraitement du combustible irradié, sa teneur dans les rejets est soumise à des réglementations (ANDRA, ASN, décrets). Afin de réaliser une cartographie de la répartition de cet isotope dans les différents flux du retraitement du combustible irradié, il est nécessaire de connaître précisément la valeur d'entrée du ^{36}Cl dans le procédé. Une mesure précise de la teneur du chlore 36 dans le combustible nucléaire irradié est nécessaire.

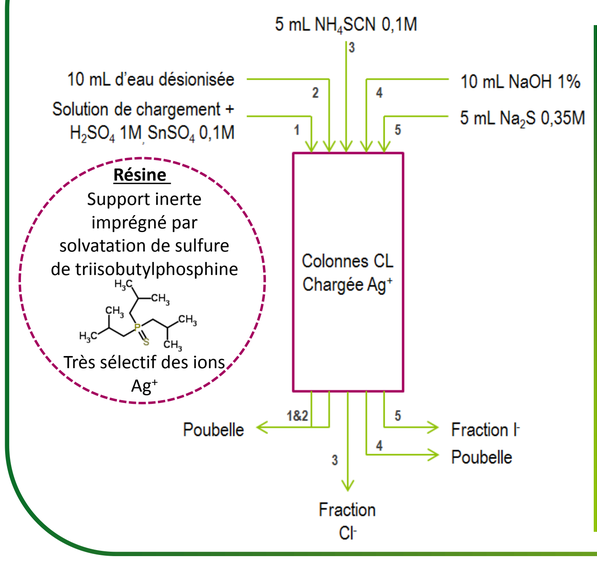
^{36}Cl

Origine : activation d'impuretés (^{35}Cl)
Désintégration: β^- 98% ; β^+ 2%
Période: $T_{1/2}$ = 300 000 ans
Energie: E_{moyen} = 321 keV ; E_{max} = 710 keV



1- Principe

➢ Résines Triskem® permettant d'extraire sélectivement les chlorures des iodures



➢ Facteur de décontamination $Df = \frac{N_0}{N_a}$

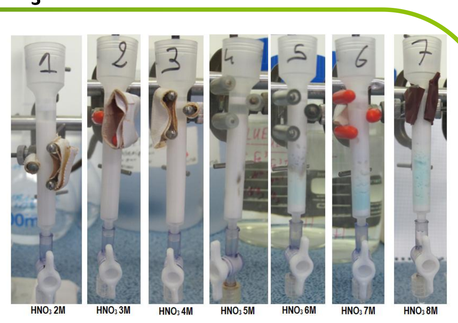
Elément	Df dans la fraction Cl^-	Df dans la fraction I^-
Ba	>1000	>600
Cd	>6900	>7700
Co	>170	>1500
Cr	>29	>430
Cs	>200	>6200
Cu	>210	>190
Mn	>210	>370
Ni	>170	>320
Pb	>300	>720
Rb	>16	>2300
Sr	>180	>17000
U	>1900	>200
Zn	>32	>11
^{60}Co	>320	>320
^{137}Cs	>150	>150
$^{90}Sr/^{90}Y$	>180	>160
^{36}Cl	NA	>160
^{129}I	>420	NA

N_0 : nombre de coup net de l'élément dans A_0 (blanc)
N_A : nombre de coup net de l'élément dans la solution A

Zulauf, A., et al.(2010)

2- Comportement des résines CL en milieu HNO_3

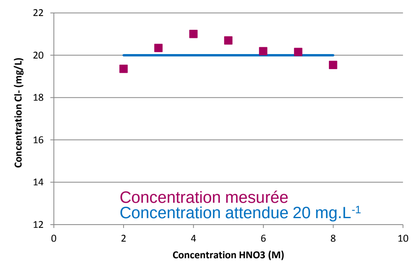
➢ Paramètres de l'analyse
- Conditionnement de la colonne avec HNO_3 1M
- Etape 1, avec HNO_3 (à la place de H_2SO_4) en concentration comprise entre 2 et 8M
- $[Cl^-]$ = 20 mg.L^{-1}dans tous les échantillons



➡ **Altération visuelle de la résine**

➢ Suivi de la concentration en Cl^-
- Concentrations obtenues après élution au NH_4SCN :

Malgré l'aspect de la résine après le chargement de l'échantillon en HNO_3, le rendement de récupération des chlorures est proche de 100% aux incertitudes de mesure près.



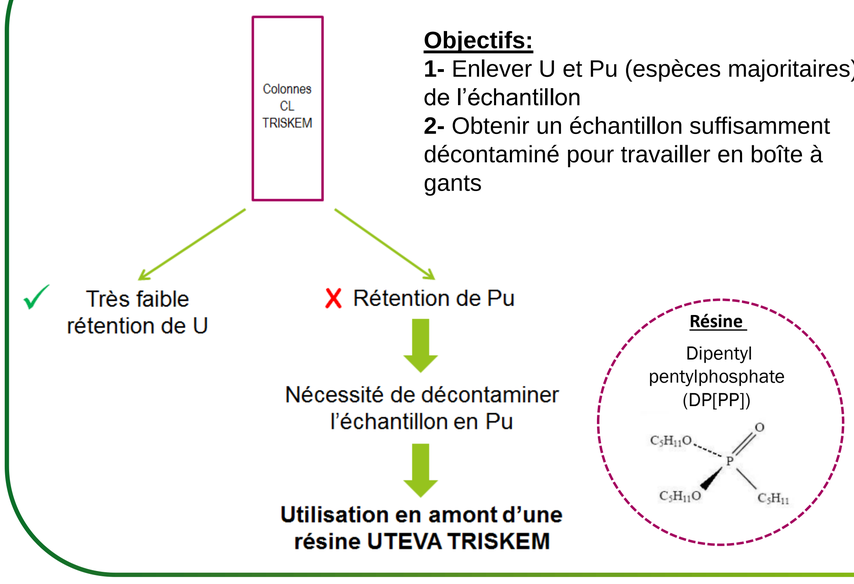
- Concentrations testées dans HNO_3 1M : 5 < $[Cl^-]$ < 25 mg.L^{-1} (rendement ~ 100%)

➡ **Choix du domaine d'utilisation de la résine : $[HNO_3]$ < 4M**

Premiers essais

4- Couplage résine UTEVA + CL

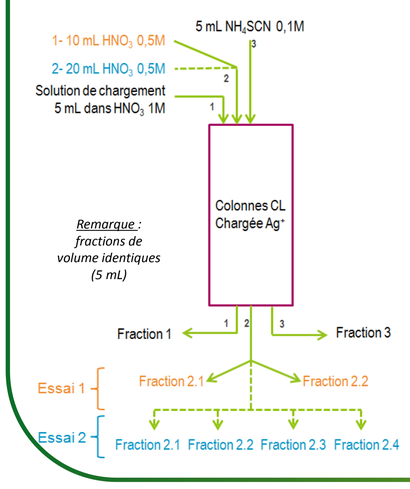
➢ Utilisation d'une résine spécifique



Objectifs:
1- Enlever U et Pu (espèces majoritaires) de l'échantillon
2- Obtenir un échantillon suffisamment décontaminé pour travailler en boîte à gants

3- Comportement des résines CL vis-à-vis de U et Pu

➢ Deux essais indépendants
- Etape 1 à 3 pour U
- Etape 1 à 2 pour Pu



➢ Affinité des résines CL vis-à-vis des actinides U et Pu (mesure par fluorescence X)

Echantillon	Quantité U (mg)	Quantité Pu (mg)
Solution initiale	41 ± 4,1	5,5 ± 0,55
Fraction 1	24 ± 2,4	0,50 ± 0,05
Fraction 2.1	18,5 ± 1,9	3,3 ± 0,33
Fraction 2.2	< LD	0,66 ± 0,066
Fraction 3	< LD	*Sans objet*
Total fractions	**42,5 ± 3,1**	**4,46 ± 0,34**

Essai 1:

L'étape de lavage est suffisante pour U mais pas pour Pu qui semble rester sur la colonne

Echantillon	Quantité Pu (mg)
Solution initiale	5,3 ± 0,53
Fraction 1	0,65 ± 0,065
Fraction 2.1	3,05 ± 0,31
Fraction 2.2	0,44 ± 0,044
Fraction 2.3	0,26 ± 0,026
Fraction 2.4	0,24 ± 0,024
Fraction 3	*Sans objet*
Total fractions	**4,64 ± 0,32**

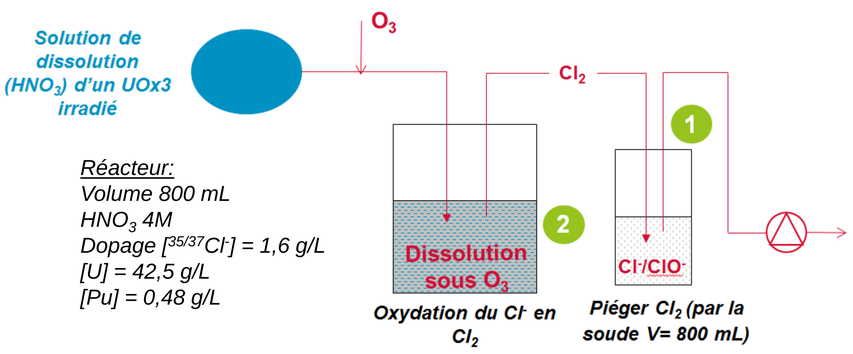
Essai 2:

L'étape de lavage est toujours insuffisante pour Pu.
Si Pu reste sur la colonne il va précipiter en milieu basique et risque de colmater la colonne.

ESSAI EN HAUTE ACTIVITE

Stratégie analytique

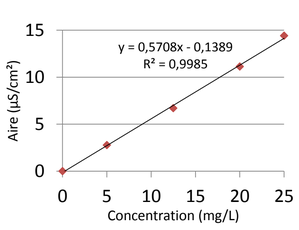
➢ Ozonation d'une solution de dissolution en milieu acide nitrique de combustible nucléaire irradié préalablement dopée en Cl naturel

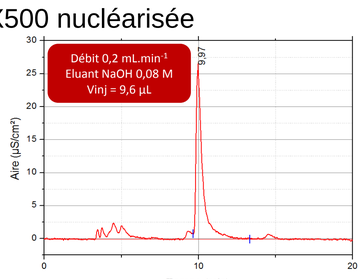


1. Mesure Cl^- contenu dans le piège sodique
2. Mesure Cl^- résiduel dans la solution de dissolution

1 Analyse du piège sodique par chromatographie ionique

➢ Gamme étalon Cl^- de 0 à 25 mg.L^{-1}
➢ Piège dilué par 20 (matrice NaOH 0,2 M)
➢ Appareillage Dionex DX500 nucléarisée

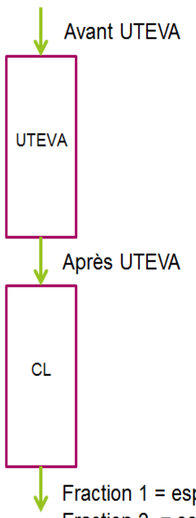




$[Cl^-]_{mesuré}$ = 420 mg.L^{-1} soit 80 % de Cl^- extrait

➡ **Extraction du chlore non quantitative**

2 Analyse du chlore résiduel



Fraction 1 = espèces non retenues
Fraction 2 = solution de rinçage
Fraction 3 = solution contenant Cl^-

Photo de la colonne UTEVA dans un caisson de la chaîne blindée analyse de l'INB Atalante

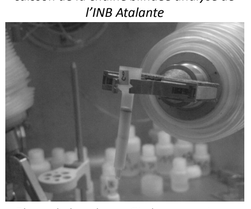


Photo de la colonne CL dans un caisson de la chaîne blindée analyse de l'INB Atalante

➢ Elimination de U et Pu avec la résine UTEVA Triskem®
➢ Extraction sélective des Cl^- avec la résine CL Triskem®
➢ Echantillons analysés:
- Echantillon 1 : solution ozonée / ***$C1_{attendue}$ = 13 mg.L^{-1}***
- Echantillon 2 : solution ozonée dopée en Cl^- / ***$C2_{attendue}$ = 23 mg.L^{-1}***

➢ Analyse des fractions

	Mesure fluorescence X		Mesure γ	
Echantillon	Concentration U (mg.L^{-1})	Concentration Pu (mg.L^{-1})	Activité ^{241}Am (Bq.L^{-1}) ± 50%	Activité ^{137}Cs (Bq.L^{-1}) ± 10%
Avant UTEVA	9450 ± 950	123 ± 12	$1,8.10^9$	5.10^{10}
Après UTEVA	< LD	< LD	ND	ND
Fraction 1	< LD	< LD	$7,5.10^8$	$2,4.10^{10}$
Fraction 2	< LD	< LD	$1,7.10^8$	$4,7.10^9$
Fraction 3	< LD	< LD	< LD	< LD
	LD=0,5 mg.L^{-1}		*LD=6.10^5 Bq.L^{-1}*	*LD=9.10^5 Bq.L^{-1}*

➡ **Décontamination suffisante en émetteurs γ pour analyser les échantillons en boîte à gants**

Hypothèses pour le bilan O_3 :

1- Montage étanche
2- $[Cl^-]$ présente avant ajout dans la solution de dissolution est négligeable

➢ Résultats de l'analyse par chromatographie ionique sur la fraction 3 :
- Echantillon 1 : $C1_{mesurée}$ = 12,0 ± 1,2 mg.L^{-1}
- Echantillon 2 : $C2_{mesurée}$ = 19,4 ± 1,9 mg.L^{-1}

➡ **Résultats cohérents avec les valeurs attendues**

L'extraction sélective des chlorures est quantitative. Un prochain essai avec un dopage en ^{36}Cl doit permettre de valider la finalité du protocole par la mesure par scintillation de cet émetteur β.