

Résines Césium

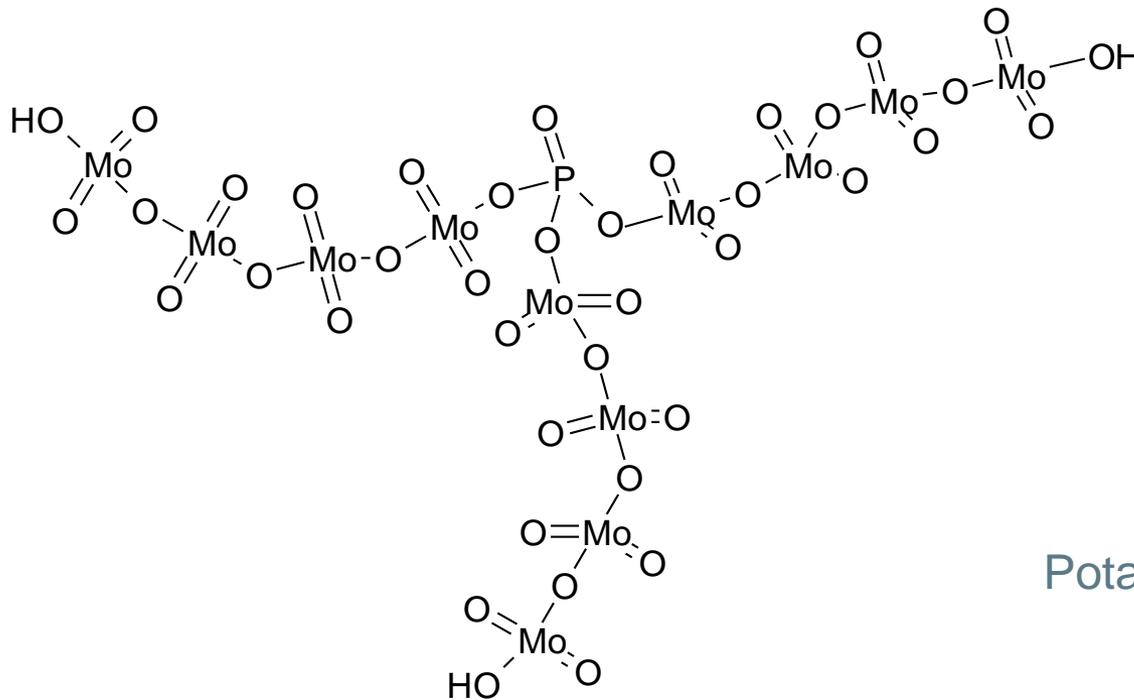
- AMP-PAN
- KNiFC-PAN

Sommaire

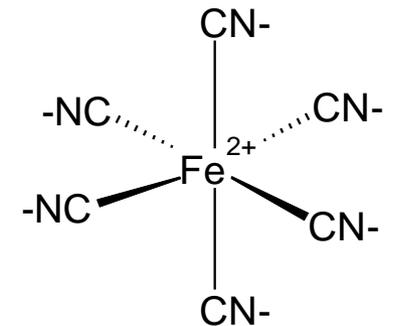
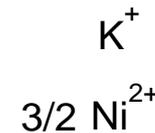
- Présentation
- Comparaison AMP/AMP-PAN
- Propriétés du support PAN
- Propriétés des résines Césium
- Applications
- Conclusions

Présentation

- AMP-PAN et KNiFC-PAN ont été développées par le Dr Sebesta de l'Université Technique de Prague (Czech Republic)
- AMP et KNiFC connus pour leurs propriétés pour Cs



Ammonium MolybdoPhosphate



Potassium(K) Nickel FerroCyanate

Comparaison AMP/AMP-PAN

- Comparaison sur cinétique de fixation de Cs et capacité en Cs de poudre de AMP et AMP-PAN par Sebesta et al. => **Résultats similaires**

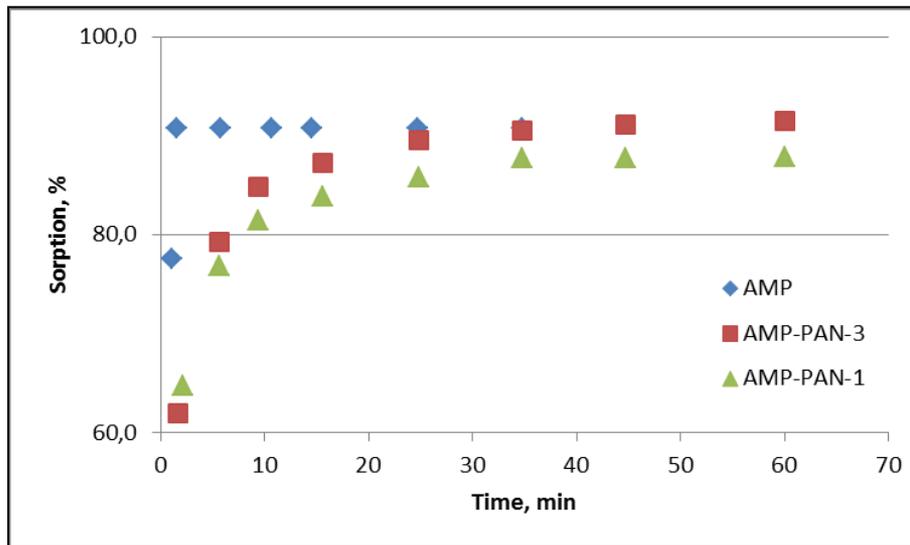


Figure 1: Cinétique de sorption du Cs sur AMP poudre et AMP-PAN; 10^{-3}M CsCl dans 0.1M HCl [1]. AMP-PAN-1 (58,4% H_2O en masse), AMP-PAN-3 (45,0% H_2O en masse)

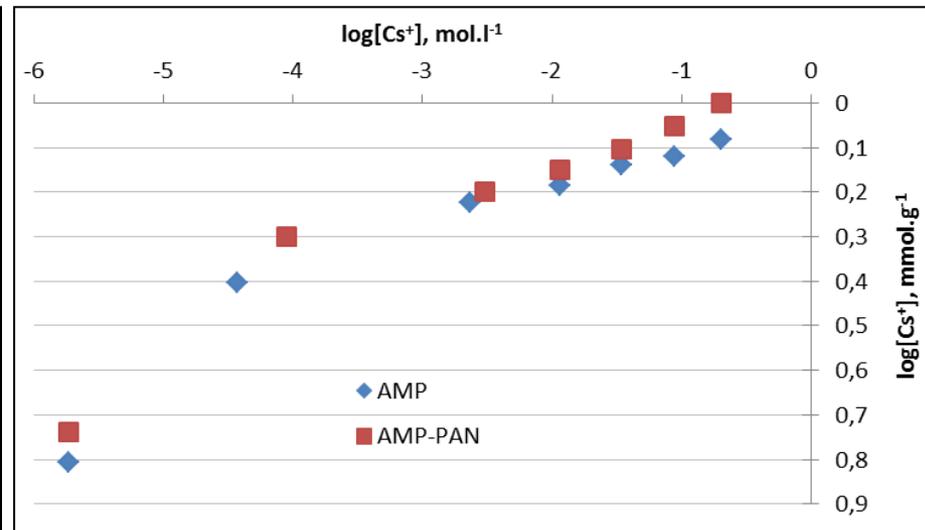


Figure 2: Isotherme de sorption de Cs sur AMP poudre et AMP-PAN [1].

[1] Sebesta F., Stefula V.. Composite Ion Exchanger with Ammonium Molybdophosphate and its Properties, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol.140, No.1 (1990), 15-21.

Propriétés du support PAN^[2]

- Polyacrylonitrile (PAN => $\text{CH}_2=\text{CHCN}$) choisi pour sa synthèse rapide, simple et peu coûteuse
- Quelques propriétés des polymères PAN:
 - Résistance à la plupart des solvants et composés chimiques, aux UV, à la chaleur, aux micro-organismes
 - Stable aux irradiations
 - Chimiquement stable
 - Soluble dans les solvants aprotiques
 - Hydrolyse de PAN est accélérée lorsque PAN est
 - en solution,
 - à températures > 90°C pour les milieux acides et neutres et entre 30-50°C en milieu alcalin,

[2] Sebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes, Contractor Report SAND95-2729, November 1995

Propriétés des résines Cs 1/3

	AMP-PAN	KNiFC-PAN
Capacité dynamique*	64 mg Cs/g résine sèche [3]	256 mg Cs/g résine sèche [4]
Densité	0.27 g résine sèche.mL ⁻¹	0.20 g.mL ⁻¹
Résistance aux Radiations	10 ⁶ Gy	NA
Utilisations	Milieu acide à neutre (effluents nucléaires, échantillons de l'environnement)	Faiblement acide à basique (échantillons de l'environnement)

L'inclusion du principe actif dans la matrice PAN permet de

- Stabiliser les fines poudres dans un support polymérique organique
- Contrôler la granulométrie, la porosité et le taux de pontage
- % AMP/KNiFC dans le produit final

*Capacité dynamique, $DC = \frac{([Cs^+]_0 - [Cs^+])V}{M}$ avec

V=volume à un % connu de relargage de Cs (litres),
 $[Cs^+]_0$ = concentration initiale en Cs (g.l⁻¹)

M=masse de résine (masse sèche, gramme)
 $[Cs^+]$ =Concentration en Cs dans l'éluat (g.l⁻¹)

[3] Herbst R.S. et al., Integrated AMP-PAN, TRUEX, and SREX Flowsheet Test to Remove Cesium, Surrogate Actinide Elements, and Strontium from INEEL Tank Waste Using Sorbent Columns and Centrifugal Contactors, INEEL/EXT-2000-00001, January 2000

[4] Kamenik J., Comparison of Some Commercial and Laboratory Prepared Caesium Ion-Exchangers, Czechoslovak Journal of Physics, Vol.53 (2003), Suppl.A, A571-A576

Propriétés des résines Cs 2/3

- AMP-PAN:
 - Cinétique rapide, résistance aux radiations, stable en milieu acide

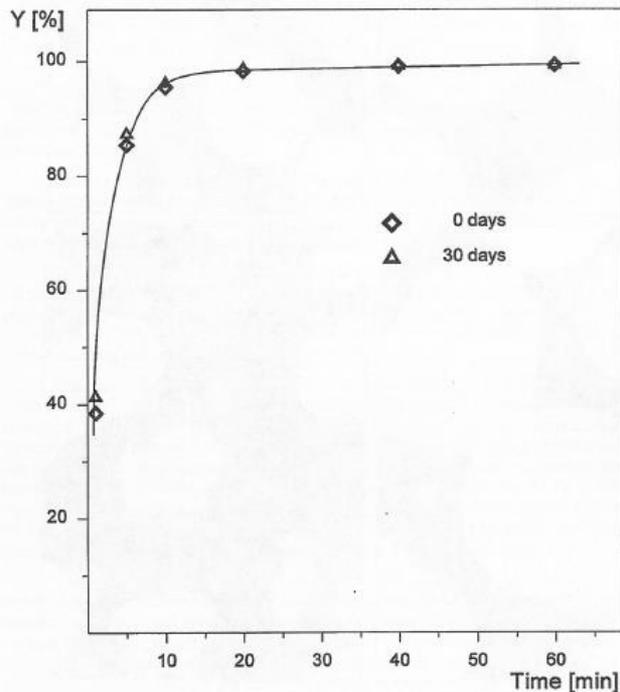


Figure 3: Cinétique de sorption de ^{137}Cs sur AMP-PAN dans une solution $1\text{M HNO}_3 + 1\text{M NaNO}_3$ [2]

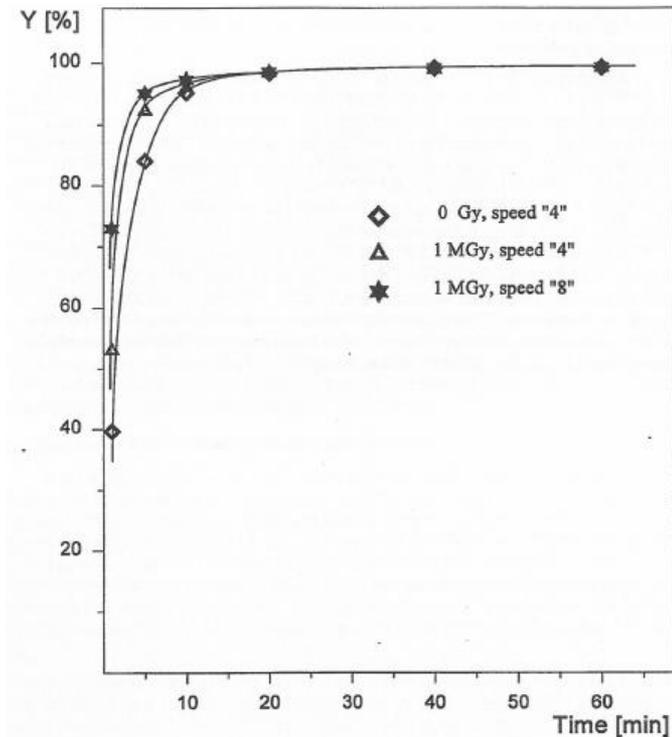


Figure 4: Cinétique de sorption de ^{137}Cs sur AMP-PAN dans une solution $1\text{M HNO}_3 + 1\text{M NaNO}_3$ et incidence de la vitesse d'agitation [2]

[2] Sebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes, Contractor Report SAND95-2729, November 1995

Propriétés des résines Cs 3/3

- AMP-PAN:
 - Charge de l'échantillon en milieu acide
 - Elution du Cs
 - Solutions de sels d'ammonium concentrés (p.ex. 5M NH_4Cl , 5M NH_4NO_3)
 - Dissolution de AMP et rinçage de la matrice PAN avec solutions alcaline concentrées (p.ex. NaOH 5M)
 - Comptage en spectrométrie γ de la résine chargée en Cs ou bien de la fraction Cs élué
- KNiFC-PAN:
 - Charge de l'échantillon en milieu faiblement acide à faiblement basique
 - Comptage en spectrométrie γ de la résine chargée en Cs

Applications des Résines Césium

- Effluents liquides radioactifs
- Echantillons d'eau de mer
- Echantillons de lait et d'urine

Utilisation de AMP-PAN pour la séparation du Cs dans les effluents radioactifs^{[2][5][6][7]}

- Résistance aux radiations de AMP-PAN => adéquate pour la mesure de Cs dans les déchets radioactifs liquides
- AMP-PAN = 1^{ère} étape du process de décontamination de RN de déchets radioactifs

[5] Brewer K.N. et al., AMP-PAN column Tests for the Removal of ¹³⁷Cs from Actual and Simulated INEEL High-Activity Wastes, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, 959-964

[6] John J. et al., Application of a New Inorganic-Organic Composite Absorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for the separation of Radionuclides from Liquide Radioactive Wastes, Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1999, 155-158

[7] Todd T.A. et al. Cesium sorption from Concentrated acidic Tank Wastes using Ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents, J. Radioanal. Nuc. Chem., Vol.254, No.1 (2002) 47-52

Utilisation de AMP-PAN pour la séparation du Cs dans les effluents radioactifs^{[2][5][6][7]}

- Procédure
 - Echantillons simulés ($100\text{Bq.ml}^{-1} \text{ }^{137}\text{Cs}$) et réels
 - Colonnes de 1,5mL
 - Débits:
 - charge: $39\text{-}41\text{mL.h}^{-1}$,
 - Rinçage ($0,1\text{M KNO}_3/0,1\text{M HNO}_3$): $39\text{-}41 \text{ mL.h}^{-1}$,
 - Elution ($5\text{M NH}_4\text{NO}_3/0,1\text{M HNO}_3$): $4\text{-}6 \text{ mL.h}^{-1}$.
 - 2 cycles par colonne:
 - 1 cycle consiste en:
 - Charge de l'échantillon (jusqu'à 1,6l pour échantillon réel et 6,1l pour échantillon simulé)
 - Rinçage de la colonne
 - Elution de Cs

Utilisation de AMP-PAN pour la séparation du Cs dans les effluents radioactifs^{[2][5][6][7]}

- Résultat échantillons réels
 - Relargage de 0,15% de Cs après 1,5l de charge au 1^{er} cycle
 - Relargage de 0,53% de Cs après 1,245l de charge au 2nd cycle
 - **Facteur de Décontamination >3000**
 - Rendement moyen en Cs dans la fraction d'élution après les 2 cycles: ~87%
 - 83% Cs élués dans 45ml 5M NH₄NO₃

Utilisation de AMP-PAN pour la séparation du Cs dans les effluents radioactifs^{[2][5][6][7]}

- Résultats échantillons simulés, surchargés en Cs
 - Relargage de 50% Cs après 4,8l de charge au 1^{er} cycle
 - Relargage de 50% Cs après 4,05l load de charge au 2nd cycle
 - Rendement moyen en Cs dans la fraction d'élution après 1^{er} cycle: >70%
 - Plus de 70% Cs élués dans 75ml 5M NH₄NO₃/0,1M HNO₃,
 - ~40% Cs restent fixés sur AMP-PAN => conditions d'élution de Cs à optimiser

Mesures de Cs dans l'eau de mer^{[8][9]}

- Procédure:
 - Volume échantillon = 100L,
 - Echantillons acidifiés (pH 1-2) et bruts,
 - Colonnes de 25ml de AMP-PAN et KNiFC-PAN,
 - Débit: maximum à 300ml.min⁻¹,
 - Mesure de Cs fixé sur résine en spectrométrie Gamma

[8] Pike et al., Extraction of Cesium from Seawater off Japan using AMP-PAN Resin and Quantification via Gamma Spectrometry and Inductively Coupled Mass Spectrometry, J. Radioanal. Nucl. Chem, DOI 10.1007/s10967-012-2014-5, 2012

[9] Kamenik J. et al., Fast Concentration of Dissolved forms of Cesium Radioisotopes from Large Seawater Samples, J. Radioanal. Nucl. Chem, DOI 10.1007/s10967-012-2074-4, 2012

Mesures de Cs dans l'eau de mer^{[8][9]}

Résultats

Résines	Matrice	Rendement chimique en Cs/%
AMP-PAN	Eau de mer acidifiée (pH 1)	88,1 +/- 3,3
KNiFC-PAN		92,9 +/- 1,1
KNiFC-PAN	Eau de mer brute	90,2 +/- 2,7

- Pour l'eau de mer acidifiée, les 2 résines peuvent être indifféremment utilisées.
- L'acidification ou non de l'échantillon n'a pas d'incidence sur le rendement de sorption de Cs.

Mesures de Cs dans l'eau de mer^{[8][9]}

Résultats (Suite)

- Débit optimum: 300ml.min⁻¹.
- A 470ml.min⁻¹ sur KNiFC-PAN, plus de 85% Cs contenus dans 100l d'eau de mer brute sont fixés.
- Pas d'interférences de quantités importantes de Na ou K sur la mesure de Cs tant que la capacité de la résine n'est pas atteinte
- Activité minimum détectable pour échantillons de 100L, comptage de 50-70h:
 - 0,18 Bq.m⁻³ for ¹³⁴Cs,
 - 0,15 Bq.m⁻³ for ¹³⁷Cs.

Mesure de Ca dans les échantillon de lait et d'urine [10][11]

[10] Sebesta et al., Separation and Concentration of Contaminants using Inorganic-Organic Composite Absorbers, 2nd International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, September 20-23, 1994 – Budapest, Hungary.

[11] Kamenik J. et al., Long Term Monitoring of ¹³⁷Cs in Foodstuffs in the Czech Republic, Applied Rad. Isotopes., 67 (2009) 974-977

Mesure de Ca dans les échantillon de lait et d'urine ^{[10][11]}

Lait

Lait frais ($\leq 5l$)
(stabilisation du lait: 2ml
formaldéhyde/1l lait)

- KNiFC-PAN (0,4-1,0mm)
- Lit de résine = 15 ml
- Débit $\leq 50ml.min^{-1}$

- Rinçage avec H₂O chaude
- Transfert dans géométrie de comptage (EtOH) – (séchage)

Pré-traitement

Concentration

Préparation de l'échantillon pour comptage

Comptage en spectrométrie γ

Urine

- Urine de 24h
- Acidification (10ml HCl)
- Dilution jusqu'à 2L avec H₂O

- KNiFC-PAN (0,4-0,8mm)
- Lit de résine = 15 ml
- Débit $\leq 50ml.min^{-1}$

- Rinçage avec H₂O chaude
- Transfert dans géométrie de comptage (EtOH) – (séchage)

Mesure de Ca dans les échantillon de lait et d'urine [10][11]

Résultats:

- Rendement chimique: ~95% Cs sur KNiFC-PAN pour le lait et l'urine,
 - **Lait:**
 - Activité minimum détectable = 2mBq.l^{-1} ^{137}Cs dans 5L de lait
 - Détecteur HPGe,
 - efficacité relative 140%,
 - temps de comptage 600000 s,
 - $\rho = 1\text{g.cm}^{-3}$.

Conclusions

- Résine AMP-PAN adéquate pour la décontamination des déchets liquides radioactifs en radiocésium: facteur de décontamination >3000.
- AMP-PAN/KNiFC-PAN fixent plus de 90% Cs contenus dans des échantillons d'eau de mer de 100L à un débit de 300ml/min⁻¹,
- Résine KNiFC-PAN utilisée pour extraire le césium d'échantillon de lait et d'urine avec rendement chimique ~95%

Merci de votre attention,

Questions?