

# Sélectivité du strontium par le nonatitanate de sodium

Arnaud Villard<sup>1</sup>

Bertrand Siboulet<sup>1</sup>

Guillaume Toquer<sup>1</sup>

Aurélie Merceille<sup>1</sup>

Agnès Grandjean<sup>2</sup>

Jean-François Dufrêche<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

<sup>2</sup> Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD)

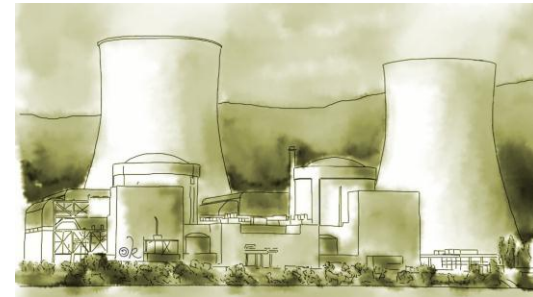




# Introduction

## ■ Contexte

- Génération de  $^{90}\text{Sr}$  lors de la réaction de fission
- Similarité entre calcium et strontium
- Grande quantité de déchets secondaires
- Sorption sur support solide



## ■ Etude du nonatitanate de sodium

- Compréhension phénomènes microscopiques
- Sélectivité du strontium





# Préparation du nonatitanate de sodium

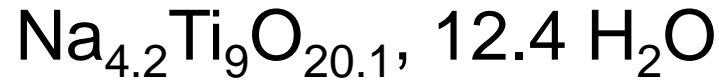
- Synthèse hydrothermale :
  - Isopropoxyde de titane
  - Soude concentrée à 50% massique
  - Eau distillée
- Chauffage à 100°C pendant 24h
- Lavage eau distillée et éthanol
- Séchage à 80°C pendant 24h



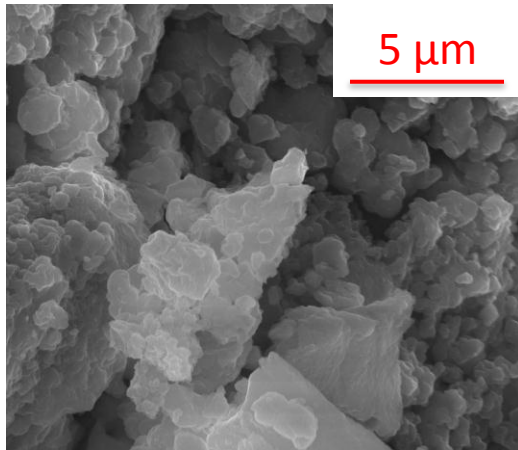


# Caractérisation

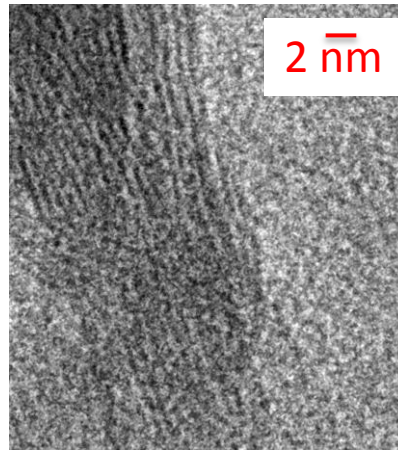
## Analyse élémentaire :



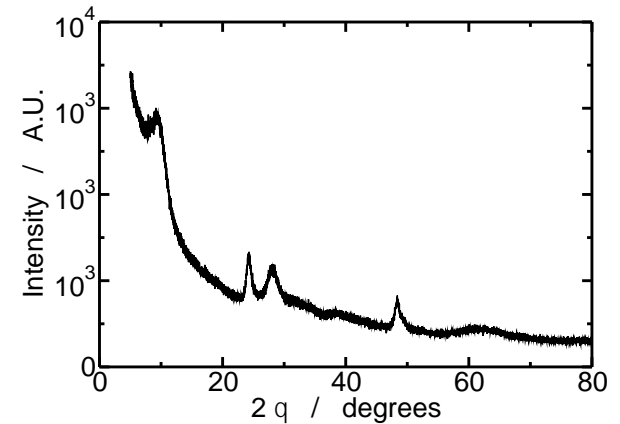
## Caractérisations :



MEB



MET



DRX

Structure localement **lamellaire** d'épaisseur d'environ **1 nm**

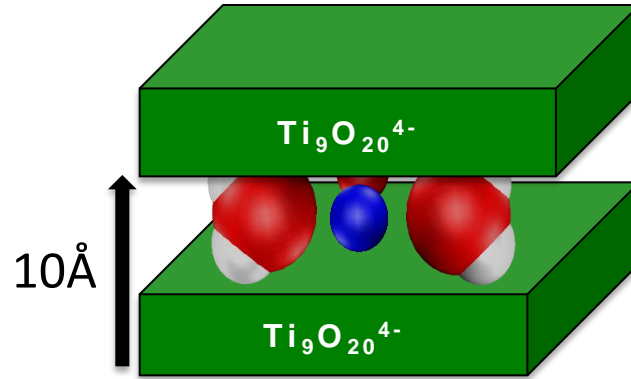


# Représentation géométrique



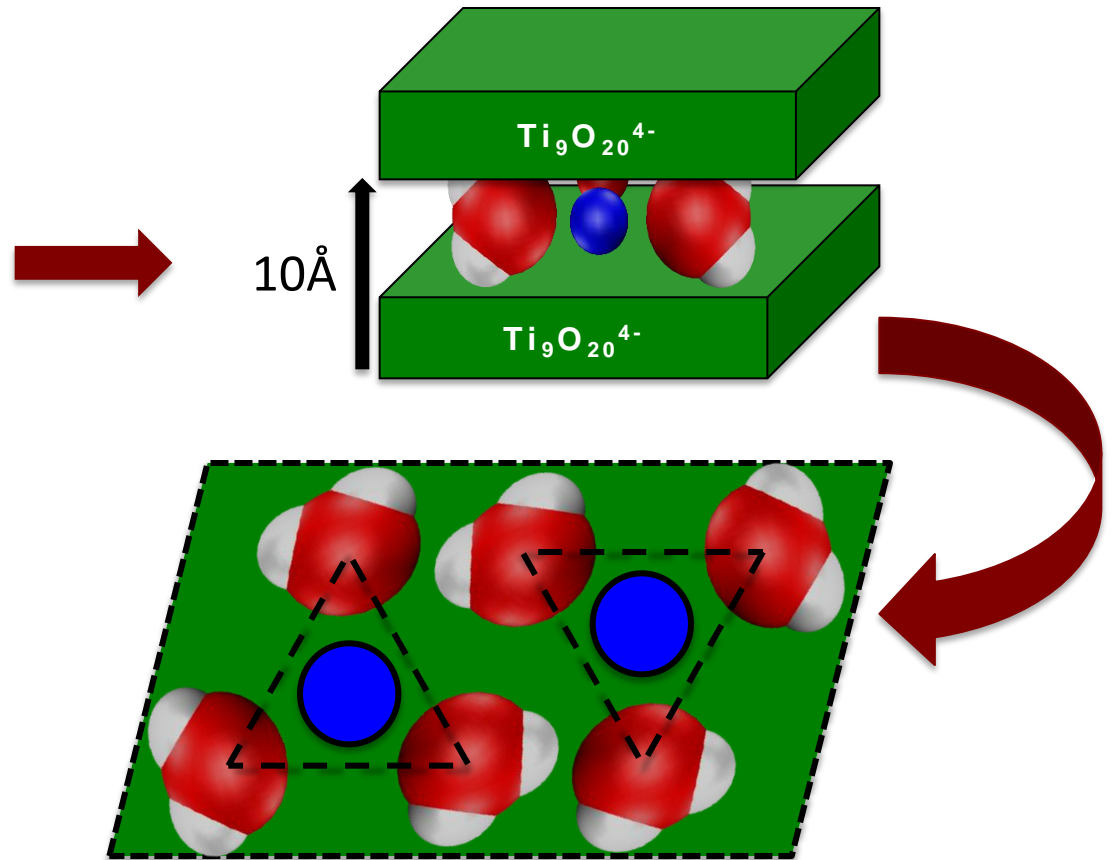


# Représentation géométrique





# Représentation géométrique

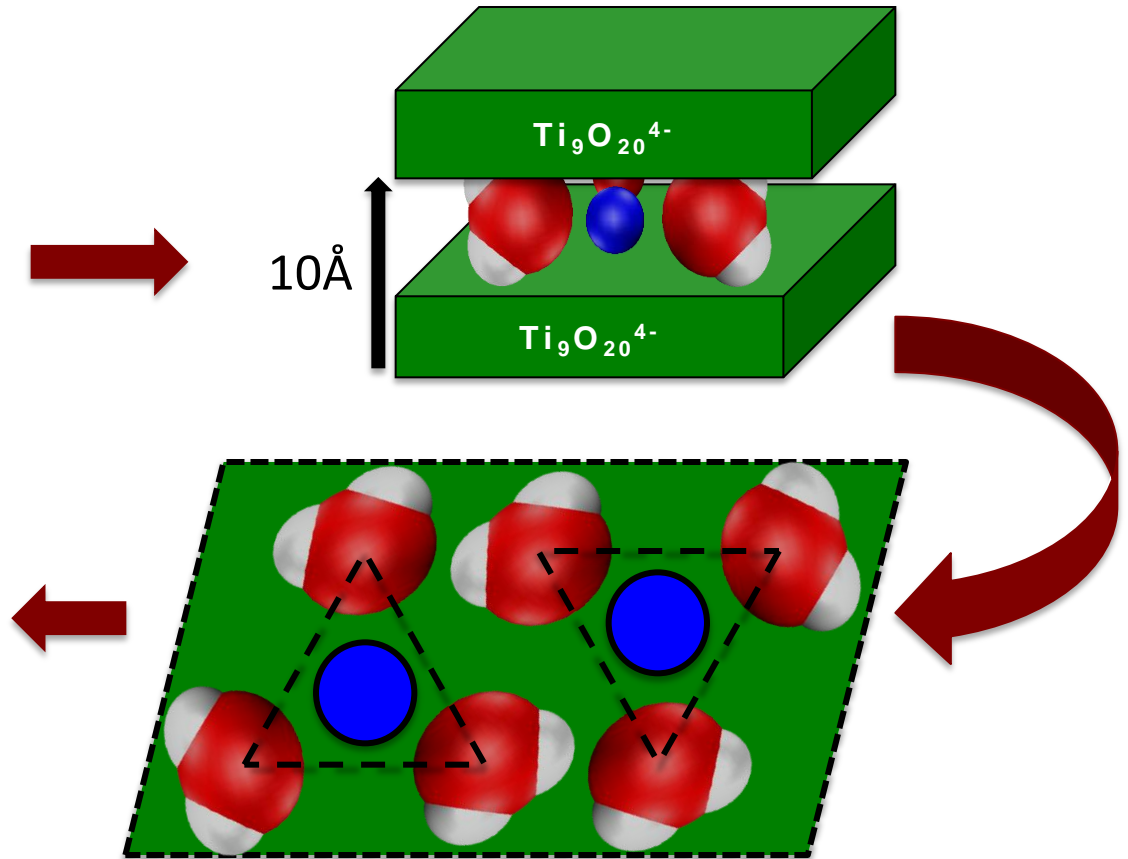




# Représentation géométrique



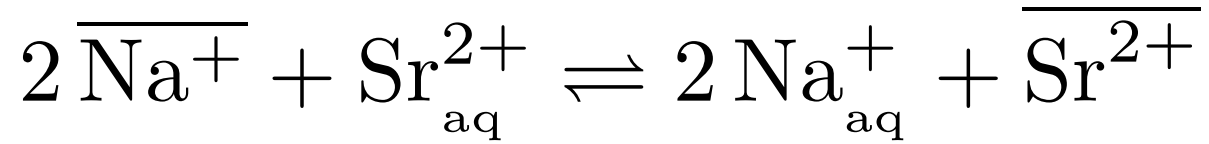
Surface spécifique  
estimée = **1050 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>**







# Préparation solution aqueuse



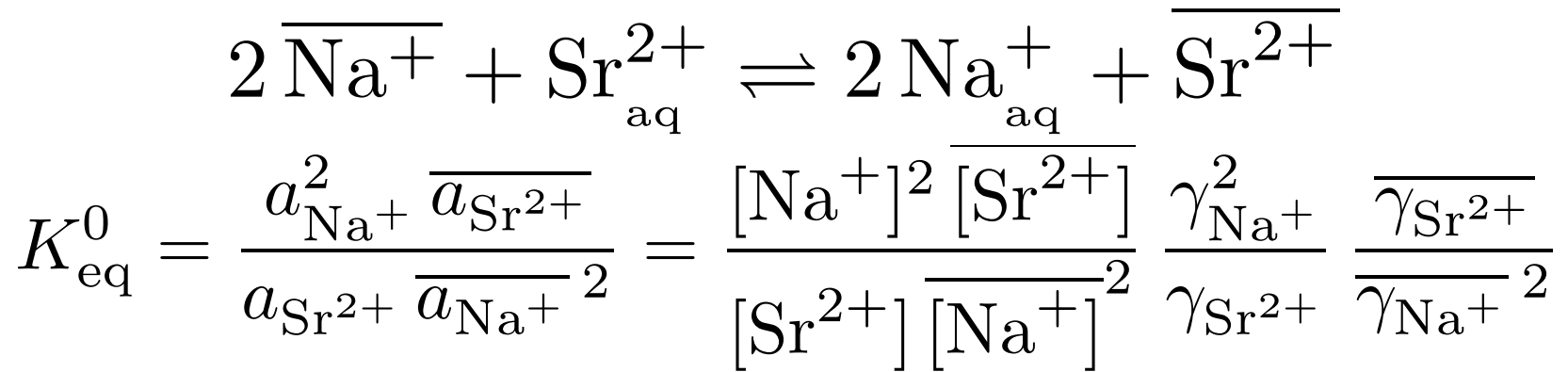


# Préparation solution aqueuse

$$2 \overline{\text{Na}^+} + \text{Sr}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_{\text{aq}}^+ + \overline{\text{Sr}^{2+}}$$
$$K_{\text{eq}}^0 = \frac{a_{\text{Na}^+}^2 \overline{a_{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\text{Sr}^{2+}} \overline{a_{\text{Na}^+}}^2} = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\overline{\text{Sr}^{2+}}]}{[\text{Sr}^{2+}] \overline{[\text{Na}^+]}^2} \frac{\gamma_{\text{Na}^+}^2 \overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}}{\gamma_{\text{Sr}^{2+}} \overline{\gamma_{\text{Na}^+}}^2}$$



# Préparation solution aqueuse



- **Acétate de sodium** → Solution basique à décontaminer



# Préparation solution aqueuse

$$2 \overline{\text{Na}^+} + \text{Sr}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_{\text{aq}}^+ + \overline{\text{Sr}^{2+}}$$
$$K_{\text{eq}}^0 = \frac{a_{\text{Na}^+}^2 \overline{a_{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\text{Sr}^{2+}} \overline{a_{\text{Na}^+}}^2} = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\overline{\text{Sr}^{2+}}]}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{Na}^+}]^2} \frac{\gamma_{\text{Na}^+}^2 \overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}}{\gamma_{\text{Sr}^{2+}} \overline{\gamma_{\text{Na}^+}}^2}$$

- **Acétate de sodium** → Solution basique à décontaminer
- **Nitrate de strontium** → Solution traitement du combustible irradié



# Préparation solution aqueuse

$$2 \overline{\text{Na}^+} + \text{Sr}_{\text{aq}}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Na}_{\text{aq}}^+ + \overline{\text{Sr}^{2+}}$$
$$K_{\text{eq}}^0 = \frac{a_{\text{Na}^+}^2 \overline{a_{\text{Sr}^{2+}}}}{a_{\text{Sr}^{2+}} \overline{a_{\text{Na}^+}}^2} = \frac{[\text{Na}^+]^2 \overline{[\text{Sr}^{2+}]}}{[\text{Sr}^{2+}] \overline{[\text{Na}^+]}^2} \frac{\gamma_{\text{Na}^+}^2 \overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}}{\gamma_{\text{Sr}^{2+}} \overline{\gamma_{\text{Na}^+}}^2}$$

- **Acétate de sodium** → Solution basique à décontaminer
- **Nitrate de strontium** → Solution traitement du combustible irradié
- Charge cationique constante

$$2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{Na}^+] = \text{cste}$$



# Modélisation des coefficients d'activité

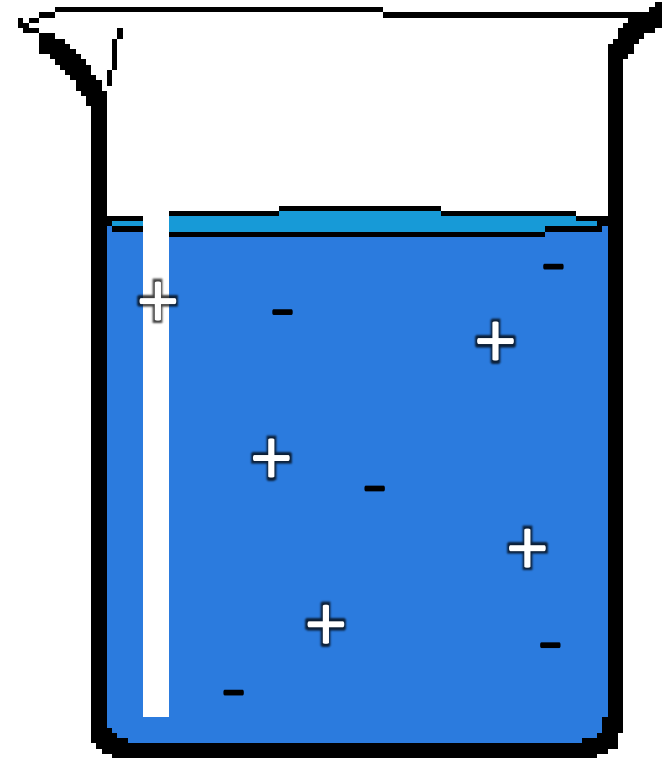
- Solution aqueuse

- Théorie idéale



## ■ Solution aqueuse

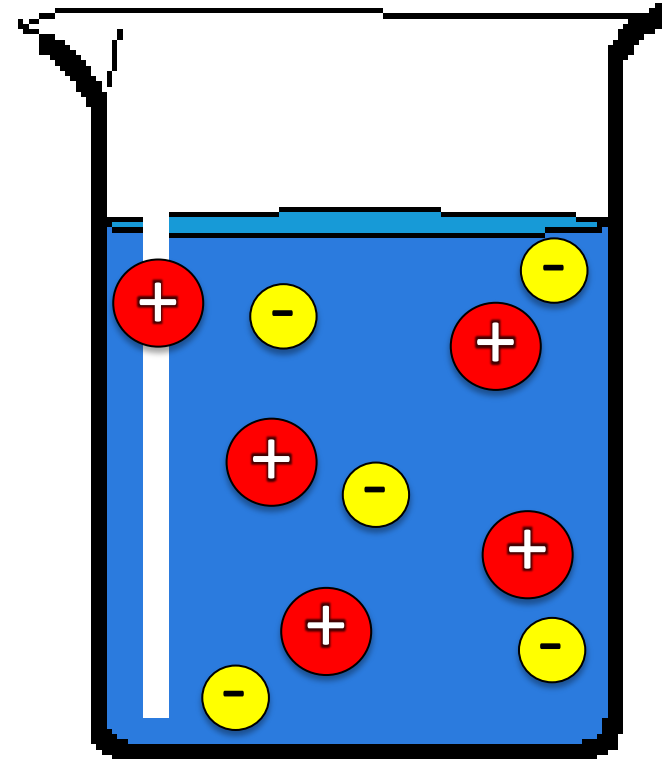
- Théorie idéale
- Théorie **Debye-Hückel**  
(DH :  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )





## ■ Solution aqueuse

- Théorie idéale
- Théorie **Debye-Hückel**  
(DH :  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ )
- Théorie **Mean Spherical Approximation**  
(MSA : 1 mol.L $^{-1}$ )







# Modélisation des coefficients d'activité

## ■ Solide

### — Théorie idéale



# Modélisation des coefficients d'activité

## ■ Solide

- Théorie idéale
- Modèle **électrostatique**  
(à 2D)





# Modélisation des coefficients d'activité

## ■ Solide

- Théorie idéale
- Modèle **électrostatique**  
(ion = charge sur 1 plan)
- Modèle **Solution Régulière** (interaction entre plus proches voisins)

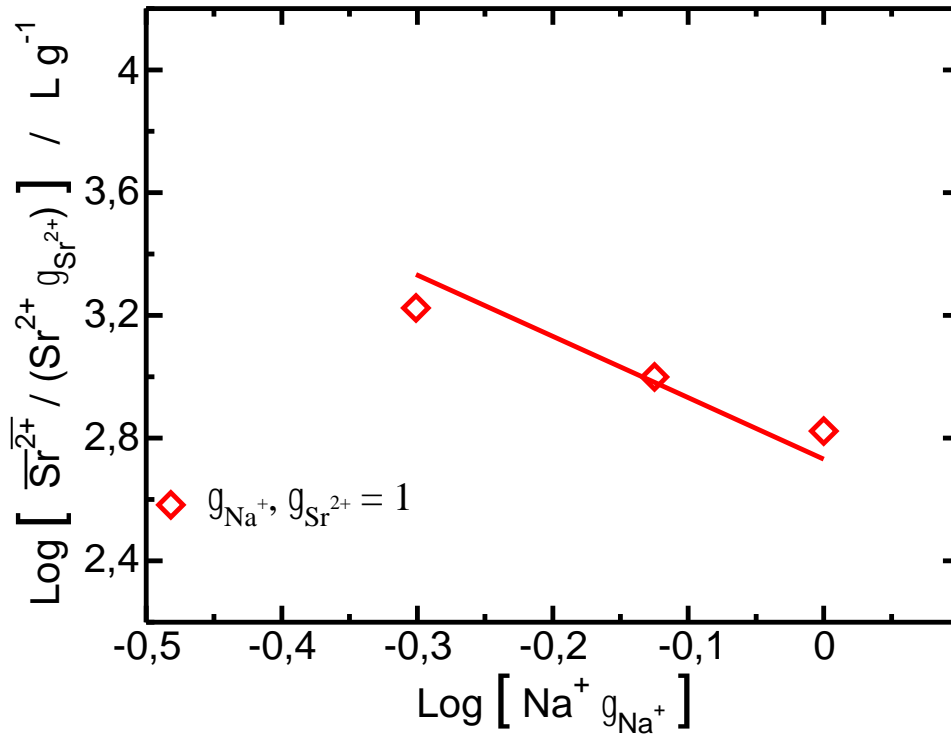




# Constante d'équilibre

Manipulation **infiniment diluée** → coefficient **activité du solide = 1**

$$K_{eq}^0 = \frac{a_{Na^+}^2 \overline{a_{Sr^{2+}}}}{a_{Sr^{2+}} \overline{a_{Na^+}}^2} = \frac{[Na^+]^2 \overline{[Sr^{2+}]}}{[Sr^{2+}] \overline{[Na^+]}^2} \frac{\gamma_{Na^+}^2}{\gamma_{Sr^{2+}}} \frac{\cancel{\overline{\gamma_{Sr^{2+}}}}}{\cancel{\overline{\gamma_{Na^+}}^2}}$$

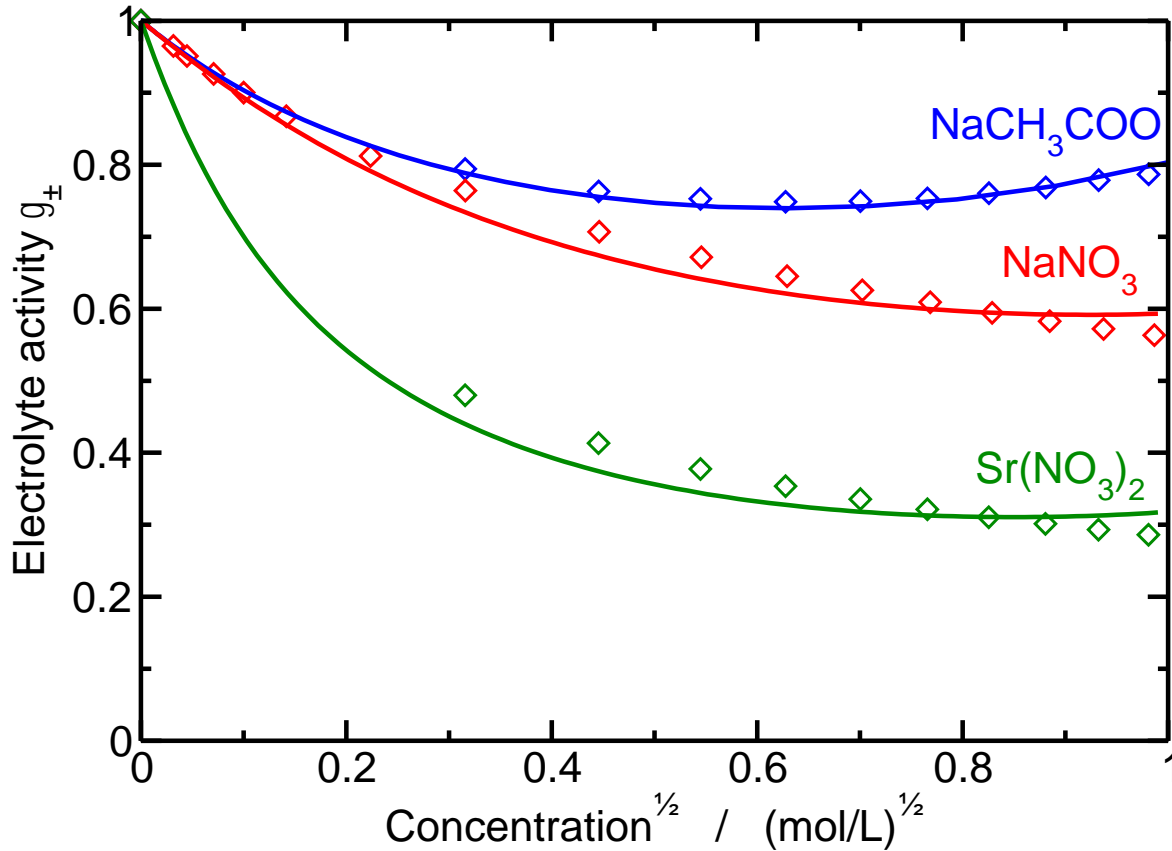


Modèle idéal :  
 $K_{eq} = 2.28 \times 10^7$



# Théorie MSA avec association

Paramétrisation du modèle par **ajustement**



<u>Élément</u>	<u>Diamètre hydraté (Å)</u>
Sr <sup>2+</sup>	5.68
Na <sup>+</sup>	4.89
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.78

<u>Sel</u>	<u>Constante Association</u>
NaCH <sub>3</sub> COO	0
NaNO <sub>3</sub>	1.76
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.42

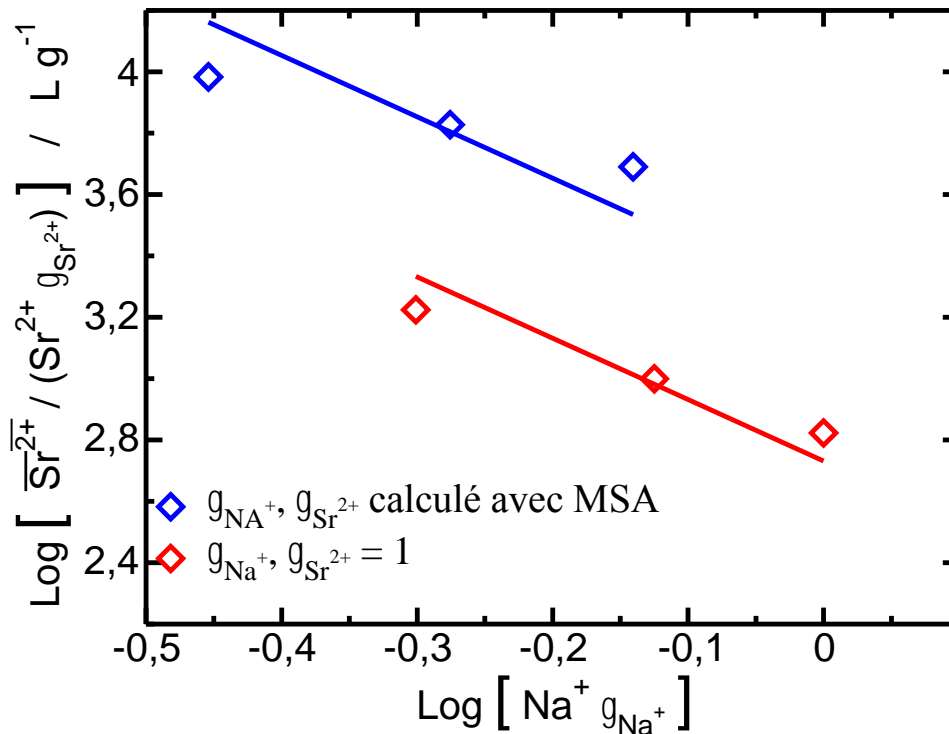
**Modèle valable jusqu'à 1 mol.L<sup>-1</sup> et pour les mélanges**



# Constante d'équilibre

Manipulation **infiniment diluée** → coefficient **activité du solide = 1**

$$K_{eq}^0 = \frac{a_{Na^+}^2 \overline{a_{Sr^{2+}}}}{a_{Sr^{2+}} \overline{a_{Na^+}}^2} = \frac{[Na^+]^2 \overline{[Sr^{2+}]}}{[Sr^{2+}] \overline{[Na^+]^2}} \frac{\gamma_{Na^+}^2}{\gamma_{Sr^{2+}}} \frac{\cancel{\gamma_{Sr^{2+}}}}{\cancel{\gamma_{Na^+}^2}}$$



Modèle MSA :

$$K_{eq} = 2.24 \times 10^8$$

Modèle idéal :

$$K_{eq} = 2.28 \times 10^7$$



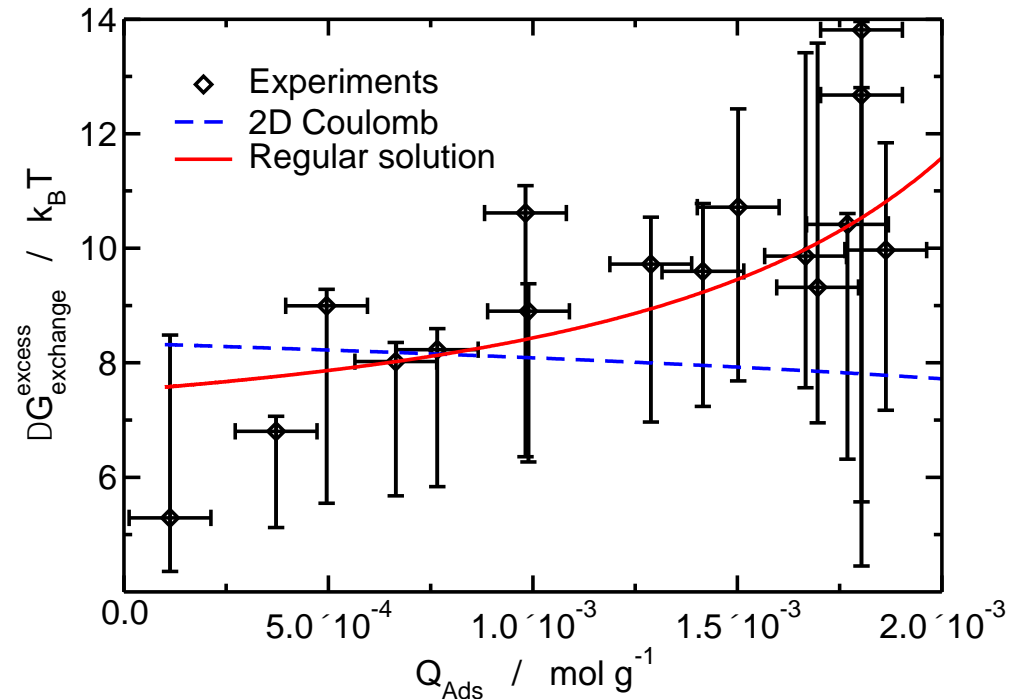
# Energie d'excès du solide

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{Sr} \rightarrow 2 \text{Na}}^{\text{excess}} &= 2 k_B T \ln(\overline{\gamma_{\text{Na}^+}}) + k_B T \ln(K_{eq}) - k_B T \ln(\overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}) \\ &= k_B T \ln \left( \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{Sr}^{2+}] \gamma_{\text{Na}^+}^2}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{Na}^+}]^2 \gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \right)\end{aligned}$$



# Energie d'excès du solide

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{Sr} \rightarrow 2\text{Na}}^{\text{excess}} &= 2 k_B T \ln(\overline{\gamma_{\text{Na}^+}}) + k_B T \ln(K_{eq}) - k_B T \ln(\overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}}) \\ &= k_B T \ln \left( \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{Sr}^{2+}] \gamma_{\text{Na}^+}^2}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{Na}^+}]^2 \gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \right)\end{aligned}$$



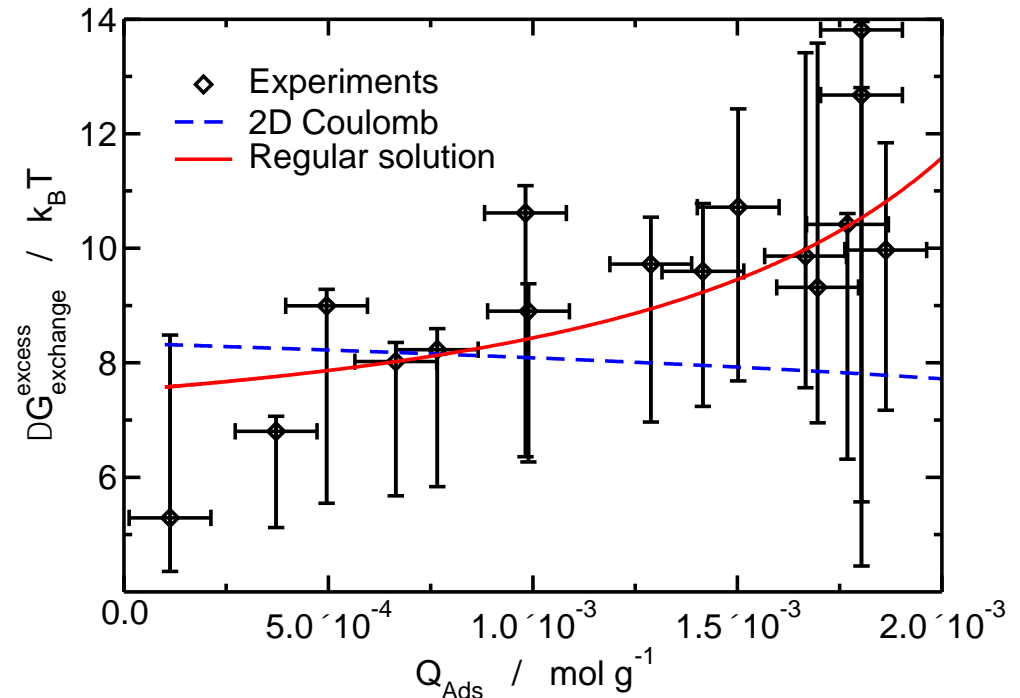




# Energie d'excès du solide

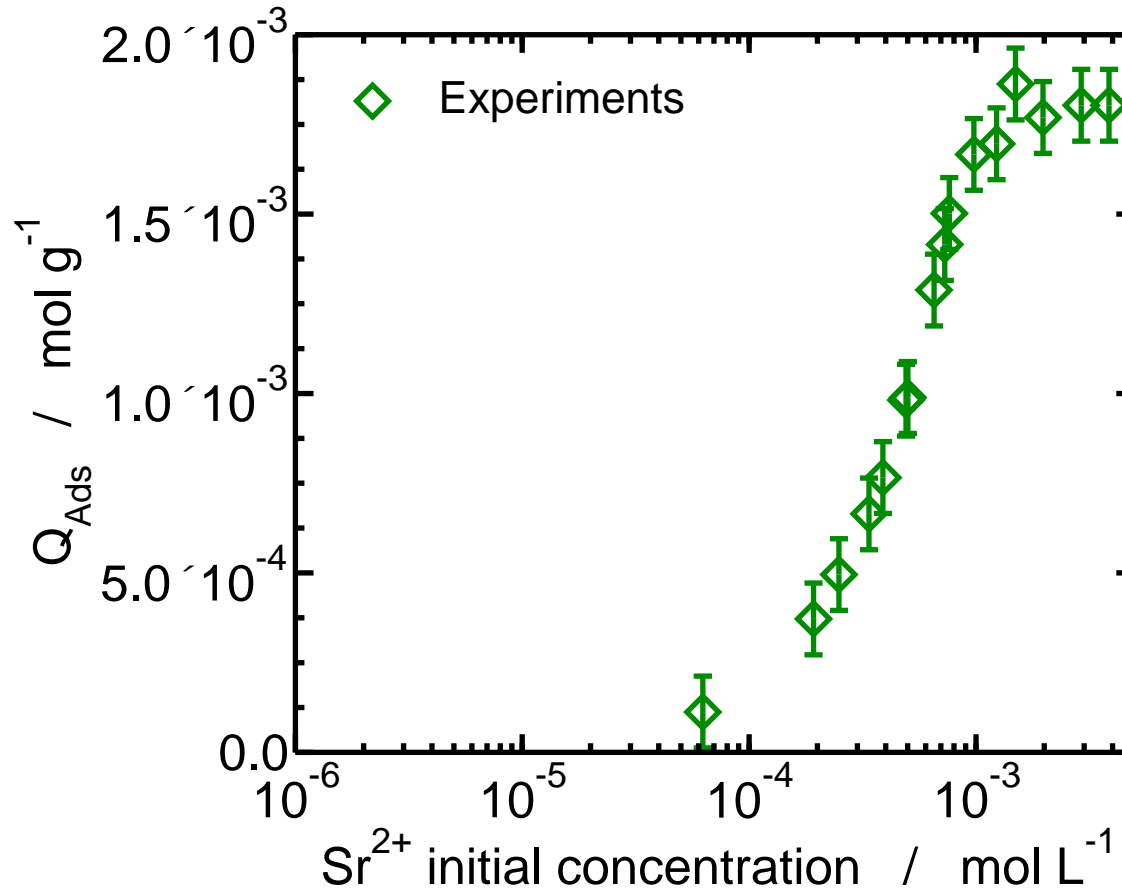
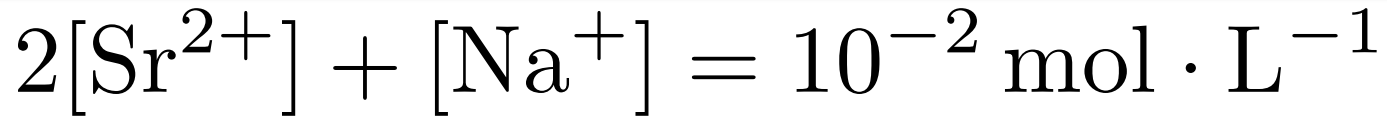
$$\Delta G_{\text{Sr} \rightarrow 2\text{Na}}^{\text{excess}} = 2 k_B T \ln(\overline{\gamma_{\text{Na}^+}}) + k_B T \ln(K_{eq}) - k_B T \ln(\overline{\gamma_{\text{Sr}^{2+}}})$$
$$= k_B T \ln \left( \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{Sr}^{2+}] \gamma_{\text{Na}^+}^2}{[\text{Sr}^{2+}] [\overline{\text{Na}^+}]^2 \gamma_{\text{Sr}^{2+}}} \right)$$

Le modèle de **solution régulière** est meilleur :  
→ Interactions à **courte distance** prédominantes



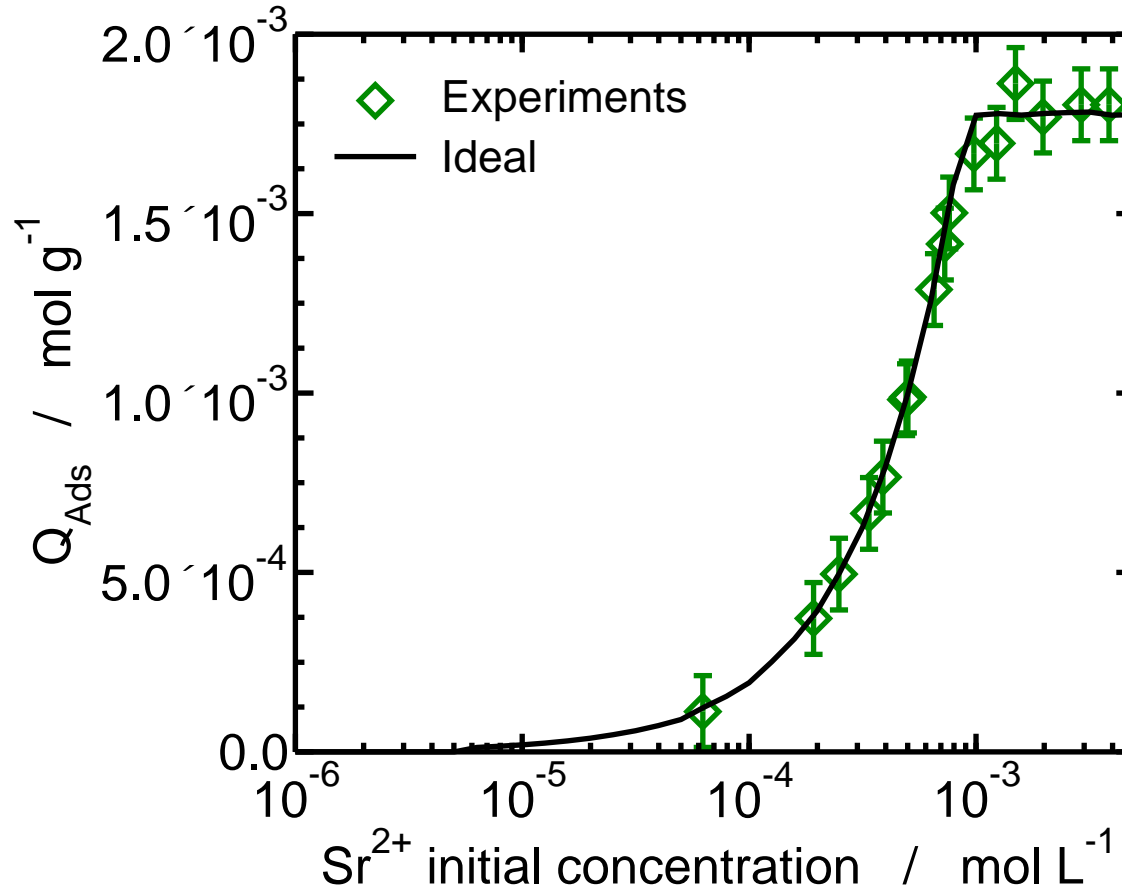
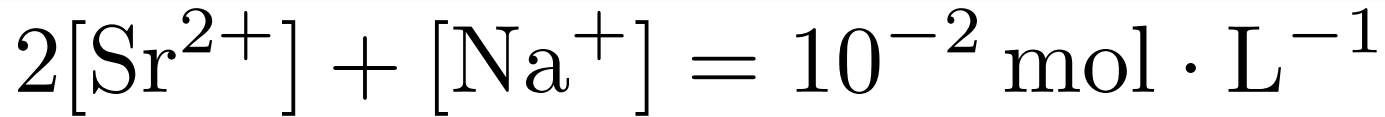


# Décontamination du strontium



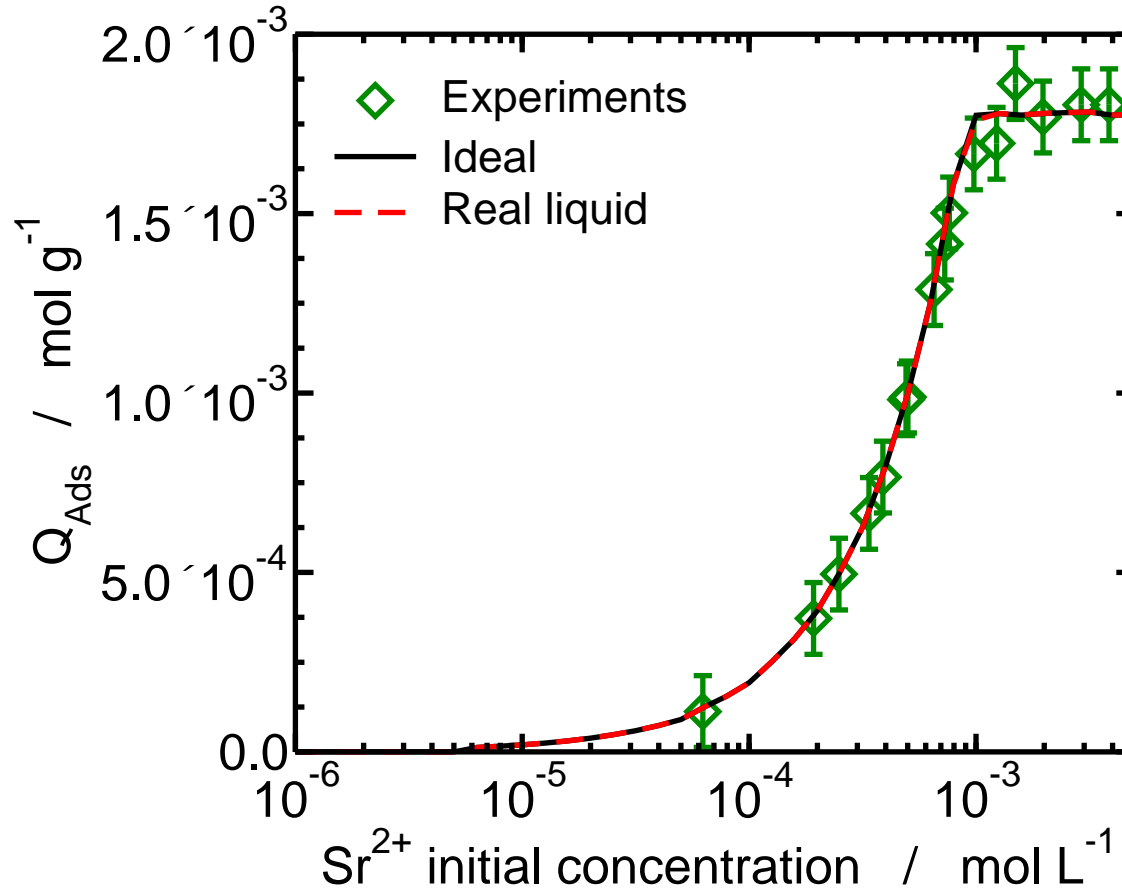
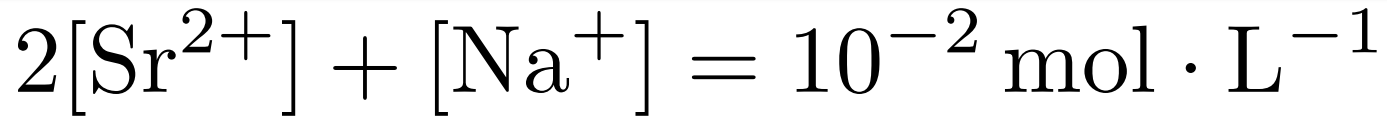


# Décontamination du strontium



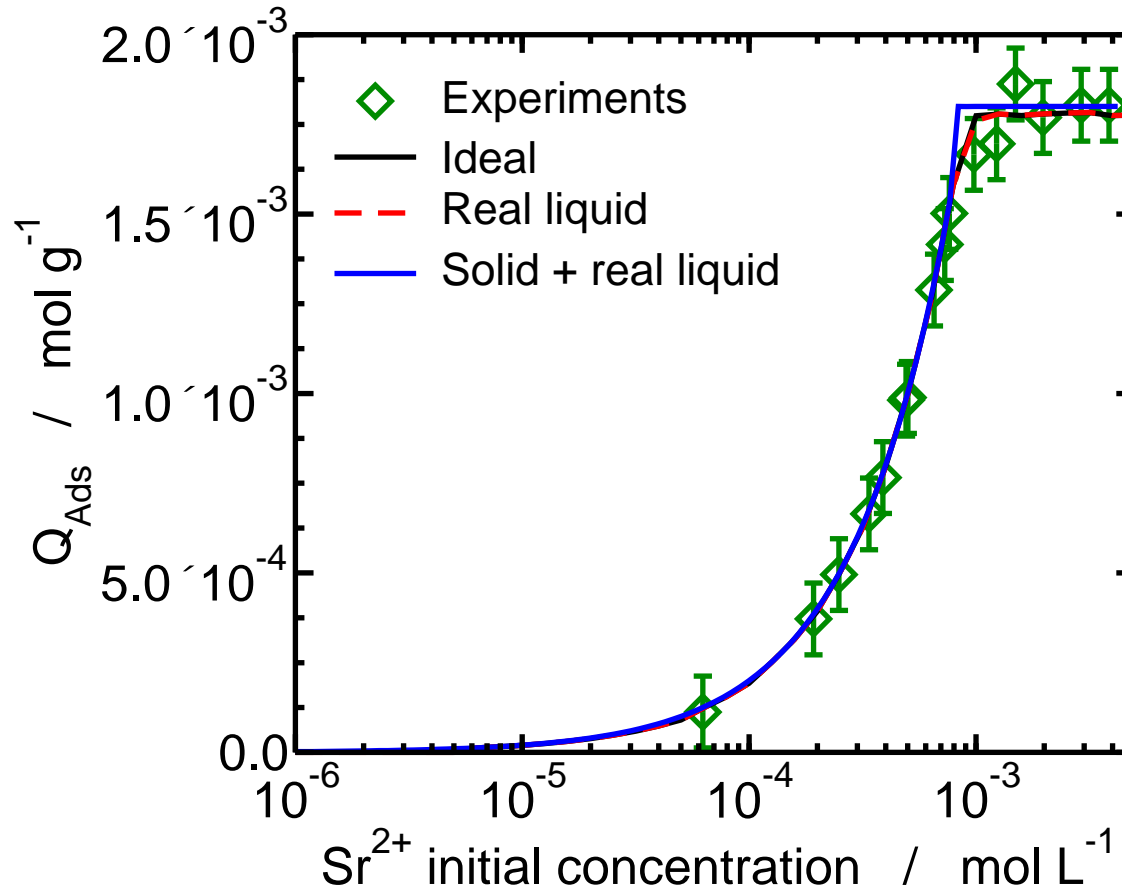
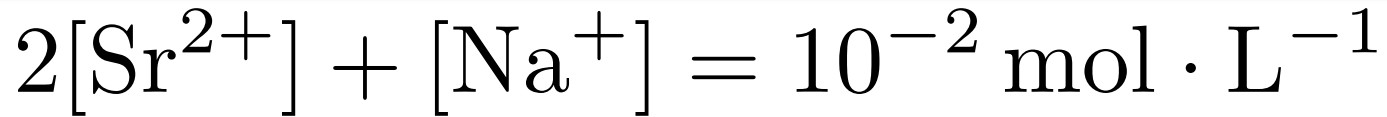


# Décontamination du strontium



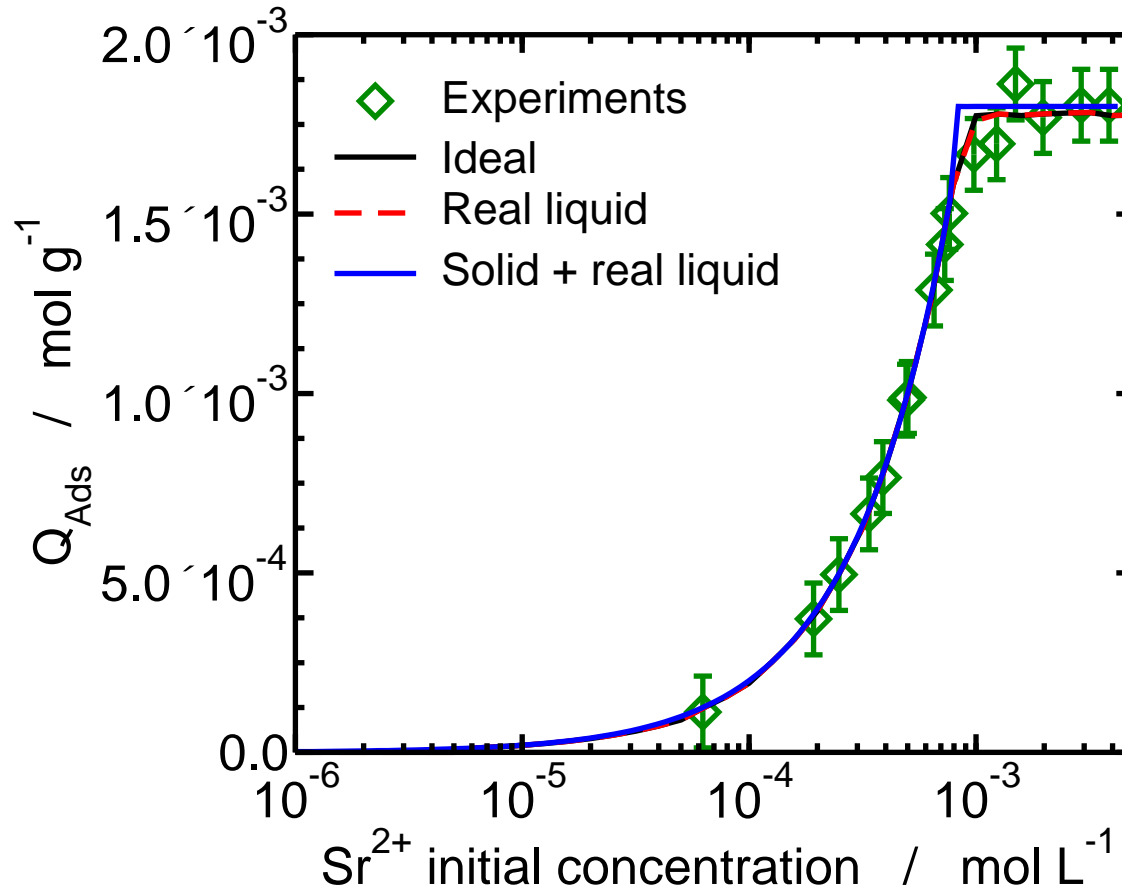
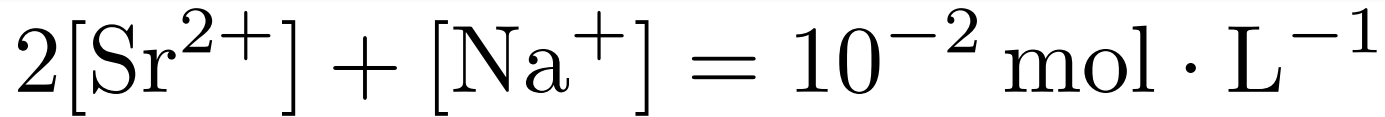


# Décontamination du strontium





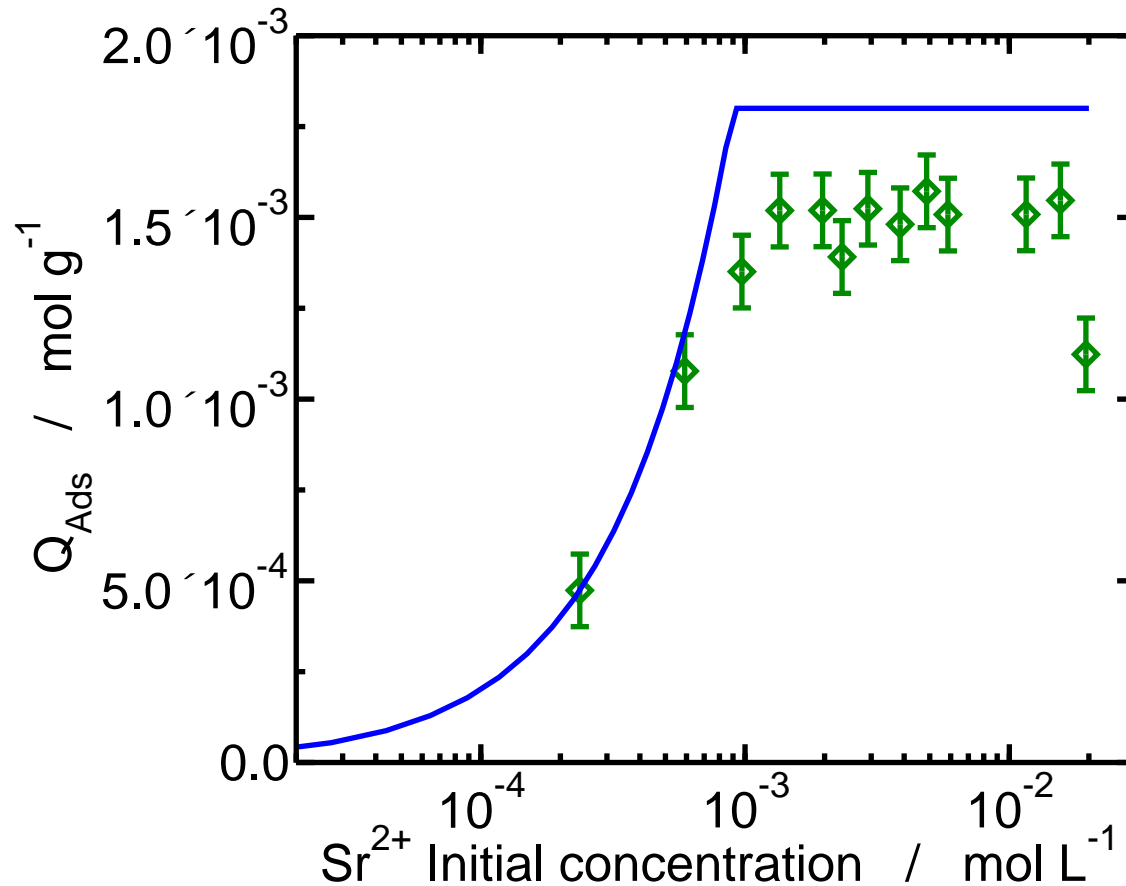
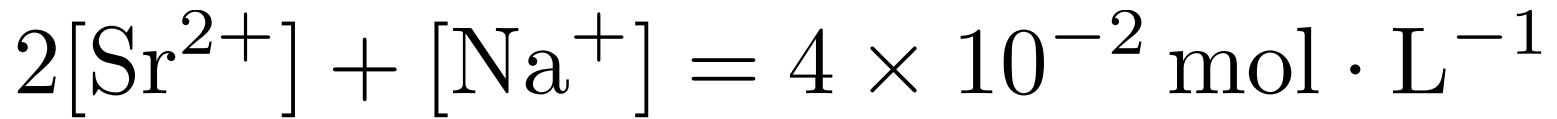
# Décontamination du strontium



**Modèle idéal** en première approximation valide

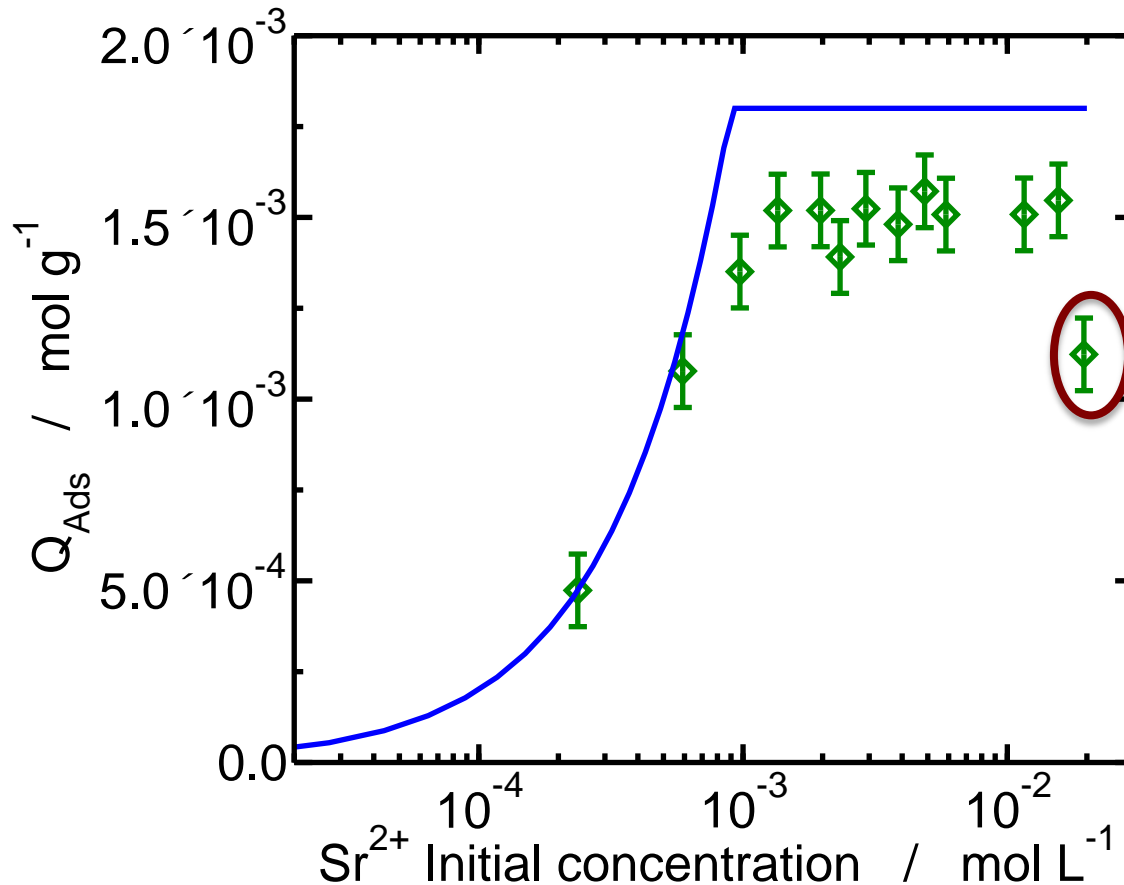
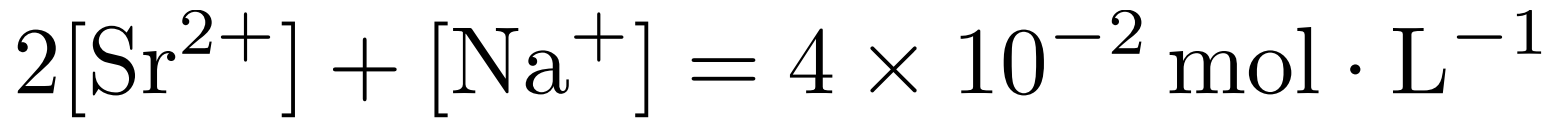


# Décontamination du strontium





# Décontamination du strontium



Solution  
contenant  
uniquement du

**nitrate de  
strontium.**

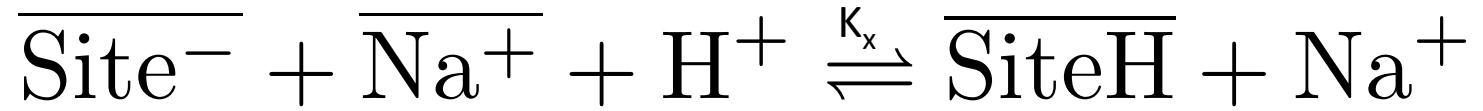
**→ pH libre**

→ Influence  
du pH ?



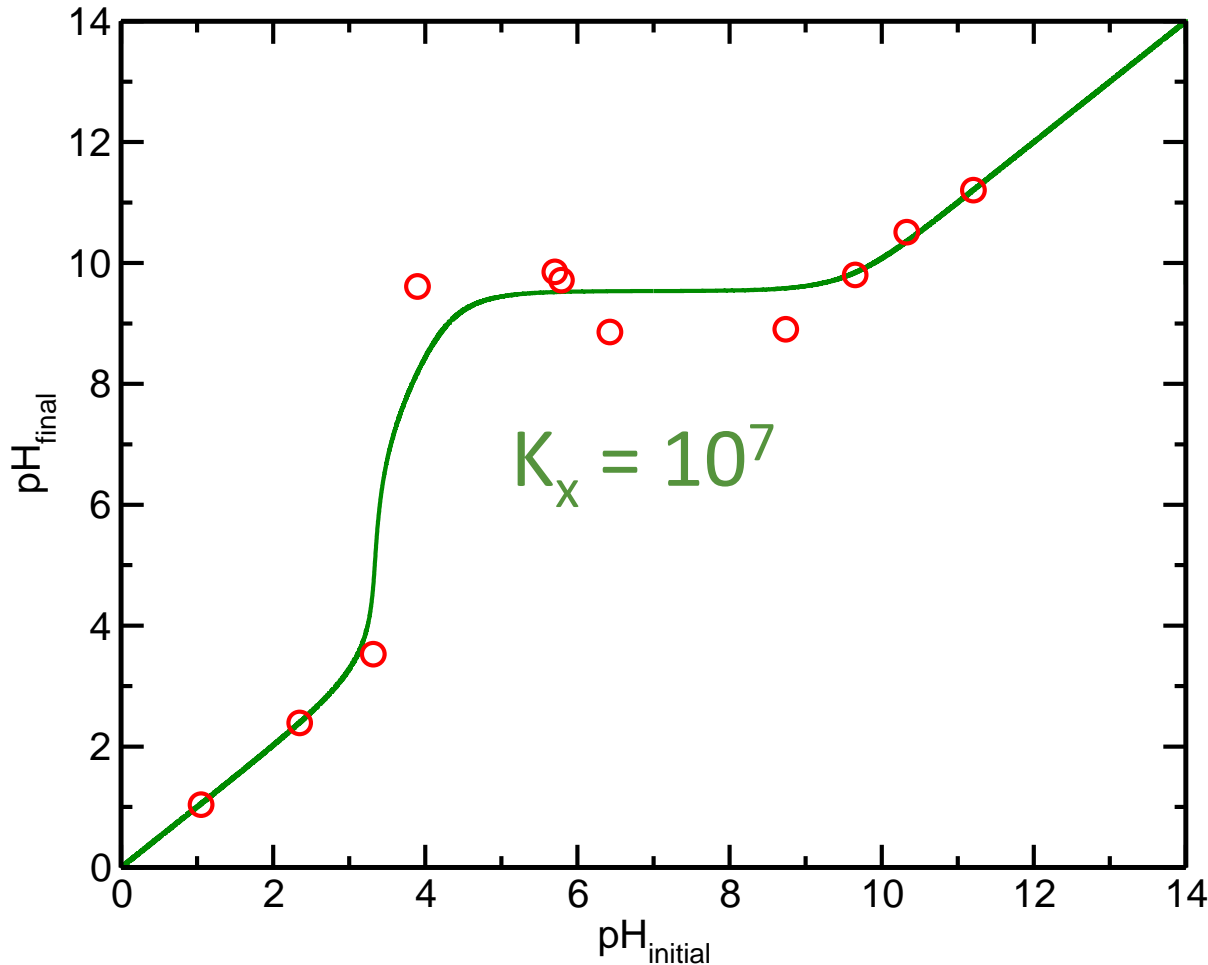
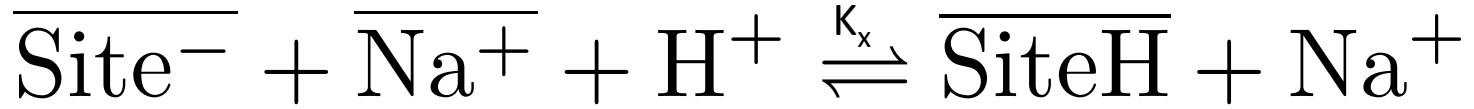


# Influence du pH





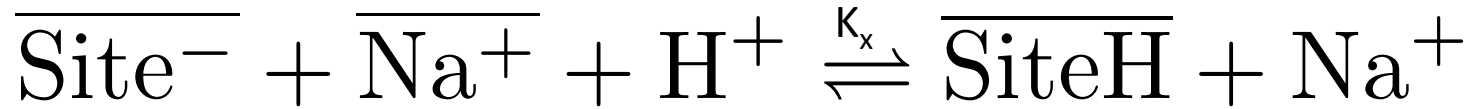
# Influence du pH



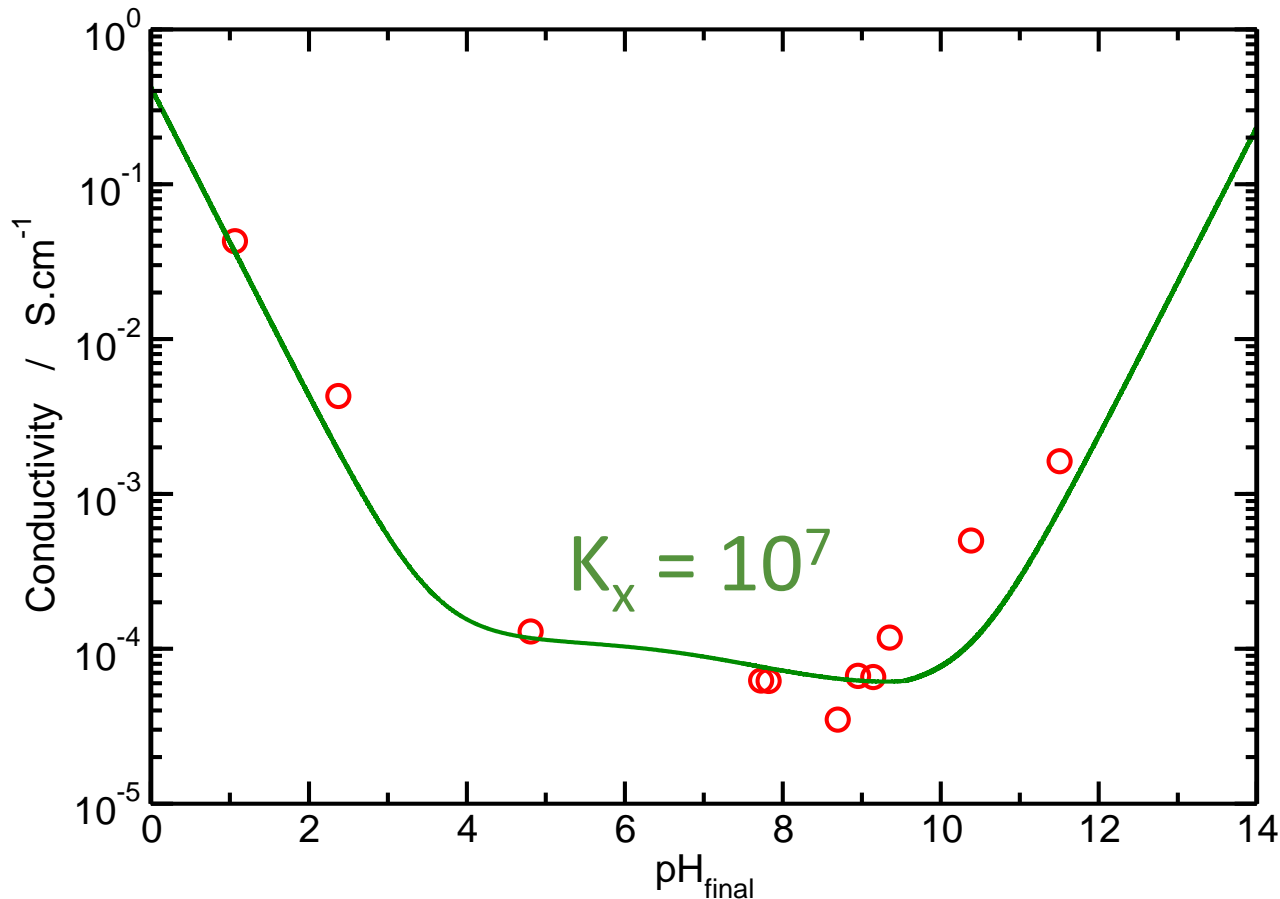
Echange  
sodium / proton  
→ **influence du  
pH** sur l'extraction



# Influence du pH

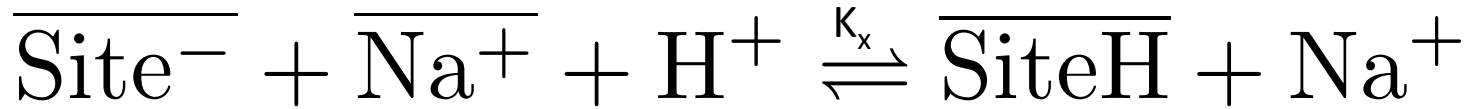


Validation du modèle par la **conductivité**

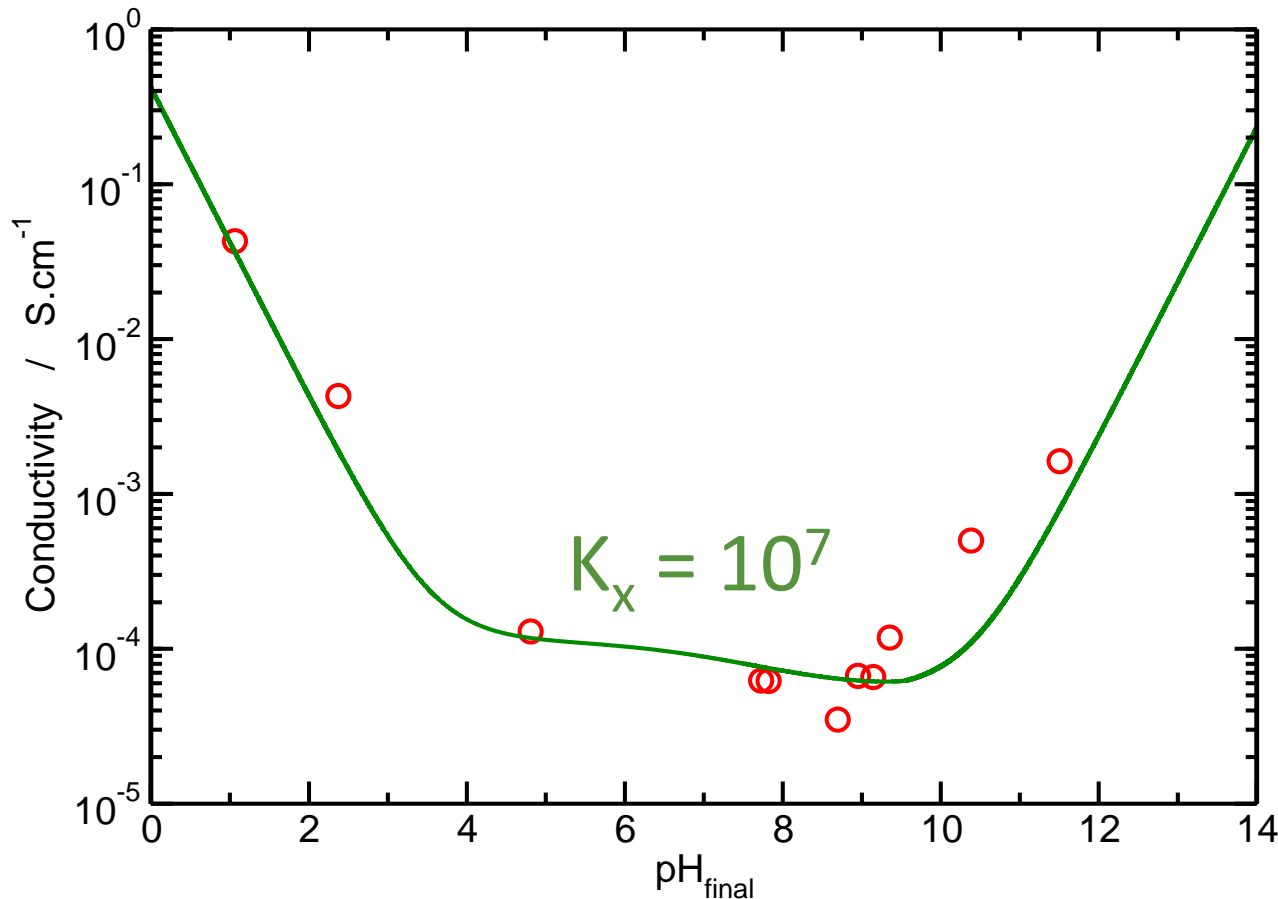




# Influence du pH



Validation du modèle par la **conductivité**



Modèle **validé**  
avec une  
constante de **10<sup>7</sup>**.



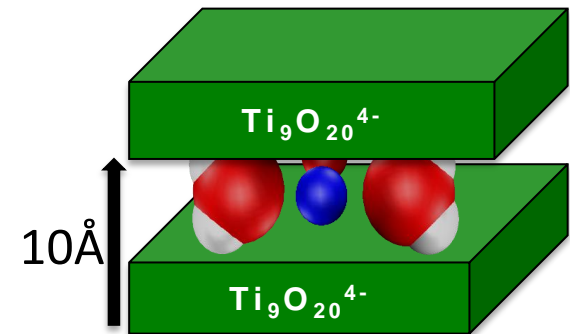
# Conclusions et perspectives

## ■ Conclusions

- Interaction à courte distance dominante dans le solide
- Modèle idéal valide en première approche
- Forte influence du pH sur la surface
- Triple échange  $H^+/Sr^{2+}/Na^+$

## ■ Perspectives

- Caractériser la structure du solide
- Influence du pH sur l'extraction
- Sélectivité entre le calcium et le strontium





# Remerciements

Henri-Pierre Brau,  
Xavier Le-Goff,  
Bruno Corso,  
Johann Ravaux.

**Merci de votre attention !**

