HAL
open science

# Spéciation du palladium dans les opérations de retraitement du combustible nucléaire usé

B. Simon, C. Bouyer, C. Berthon, A. Chagnes

## To cite this version:

B. Simon, C. Bouyer, C. Berthon, A. Chagnes. Spéciation du palladium dans les opérations de retraitement du combustible nucléaire usé. 18èmes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM 2018), Jun 2018, Bagnols sur cèze, France. cea-02338575

**HAL Id: cea-02338575**

**https://cea.hal.science/cea-02338575v1**

Submitted on 21 Feb 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Spéciation du palladium dans les opérations de retraitement du combustible nucléaire usé

Nom, Prénom : SIMON Bénédicte
Responsable CEA : Christine BOUYER
Directeur universitaire : Laurence BERTHON – Alexandre CHAGNES
Laboratoire d'accueil : LDPS
Date de début de thèse : 19/10/2015

Contrat : CDD
Organisme co-financeur : Orano Cycle
Université d'inscription : ENSC Montpellier

École doctorale : Sciences Chimiques Balard
Master : /

---

## I. Contexte et objectifs de l'étude

Le combustible nucléaire usé est retraité industriellement par le procédé PUREX afin d'extraire sélectivement l'uranium (U) et le plutonium (Pu). Ce procédé met en œuvre un solvant organique composé de tri-*n*-butylphosphate (TBP) dilué dans un mélange d'hydrocarbures aliphatiques (TPH). À l'issue de l'étape de dissolution du combustible usé, le palladium (Pd) ainsi que les autres produits de fission sont séparés de l'U et du Pu puis immobilisés dans une matrice de verre. Au cours des différents cycles d'extraction, le solvant est soumis à des agressions chimiques et radiolytiques et peut se dégrader [1]. Les produits de dégradation formés sont éliminés grâce à des traitements du solvant. Cependant, après quelques dizaines d'années de fonctionnement du procédé, des précipités contenant du palladium ont été observés dans certains équipements de l'usine [2]. La présence de ces solides dans les cycles d'extraction peut être expliquée par la réaction chimique de certains produits de dégradation avec le palladium conduisant à la formation de précipités. Les objectifs de cette thèse sont de caractériser les précipités afin de comprendre leur présence dans les cycles d'extraction liquide-liquide et de proposer des mécanismes de formation de ces solides.

## II. Impact de la dégradation du solvant sur le comportement du palladium

Pour simuler les phénomènes d'hydrolyse et de radiolyse du solvant en présence de palladium, des études en tubes à essais ont été réalisées. L'irradiation $\gamma$ d'un système biphasique composé de TBP en solution dans un diluant alcane en présence de nitrate de palladium dans l'acide nitrique aboutit à la formation de deux solides : un précipité d'interphase entre phase aqueuse et phase organique (noté $\Phi_{S,1}$) et un précipité au fond de la phase aqueuse (noté $\Phi_{S,2}$). Une comparaison des diffractogrammes poudre de ces solides avec celui du sédiment industriel montre que les précipités inactifs (formés par irradiation gamma) sont de bons simulants des solides observés dans le procédé industriel.

Les précipités $\Phi_{S,1}$ et $\Phi_{S,2}$ ont été caractérisés par DRX poudre, IRTF, ATG, XPS, Raman, ESI-MS et RMN. Les résultats obtenus ont montré que ces précipités sont similaires : les mêmes composés chimiques sont observés dans les deux précipités mais dans des proportions différentes. Les précipités $\Phi_{S,1}$ et $\Phi_{S,2}$ sont constitués de $Pd(CN)_2$, de carboxylates de palladium et de composés organiques (TBP/HDBP (dibutylphosphate) et amines $R\text{-}NH_2$). Afin de mieux comprendre l'origine de ces précipités, une étude paramétrique a été réalisée en faisant varier 1/ la composition de la phase organique (extractant pur, diluant seul ou mélange des deux) et 2/ la composition de la phase aqueuse (présence ou non de Pd(II) pendant l'irradiation). Les résultats obtenus indiquent que les produits de dégradation qui interagissent avec le palladium sont issus du TBP ou du diluant et sont présents dans les deux phases.



*Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur*

Par ailleurs, des études d'extraction du Pd(II) par un solvant (TBP dilué dans le dodécane) et dopé en simulants des produits de dégradation ont été réalisées afin d'identifier les fonctions chimiques responsables de la formation de précipités à base de palladium. Les composés testés sont des cétones, alcènes, alcools et acides carboxyliques. Parmi eux, seul l'alcène conduit à (i) une augmentation importante du coefficient de distribution du Pd(II) (d'un facteur 10 par rapport à un solvant non dopé) et (ii) la formation de Pd métal et d'oxyde de palladium à la surface de la poudre. La caractérisation des solutions dopées en alcène après extraction de palladium a montré la formation de cétones. Des études complémentaires ont mis en évidence la présence simultanée de Pd(II), d'acide nitreux et de cétones conduit à la formation de $Pd(CN)_2$.

## III. Conclusions et Perspectives

Ces études expérimentales ont permis de proposer des mécanismes de formation des précipités. Sous l'effet des rayonnements ionisants, des produits de dégradation peuvent être formés tels que HDBP, des cétones, des acides carboxyliques et des alcènes. Les acides carboxyliques formés peuvent réagir avec Pd(II) pour former des carboxylates de palladium. Les alcènes conduisent à la formation de cétones qui, en présence d'$HNO_2$, peuvent former de l'acide cyanhydrique (HCN) qui réagit avec le palladium pour former du cyanure de palladium

1 D. Lesage, Thèse, Université de Paris VI, 1995.
2 S. De Sio, I. Klur, E. Tison, C. Bouyer, D. Lebeau, F. Goutelard, L. Séjourné, C. Eysseric and N. Vigier, *Procedia Chem.*, 2016, **21**, 17–23.



*Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur*