Comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, un substituant potentiel à l'hydrazine dans le procédé PUREX

A. Costagliola, L. Venault, M. Fattahi

▶ **To cite this version:**

A. Costagliola, L. Venault, M. Fattahi. Comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, un substituant potentiel à l'hydrazine dans le procédé PUREX. Journees scientifiques de Marcoule (JSM), Jun 2015, Bagnols sur Cèze, France. cea-02489573

HAL Id: cea-02489573

https://cea.hal.science/cea-02489573

Submitted on 24 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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Comportement sous rayonnement alpha de la butyraldoxime, un substituant potentiel à l'hydrazine dans le procédé PUREX

Amaury Costagliola[1 2], Laurent Venault[1], Massoud Fattahi-Vanani[2]

[1] CEA Marcoule – Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse

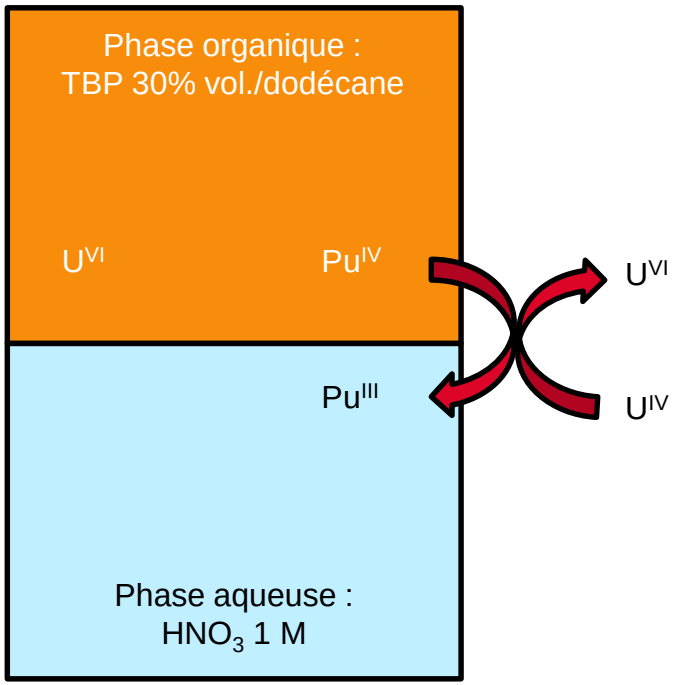
[2] Université de Nantes

www.cea.fr

CONTEXTE : LA SÉPARATION U-PU DANS LE PROCÉDÉ PUREX

Pour pouvoir séparer l'U et le Pu, réduire Pu^{IV} → Pu^{III} : Utilisation de l'U(IV) comme agent réducteur [1]

$$2Pu^{4+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2Pu^{3+} + UO_2^{2+} + 4H^+$$



Présence **d'acide nitreux** dans le milieu acide nitrique

$$2Pu^{3+} + HNO_2 + HNO_3 + 2H^+ \leftrightarrow 2Pu^{4+} + 2HNO_2 + H_2O \quad [2]$$

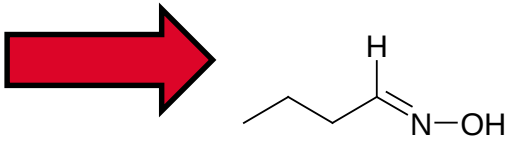
$$U^{4+} + 2HNO_2 + HNO_3 + H_2O \leftrightarrow UO_2^{2+} + 3HNO_2 + 2H^+ \quad [3]$$

➔ **Agent "anti-nitreux" : Nitrate d'hydrazinium [4]**

$$N_2H_5^+ + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O + H^+$$
$$HN_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

➔ Problèmes posés par l'hydrazine
- ➔ CMR
- ➔ Non extractible en phase organique
- ➔ Formation de composés instables

Butyraldoxime

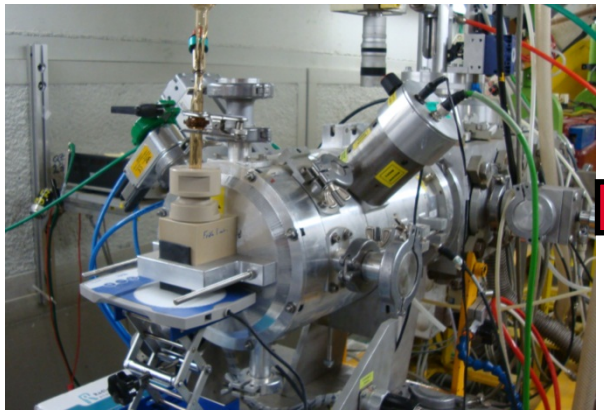


- ✓ Réaction rapide avec HNO_2
- ✓ Extractible en phase organique
- ❑ **Stabilité sous rayonnement ?**

[1] Marchenko V.I.; Koltunov V.I.; *Sov. Radiochem.* (1974) **16**, 479
[1] Koltunov V.S.; Marchenko V.I.; *Sov. Radiochem.* (1974) **15**, 754.
[3] Slade A.L.; *Oxidation of uranium (IV) by oxygen and nitrous acid*, E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River (1961)
[4] Koltunov V.S.; Marchenko V.I.; *J. Catal.* (1967) **7**, 97

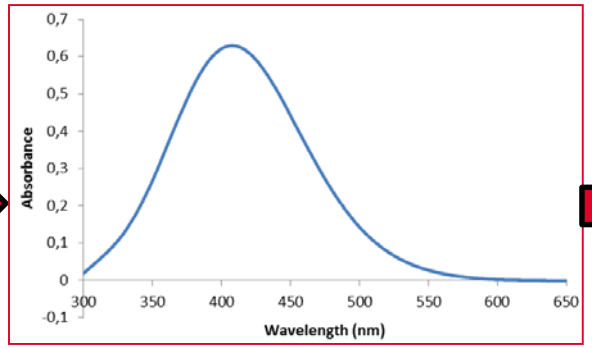
MÉTHODES ET RÉSULTATS

Irradiation de solutions de butyraldoxime par faisceau α



Cellule d'irradiation α positionnée sur la ligne de faisceau du cyclotron CEMHTI (Orléans)

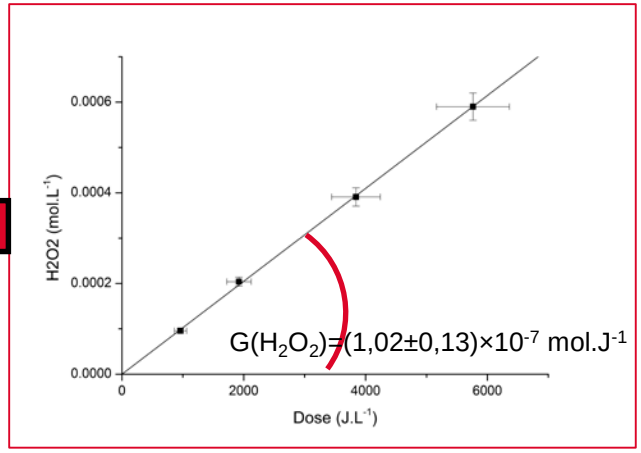
Suivi de la formation de produits radiolytiques



Ex : Dosage colorimétrique de H_2O_2 par Ti^{+IV}

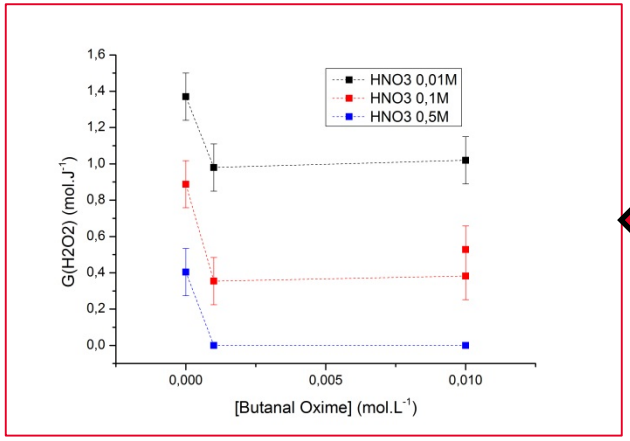
Méthodologie identique pour toutes les espèces suivies

Tracé du rendement de formation
1 irradiation = 1 dose = 1 point



Ex : Evolution de la concentration en H_2O_2 formé avec la dose déposée en solution

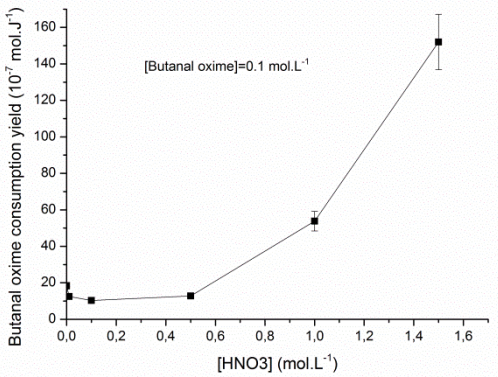
Evolution de ces rendements en fonction de différents paramètres



Ex : Evolution de $G(H_2O_2)$ en fonction des concentrations d'oxime et d'acide nitrique

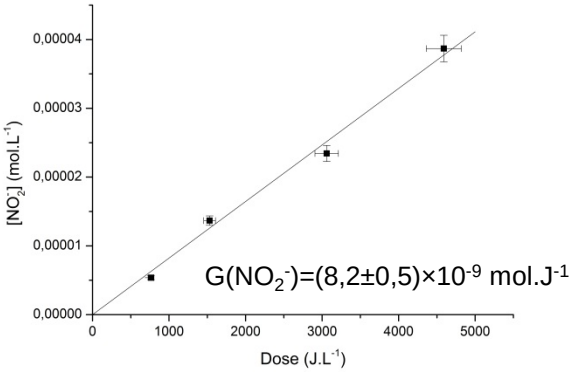
CONCLUSION & PERSPECTIVES

Mesure des rendements de dégradation en phases aqueuse et organique



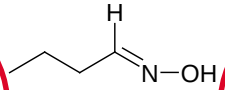
Ex : Evolution de G(-oxime) en fonction de la concentration d'acide nitrique

Mesure des produits de dégradation en phase liquide

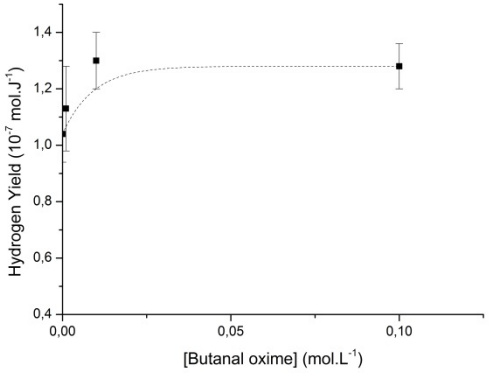


Ex : Mesure du rendement en ions nitrites suite à l'irradiation d'une solution de butyraldoxime 10^{-3} mol.L^{-1} dans l'eau

Butyraldoxime



Mesure des produits de dégradation gazeux



Ex : Evolution de G(H_2) en fonction de la concentration d'oxime

Perspectives

- Détermination des mécanismes de dégradation radiolytique
  - Aldéhydes, nitriles... ➔ HPLC ?
  - Oxydes d'azote ➔ Cellule gaz pour IR
- Amélioration de la technique de mesure de gaz
  - Irradiation en atm. Controlée ➔ Suivi N_2, O_2, CO_2
  - Capteur de pression et échantillonnage
- Réactivité des oximes
  - Radiolyse pulsée : Mécanismes primaires (radicaux °OH, e^-_{aq}, °NO_3)
  - Stopped-flow + DAD : Réaction oxime + HNO_2

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

MERCI DE VOTRE ATTENTION

www.cea.fr