

# Spéciation du Palladium dans les opérations de traitement des combustibles usés

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

Contrat : CDD  
Organisme co-financeur : Areva  
Université d'inscription : ENSC Montpellier  
Ecole doctorale : Sciences Chimiques Balard  
Master :

---

## **I. Contexte de l'étude**

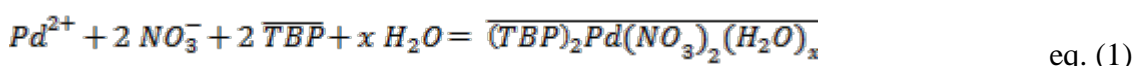
Le combustible nucléaire usé est retraité industriellement dans les usines d'Areva à La Hague par le procédé PUREX afin d'extraire sélectivement l'uranium et le plutonium. Ce procédé met en œuvre un solvant organique contenant un extractant le tri-n-butylphosphate (TBP) dilué dans un mélange d'hydrocarbures 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 pour être immobilisés dans une matrice de verre.

Au cours des différents cycles d'extraction le solvant est soumis à des phénomènes d'hydrolyse et de radiolyse entraînant la formation de produits de dégradation (PDD). Certains de ces composés, non éliminés par le traitement basique du solvant et/ou le traitement des effluents organiques par distillation pourraient interagir avec le Pd. Des complexes et/ou des précipités Pd-PDD pourraient être formés et conduire à un entraînement du Pd au-delà du premier cycle du PUREX.

## **II. Description de l'étude**

### **1. Synthèse bibliographique**

Le Pd est extrait par le TBP selon l'équilibre chimique présenté dans l'équation (1)[1]:



x= 2 ou 4

Pour identifier les PDD réagissant avec le Pd dans les cycles d'extraction, une bibliographie a été réalisée sur la dégradation du solvant. Un schéma récapitulatif (figure 1) présente les PDD formés lors de la radiolyse du TBP en solution dans les n-alcanes en présence d'une phase aqueuse nitrique [2].

Sous l'effet de la radiolyse et en présence d'acide nitrique, le solvant (TBP-alcane) est dégradé pour former différents PDD tels que l'acide dibutylphosphorique (HDBP), l'acide monobutyl phosphorique (H<sub>2</sub>MBP), des composés carbonylés, nitro-, nitrés, des alcools mais aussi des dimères mixtes (phosphate-phosphonate provenant de recombinaison entre des radicaux issus du TBP et du HDBP par exemple),...[2]

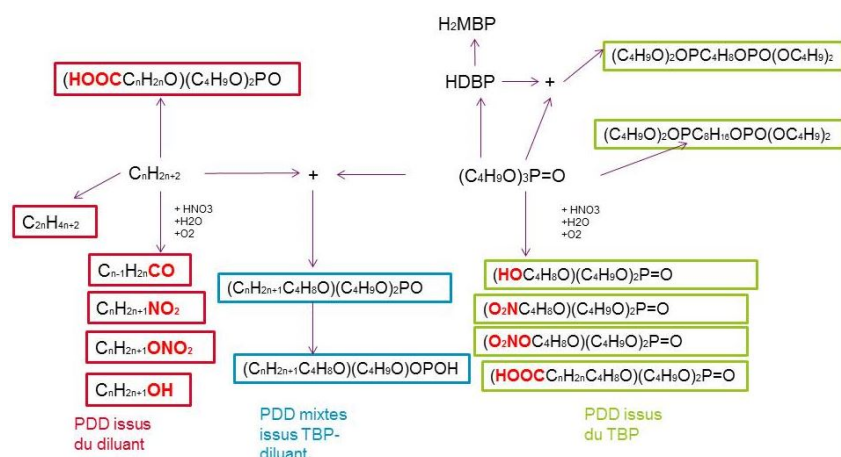


Figure 1 : Schéma de formation des PDD dans le système TBP – n-alcanes / HNO<sub>3</sub>. [2]

De plus, des essais de longue durée simulant à l'échelle du laboratoire la dégradation du solvant TBP30%-TPH sur la boucle EDIT (Extraction – Distillation – Irradiation – Traitement alcalin) ont permis de déterminer le comportement des PDD au cours des cycles. Deux familles peuvent être différenciées : les PDD s'accumulant dans le procédé et ceux éliminés par les différents traitements mis en place.

Parmi les composés s'accumulant dans le solvant, les composés carbonylés (aldéhydes, cétones) ainsi que les composés à fonction alcène conduisent à une augmentation du coefficient de partage  $D_{Pd}$  lorsqu'ils sont ajoutés à du TBP 30%-TPH. Ceci pourrait expliquer l'entraînement du Pd dans des étapes plus aval du cycle. [3]

## 2. Partie expérimentale

Deux précipités synthétiques ont été obtenus par irradiation  $\gamma$  en présence de Pd et de solvant TPB30%-TPH. Leur signature spectrale (IR et DRX) est similaire à celle du composé Pd(CN)<sub>2</sub> indiquant la présence probable de fonction  $-C\equiv N$  [4]. La caractérisation expérimentale de ces précipités est en cours par différentes techniques complémentaires : analyse XPS directement sur les composés solides, et analyses par RMN, IR et ESI-MS après mise en solution.

## Conclusion et Perspectives

Les précipités synthétiques obtenus par irradiation  $\gamma$  semblent être de bons simulants de formes solides du Pd pouvant être rencontrées dans les cycles du PUREX en présence de solvant dégradé. Des essais d'extraction du Pd par du TBP30% - dodécane dopé en simulants des PDD sont envisagés pour caractériser les différentes espèces du Pd afin de proposer un mécanisme de formation des précipités observés.

- [1] L. Venault, « Note interne CEA ».
- [2] D. LESAGE, « Contribution à l'étude des produits de dégradation du solvant de retraitement des combustibles nucléaires par utilisation de la spectrométrie de masse, ses différents couplages ainsi que par emploi d'isotopes stables », Paris VI, 1995.
- [3] J. LY, « Contribution à la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide: application à l'extraction de nitrates métalliques par le phosphate de tributyle en milieu nitrique », Pierre et Marie Curie PARIS VI, 1984.
- [4] S. J. Hibble, A. M. Chippindale, E. J. Bilbé, E. Marelli, P. J. F. Harris, et A. C. Hannon, « Structures of Pd(CN)<sub>2</sub> and Pt(CN)<sub>2</sub> : Intrinsically Nanocrystalline Materials? », *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 1, p. 104-113, janv. 2011.