

B. SIMON^a, C. BOUYER^a, L. BERTHON^a, A. CHAGNES^b, S. DE SIO^c, C. BERTHON^a

^aCEA DEN, Marcoule DRCP, Bagnols-sur-Cèze Cedex, F-30207, France

^bChimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), 75005 Paris (France)

^cAREVA NC, La Défense, 92400 Courbevoie

Contexte:

Le combustible usé est retraité industriellement dans les usines de La Hague par le procédé PUREX. Ce procédé met en œuvre une phase organique contenant le tri-n-butyl phosphate (TBP) dilué dans un hydrocarbure aliphatique (le TPH). Au cours des différents cycles d'extraction, des produits de dégradation (PDD) du solvant sont formés par radiolyse. Le comportement physico-chimique du palladium peut être modifié en présence de ces PDD, en l'occurrence son extraction par le solvant, ce qui pourrait engendrer la formation de complexes et/ou précipités au sein du procédé.

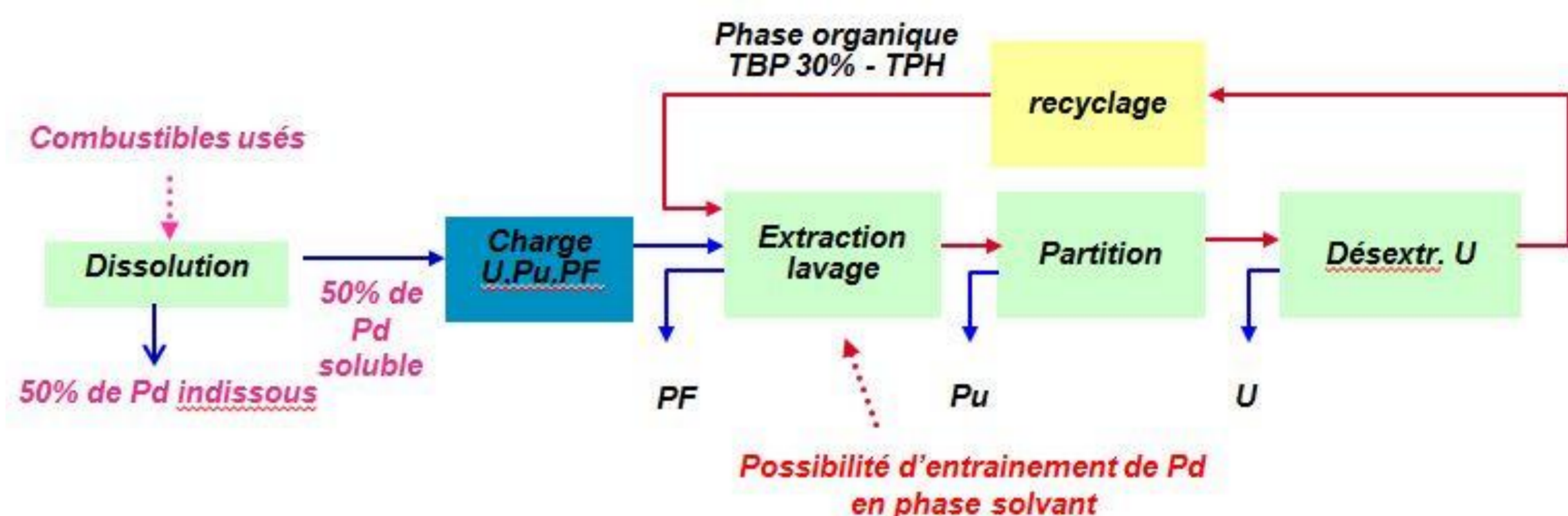
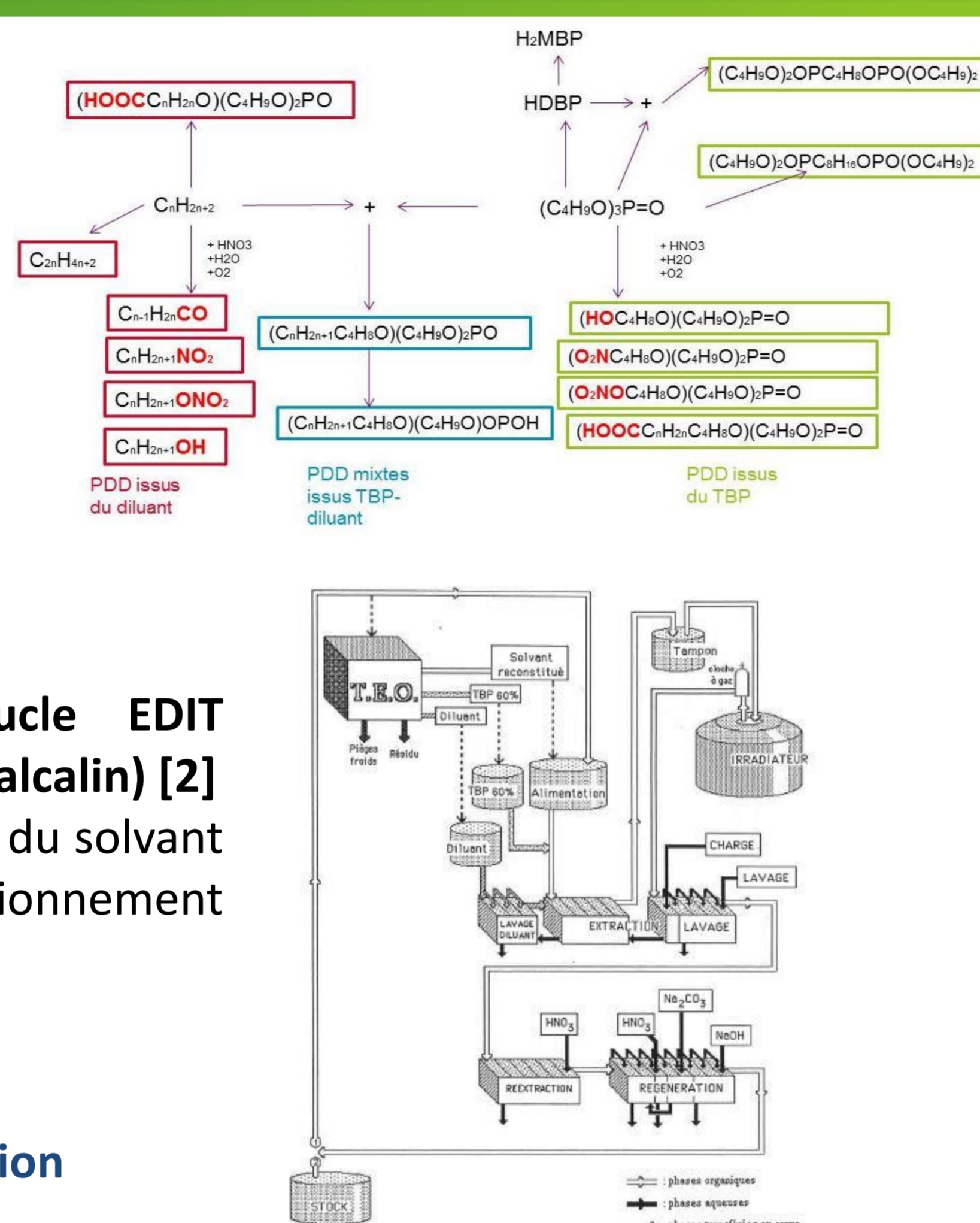


Schéma simplifié du 1^{er} cycle d'extraction du procédé PUREX

Synthèse bibliographique:

Identification des produits de dégradation (en batch) [1]

Schéma de formation des produits de dégradation dans la phase organique du système TBP – alcanes / phase aqueuse d'acide nitrique



Comportement long terme du solvant: boucle EDIT (Extraction – Distillation – Irradiation – Traitement alcalin) [2]

Simulation à l'échelle laboratoire du comportement du solvant pour une dose d'irradiation équivalente à un fonctionnement supérieur à 2 ans:

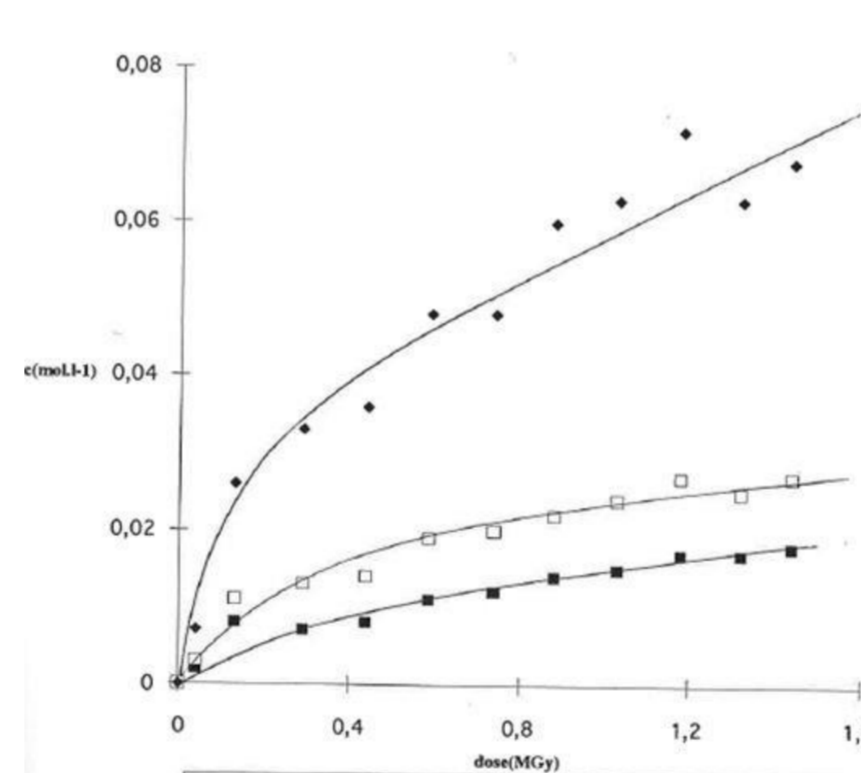
Deux catégories de produits de dégradation

Composés de concentration stable (TS – TEO)
HDBP (< 10⁻³ M)

Acides carboxyliques (< 10⁻² M)
Dérivés phosphatés (< 10⁻² M)

Composés s'accumulent dans le solvant (1,6 MGy)
Nitroalcanes (R-NO₂, > 10⁻² M)

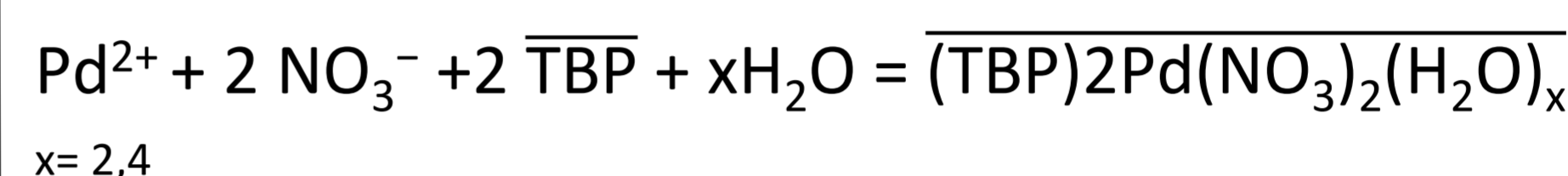
Nitrates d'alcane (R-NO₃)
Nitrates d'alcène (R_{alcène}-NO₃)
Composés carbonylés (RR'=O, > 10⁻² M)



Concentration en PDD en fonction de la dose

Extraction du Pd par le TBP [3]

Pour [H⁺] < 2 M:



Pour [H⁺] > 2 M:

Formation du complexe H_xPd(NO₃)_{2+x} en phase aqueuse moins extractible que complexe Pd(NO₃)₂

Propriétés extractantes de réactifs simulant les PDD du solvant

Réactif étudié (concentration initiale en phase organique)	D _{Pd}	Number of carbon			
		R ₁	R ₂	E%	
TBP 30% - dodécane	0,192	2-Octanone	1	6	56,0
		2-Nonanone	1	7	80,1
		2-Decanone	1	8	50,0
		2-Undecanone	1	9	61,9
		2-Dodecanone	1	10	26,8
		2-Tridecanone	1	11	74,4
TBP 30% - dodécane + aldéhyde butyrique (0,112 mol/L)	0,481	2-Pentadecanone	1	13	55,5
		3-Octanone	2	5	41,8
		3-Nonanone	2	6	9,5
		3-Decanone	2	7	2,1
		3-Undecanone	2	8	42,2
		3-Tridecanone	2	10	14,2
TBP 30% - dodécane + 1-hexène (0,495 mol/L)	1,208	4-Nonanone	3	5	34,2
		5-Nonanone	4	4	40,0
		5-Decanone	4	5	37,3
		5-Undecanone	4	6	11,1
		6-Undecanone	5	5	55,8

Extraction du Pd (1,69.10⁻³ M) à partir de HNO₃ 3 M et 30% TBP-dodécane [4]

Extraction du Pd(II) par 3,0 M d'alkylcétone dans le nitrobenzène / phase aqueuse HNO₃ 1 M [5]

Augmentation du D_{Pd} en présence:

- alcène
- aldéhyde et cétone

[3] Rapport interne CEA

[4] Jacques 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 », thèse PARIS VI, 1984

[5] Nguyen Trong Hung, « Solvent Extraction of palladium(II) with various ketones from nitric acid medium », Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007

Partie expérimentale:

Synthèse de précipités par irradiation γ pour simuler l'impact des PDD du solvant sur la chimie du Pd

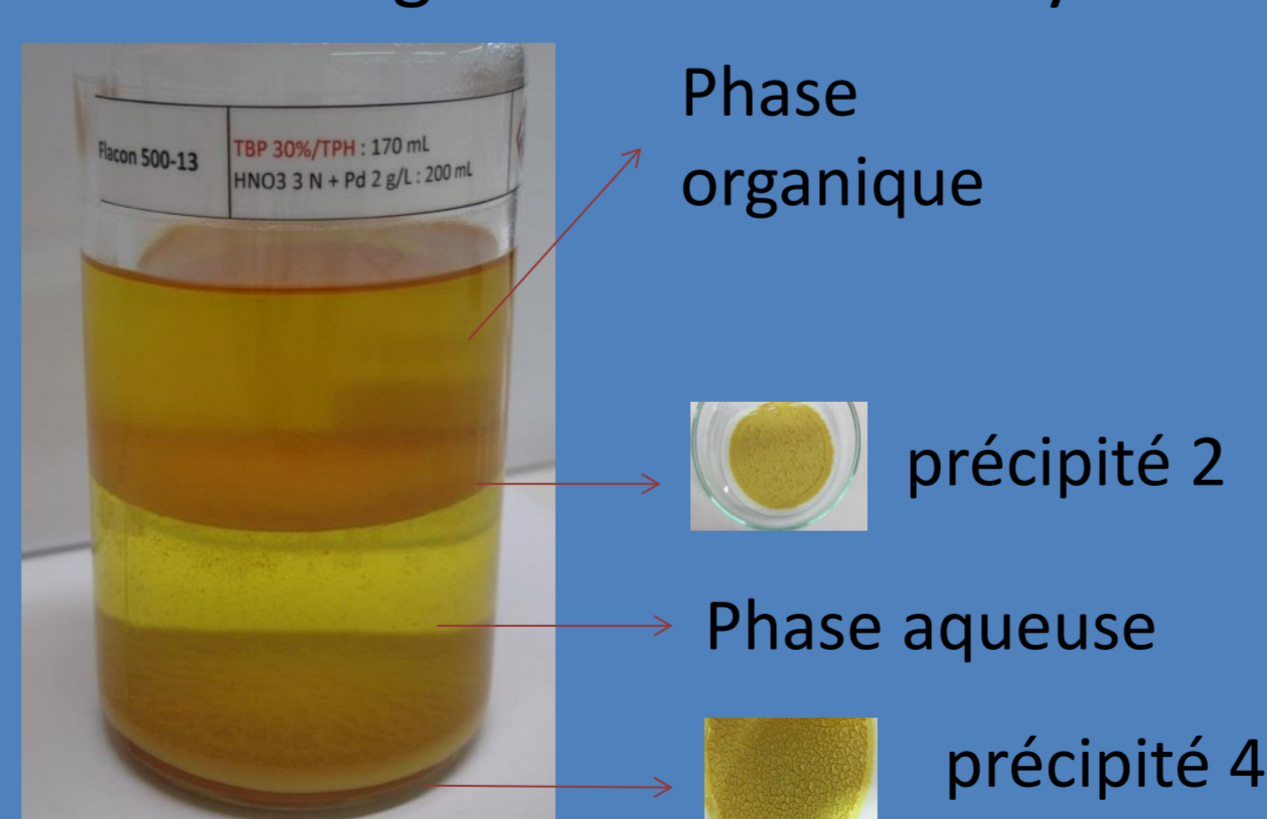
- Signature IR: 2218 cm⁻¹
- Signatures DRX: 18° ; 26° ; 36°
- Solubilité partielle des composés dans NaOH

Les précipités 2 et 4 sont de bons modèles

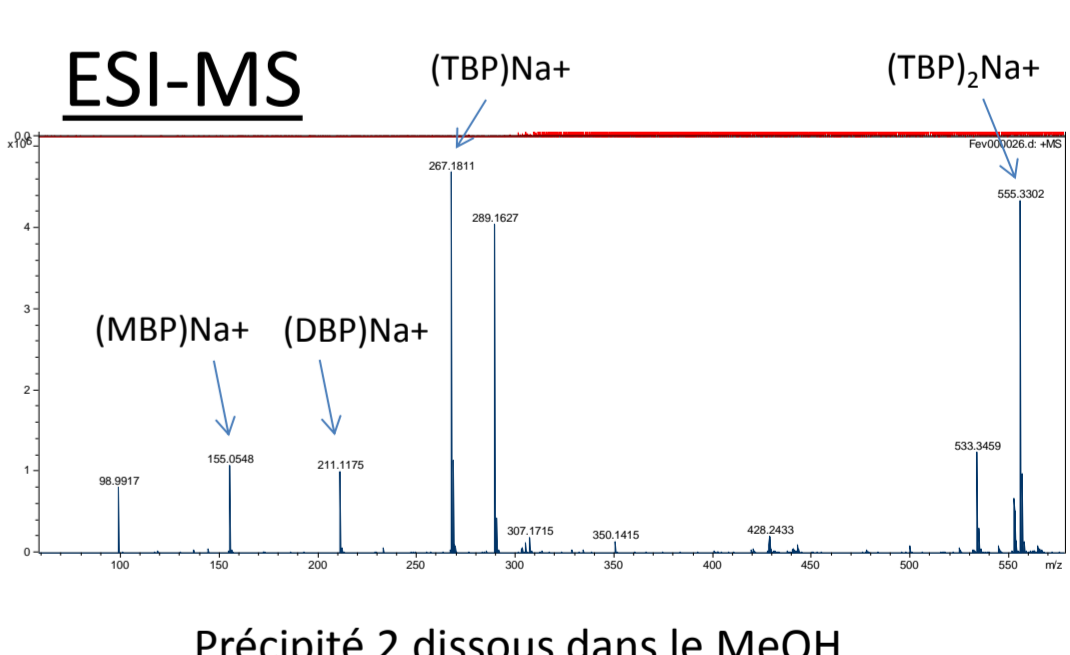
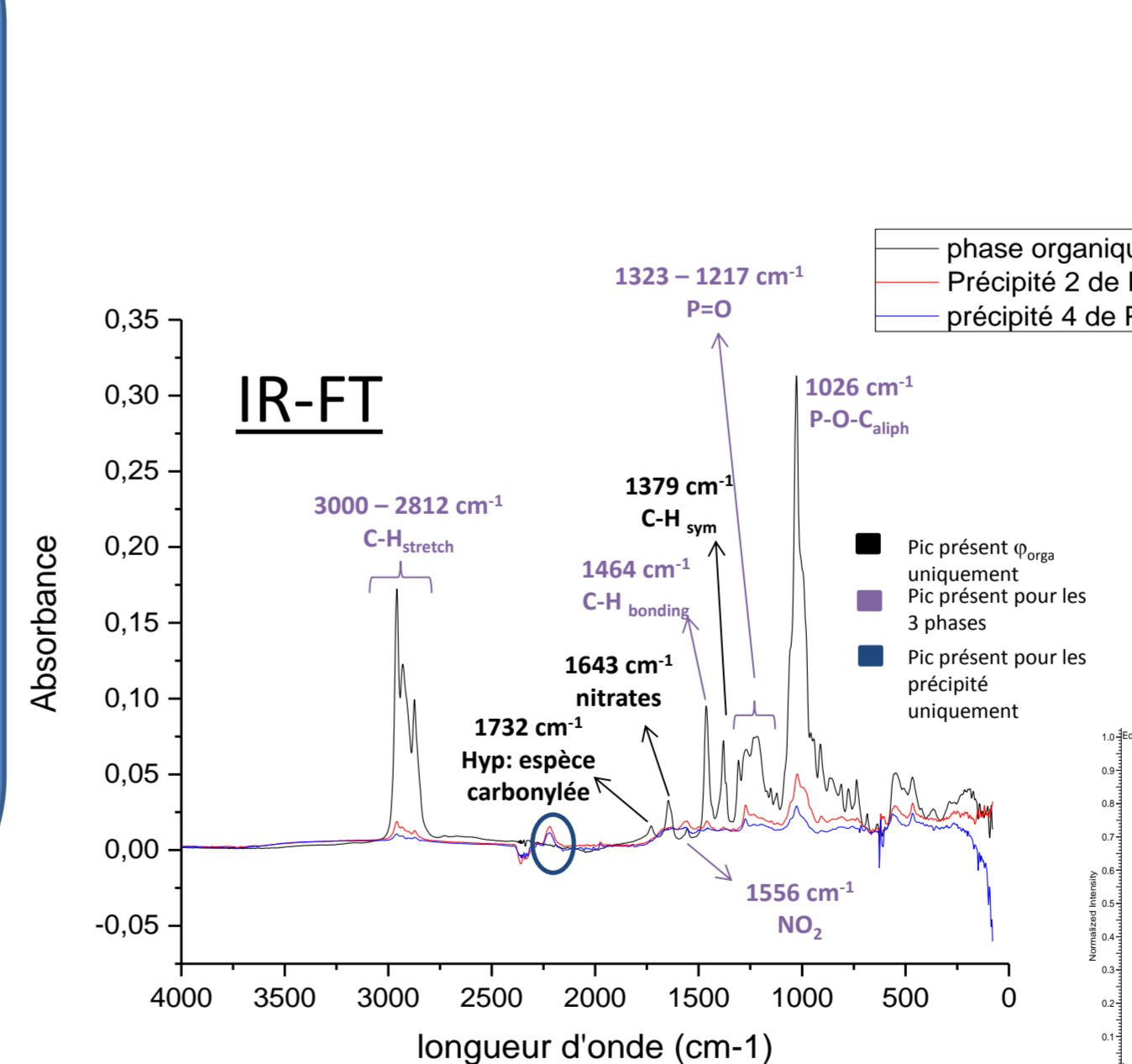
- Diagramme de poudre des précipités synthétiques est proche de celui pour le composé Pd(CN)₂ [6]

Présence de fonction nitrile dans les précipités

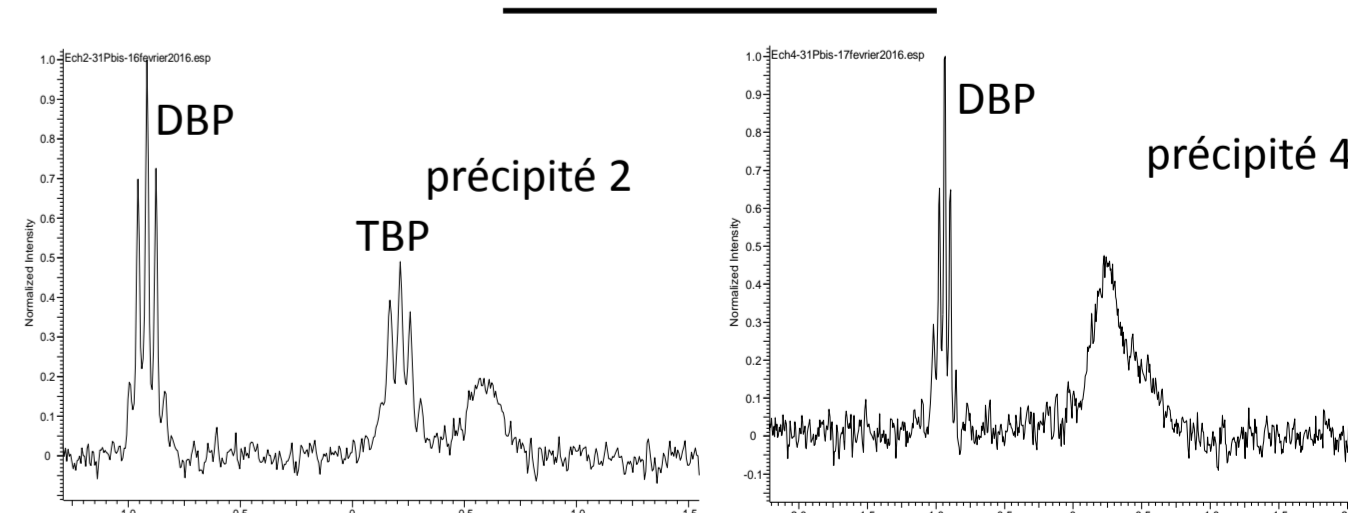
Irradiation γ du solvant en présence de Pd
TBP 30% - TPH / HNO₃ + Pd(NO₃)₂ 2 g/L
Mélange irradié à 500 kGy



Analyses spectroscopiques sur les précipités synthétiques



RMN du 31P



précipités dissous dans 10 μL NaOH 5M + 600 μL D2O (soit 0,08M en NaOH)

Pas de différence notable entre les 2 précipités avec présence d'un pic à 2218 cm⁻¹ (absent en phase organique)

Présence de TBP dans le précipité 2 et 4 et présence de DBP dans le précipité 4

Conclusions et Perspectives:

- Les précipités synthétiques obtenus par irradiation γ sont de bons simulants d'éventuelles formes solides du Pd dans le procédé
- Poursuite de l'analyse des précipités synthétiques (ESI-MS, RMN, IR, RAMAN, GC-MS, XPS...)
- Réalisation d'essais d'extraction du Pd par des solutions de TBP 30% dans le dodécane dopées en simulants des produits de dégradation (alcène, cétone, nitrile...) → Comprendre et proposer un mécanisme de formation des précipités/complexes