

COMPORTEMENT SOUS RAYONNEMENT α DES OXIMES ET INFLUENCE SUR LES PROPRIETES REDOX DES ACTINIDES

Costagliola Amaury^{1,2}, Venault Laurent¹, Garaix Guillaume¹, Blain Guillaume², Vandendorre Johan²,
Fattahi-Vanani Massoud², Bossé Emilie^c

CEA Marcoule DEN/DRCP/SERA/LCAR – 30207 Bagnols-Sur-Cèze

^b SUBATECH – UMR 6457 - Ecole des Mines de Nantes 4 rue Alfred Kastler La Chantrerie
44307 Nantes

^c AREVA NC, BUR/DIRP/RDP, Tour AREVA, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La défense Cedex
amaury.costagliola@cea.fr

La séparation industrielle du plutonium et de l'uranium lors du retraitement du combustible nucléaire irradié est fondée sur une séparation liquide-liquide à l'aide d'un extractant organique, le phosphate de tributyle, qui possède une affinité particulière pour les états d'oxydation +IV du plutonium et +VI de l'uranium [1]. Une étape de réduction du Pu(IV) en Pu(III) est nécessaire pour réaliser la désextraction du plutonium et ainsi le séparer de l'uranium. Cependant, l'acide nitreux HNO₂ produit par radiolyse de l'acide nitrique dans ce milieu est oxydant vis-à-vis de Pu(III) suivant une réaction auto-catalytique. Un composé dit « anti-nitreux », le nitrate d'hydrazinium (N₂H₅⁺, NO₃⁻), est alors utilisé pour maintenir le plutonium sous sa forme réduite Pu(III). Cependant, l'hydrazine est répertoriée comme un composé CMR et son utilisation vise à être contrainte à l'échelle industrielle par application de la directive européenne REACH de 2007. De plus, le nitrate d'hydrazinium n'est pas extractible en phase organique contrairement à l'acide nitreux. Ceci peut alors conduire à une accumulation potentielle de l'acide nitreux dans la phase organique. Il s'ensuit alors une surconsommation de l'U(IV), utilisé comme réducteur de Pu(IV), due à la ré-oxydation du Pu(III) en Pu(IV) par HNO₂ en phase organique. Dans ce contexte une étude de la stabilité sous rayonnement de substituants potentiels a débuté. Une étude préliminaire a permis d'isoler une molécule, la butyraldoxime pour débiter les travaux [2]. Des échantillons de ce composé en milieux aqueux et organiques ont été irradiés via un faisceau de particules alpha des cyclotrons ARRONAX (Nantes) et CEMHTI (Orléans). Des rendements en produits de radiolyse gazeux (H₂ et CH₄) ont été ensuite mesurés par μ -GC et comparés aux rendements obtenus par irradiation d'échantillons contenant une autre espèce anti-nitreuse : la N,N-diméthylhydrazine. En phase aqueuse, des rendements de formation d'acide nitreux et de peroxyde d'hydrogène ont été mesurés par des techniques colorimétriques, alors qu'en phase organique, un premier essai pour mesurer le rendement de consommation des oximes par irradiation a été effectué par GC-MS.

¹ G. Best, H. McKay, P. Woodgate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, (1957), 315-320

² P. Baron, 2010. *Utilisation de l'oxime de butyraldéhyde en tant qu'agent anti-nitreux dans le retraitement de combustibles usés*. Commissariat à l'énergie atomique. EP 2162888 (A1)