

# Radiolyse $\alpha$ des solutions aqueuses d'acide nitrique et de plutonium

Laurent Venault, Guillaume Garaix, Johan Vandendorre et Philippe Moisy

- Résumé** Le traitement des combustibles nucléaires, en particulier la séparation uranium-plutonium, s'appuie sur des modifications des degrés d'oxydation des actinides en solution. L'efficacité du procédé repose sur une parfaite maîtrise de ces modifications. Cet article présente une étude du comportement redox du plutonium en solution aqueuse d'acide nitrique sous l'effet de la radiolyse  $\alpha$ , en partie due à sa propre décroissance radioactive. La première étape de ce travail a permis de quantifier la formation des produits majeurs en solution,  $H_2O_2$  et  $HNO_2$ , issus de la radiolyse du milieu acide nitrique. Une seconde étape tend à montrer qu'il est encore difficile de corrélérer directement le comportement redox du plutonium aux seuls effets induits sur le milieu mais que la réactivité redox spécifique du plutonium doit également être prise en compte.
- Mots-clés** **Combustible nucléaire, retraitement, radiolyse  $\alpha$ , acide nitrique, plutonium, peroxyde d'hydrogène, acide nitreux, oxydo-réduction.**
- Abstract** **Alpha radiolysis of nitric acid aqueous solutions with plutonium**  
The industrial nuclear fuel reprocessing, especially the separation of uranium from plutonium, is based on some adjustment of the oxidation states of actinide ions in solution. The efficiency of the process requires controlling perfectly these changes in oxidation states. This paper describes briefly the redox behavior of plutonium in aqueous nitric acid solution due to  $\alpha$ -radiolysis, partly owing to its own radiative decay. In a first step, the radiolytic formation of  $H_2O_2$  and  $HNO_2$ , the major products in solution from nitric acid radiolytic decomposition, have been quantified. In the second step, it appeared that the sole effects of  $\alpha$ -radiolysis on the nitric acid media can't account for the redox behavior of plutonium but that specific chemical reactivity of plutonium should be considered too.
- Keywords** **Nuclear fuel, reprocessing,  $\alpha$ -radiolysis, nitric acid, plutonium, hydrogen peroxide, nitrous acid, oxidation-reduction.**

Le traitement des combustibles nucléaires irradiés repose sur un procédé hydrométallurgique appelé PUREX [1]. La séparation et la purification de l'uranium et du plutonium mettent en œuvre des opérations d'extraction liquide-liquide par contact de solutions aqueuses d'acide nitrique avec une solution organique de tri-n-butylphosphate (TBP) diluée dans un hydrocarbure aliphatique. Le TBP présente une affinité particulière pour les complexes nitrato neutres des degrés d'oxydation +VI de l'uranium et +IV du plutonium. En revanche, Pu(III) est peu extrait par le TBP. Ainsi, ces séparations nécessitent un ajustement et une parfaite maîtrise des degrés d'oxydation de ces radioéléments en solution.

Par ailleurs, après dissolution des combustibles, les solutions contiennent également des produits de fission et des actinides dits « mineurs » (Np, Am, Cm). Ces éléments radioactifs émettent des rayonnements ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) dits ionisants, à l'origine de phénomènes de radiolyse à chaque étape du procédé. La radiolyse de l'eau conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ , et de dihydrogène,  $H_2$ , en faisant intervenir une entité particulière, l'électron hydraté  $e^-_{aq}$ , et divers intermédiaires radicalaires ( $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ...) [2]. Les actinides sont majoritairement des émetteurs  $\alpha$ .

L'augmentation des taux de combustion des combustibles dans les réacteurs et les évolutions envisagées dans la composition des combustibles futurs avec l'incorporation

éventuelle d'actinides mineurs vont se traduire par une augmentation significative de la radioactivité  $\alpha$  des combustibles à retraiter. Des études ont été initiées afin de prédire le comportement redox du plutonium en solution dans l'acide nitrique sous l'effet de sa propre émission  $\alpha$  ou de celle des actinides mineurs et parfaire la description de son comportement dans le procédé PUREX.

## Méthodologie

Des solutions de Pu(IV) ont été préparées en milieu acide nitrique à différentes concentrations ( $[HNO_3] = 1$  à  $4$  M). Deux isotopies de plutonium (voir *tableau*) ont été utilisées afin de faire varier la quantité d'énergie déposée par le rayonnement  $\alpha$  en maintenant la concentration de Pu constante.

En parallèle, des solutions d'acide nitrique, exemptes de plutonium, ont été irradiées sur les cyclotrons ARRONAX (Nantes) et CEMHTI (Orléans) au moyen de faisceaux de particules d'hélium  $^4He^{2+}$  de 68 MeV, 45 MeV et 28 MeV [3-4].

Les espèces d'intérêt en solution ( $HNO_2$ ,  $H_2O_2$ , Pu sous ses différents degrés d'oxydation) ont été suivies par spectrophotométrie d'absorption UV-visible [4].

Composition isotopique (en % at.) des solutions de plutonium et débits de dose  $\alpha$  ( $DD_\alpha$ ) et total ( $DD_t$ ) émis associés (en  $10^{10}$  MeV·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>). Le débit de dose correspond à la quantité d'énergie (dans le cas présent émise) par unité de temps.

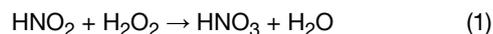
	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu	$DD_\alpha$	$DD_t$
<b>Isotopie 1</b>	3,603	84,799	11,033	0,352	0,214	13,95	13,98
<b>Isotopie 2</b>	0,166	76,350	21,192	1,610	0,683	2,40	2,52
<b>Énergie (MeV)</b>	$\alpha$ : 5,486	$\alpha$ : 5,148	$\alpha$ : 5,156	$\beta^-$ : 0,020	$\alpha$ : 4,890		
<b>Activité (Bq·g<sup>-1</sup>)</b>	$6,334 \times 10^{11}$	$2,294 \times 10^9$	$8,436 \times 10^9$	$3,811 \times 10^{12}$	$1,480 \times 10^8$		

## Résultats et discussion

La radiolyse de HNO<sub>3</sub> conduit à la formation en solution de HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [5-6]. Dans des solutions de HNO<sub>3</sub> et de Pu(IV), pour des doses inférieures à 500 J·L<sup>-1</sup>, la formation et l'accumulation de HNO<sub>2</sub> sont rapides. Au-delà, l'accumulation de HNO<sub>2</sub> est nettement diminuée et semble tendre vers un état stationnaire. Cet état stationnaire est généralement décrit comme résultant d'un état d'équilibre entre la formation de HNO<sub>2</sub> par radiolyse de l'acide nitrique et une consommation d'une partie de l'acide nitreux formé, soit sous l'effet de la radiolyse, soit de par son instabilité chimique en milieu acide nitrique. Par ailleurs, pour de faibles doses déposées, la formation transitoire de Pu(III) en faible proportion est observée (figure 1). Cette réduction de Pu(IV) en Pu(III) implique la formation dans le milieu d'une espèce réductrice moléculaire ou radicalaire (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e<sup>-</sup><sub>aq</sub>, H<sup>o</sup>...). HNO<sub>2</sub> intervient dans une réaction catalytique subséquente de ré-oxydation de Pu(III) en Pu(IV).

considération l'énergie des particules  $\alpha$  ont pu être établies [3-4]. Ces relations permettent ainsi d'estimer les valeurs de  $G(\text{HNO}_2)$  et  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  résultant de la radiolyse de l'acide nitrique pour diverses concentrations d'acide nitrique et diverses énergies de particules  $\alpha$ .

HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagissent en solution acide selon la réaction (1) ; seule l'espèce formée en excès va alors s'accumuler en solution. Il est possible de définir un rendement apparent de l'espèce formée en excès. Ainsi dans des solutions telles que  $[\text{HNO}_3] \geq 0,75$  M, le rendement apparent de HNO<sub>2</sub>,  $G_{\text{app}}(\text{HNO}_2)$ , s'obtient par la différence des rendements radiolytiques  $G(\text{HNO}_2) - G(\text{H}_2\text{O}_2)$ . Par suite, il apparaît que les rendements radiolytiques apparents de formation de HNO<sub>2</sub> issus de la radiolyse des solutions de HNO<sub>3</sub> sont nettement inférieurs en présence de Pu à ceux estimés à partir des expériences d'irradiation sur les installations cyclotron. En revanche, ces derniers sont cohérents avec les rendements radiolytiques de formation de HNO<sub>2</sub> obtenus dans des solutions d'acide nitrique en présence de <sup>244</sup>Cm ou <sup>210</sup>Po [7-8] (figure 2).



L'ensemble de ces résultats tend à indiquer une participation notable de la chimie redox extrêmement riche du Pu [9] dans les mécanismes de formation/consommation de HNO<sub>2</sub>. Dans les solutions de HNO<sub>3</sub> sans Pu, la prise en compte de la réaction (1) permet de rendre compte correctement de la consommation totale ou partielle de ces composés. En présence de <sup>244</sup>Cm ou de <sup>210</sup>Po, ni H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ni HNO<sub>2</sub> ne sont impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction

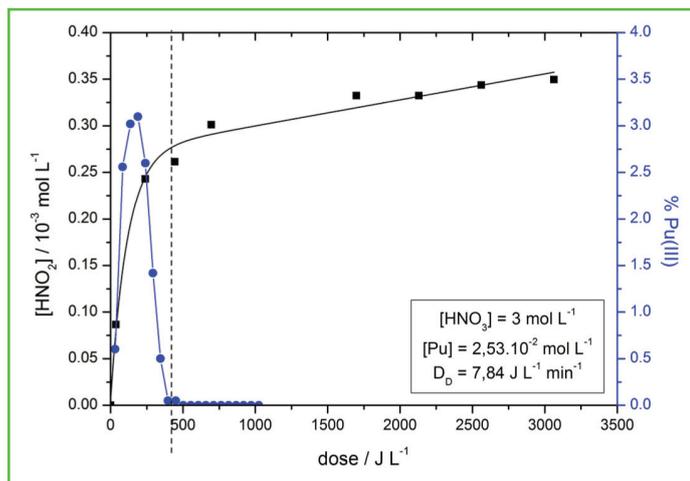


Figure 1 - Variation de la concentration de HNO<sub>2</sub> (■) et de la teneur en Pu(III) (●) par autoradiolyse  $\alpha$  d'une solution de Pu(IV) en milieu HNO<sub>3</sub> 3 M en fonction de la dose déposée. Pu isotopie 1.

Les irradiations sur les cyclotrons des solutions de HNO<sub>3</sub> ont permis de déterminer les rendements radiolytiques  $\alpha$  de formation de HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi avec un faisceau de particules <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> d'énergie 28 MeV, il a été observé que pour des concentrations d'acide nitrique inférieures à 0,75 M, le rendement de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est supérieur à celui de HNO<sub>2</sub> et que la situation est inversée dans les solutions d'acide nitrique plus concentrées. La concentration d'acide nitrique délimitant la zone de prédominance de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou HNO<sub>2</sub> dépend peu de l'énergie initiale des particules <sup>4</sup>He<sup>2+</sup>. Des expressions empiriques permettant de rendre compte de la variation des rendements radiolytiques  $G(\text{HNO}_2)$  et  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  en milieu acide nitrique découplant l'effet de la variation de la concentration des ions nitrates et celle d'acide et prenant en

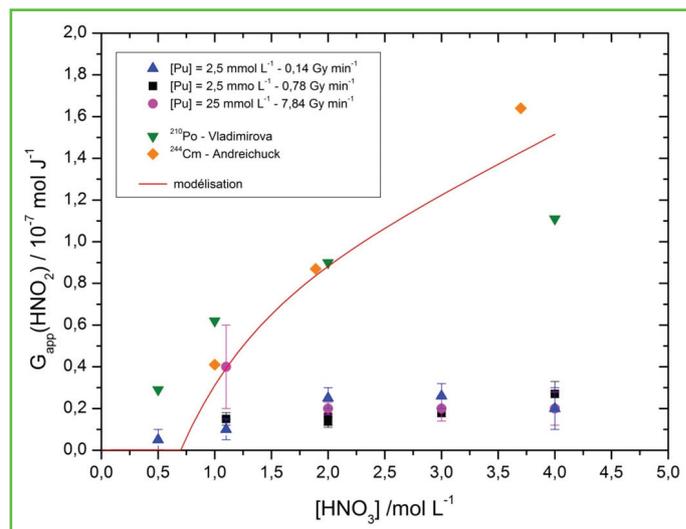
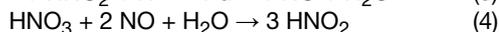
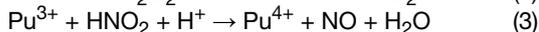
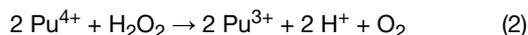
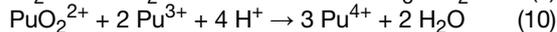
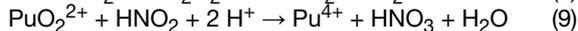
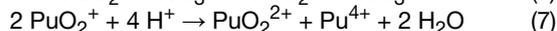
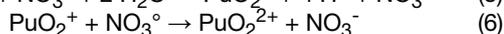


Figure 2 - Variation des  $G_{\text{app}}(\text{HNO}_2)$  par radiolyse  $\alpha$  de HNO<sub>3</sub> en présence de Pu (ce travail), de Po [8] et de Cm [7], comparée à celle des valeurs de rendements estimées à partir des valeurs de  $G(\text{HNO}_2)$  et  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  tirées des expériences de radiolyse de l'acide nitrique sur cyclotron. Pu isotopie 1 (■ ; ●) ; Pu isotopie 2 (▲).

vis-à-vis de ces solutés. En revanche, Pu(IV) peut être réduit en Pu(III) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alors que Pu(III) sera oxydé par HNO<sub>2</sub> avec formation de monoxyde d'azote, NO, qui par recombinaison avec l'acide nitrique forme à nouveau HNO<sub>2</sub>.



Par ailleurs, le radical NO<sub>3</sub><sup>°</sup> constitue un intermédiaire communément admis pour rendre compte de la formation de HNO<sub>2</sub> dans la radiolyse de l'acide nitrique [10]. Ce radical peut être oxydant vis-à-vis de Pu(IV) pour aboutir à Pu(V) qui, à son tour, peut être oxydé en Pu(VI) par NO<sub>3</sub><sup>°</sup> ou dismuter en Pu(IV) et Pu(VI). Pu(VI) est sensible à une réduction par HNO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mais peut également réagir avec Pu(III). À terme, la combinaison de l'ensemble de ces réactions aboutit à abaisser G(HNO<sub>2</sub>) de par la consommation du radical NO<sub>3</sub><sup>°</sup> dans des réactions d'oxydo-réduction avec les ions du Pu et permet de rendre compte de la présence du plutonium uniquement au degré d'oxydation +IV pour des doses cumulées supérieures à 500 J·L<sup>-1</sup>.



Par suite, il apparaît nécessaire de prendre en compte l'ensemble des réactions d'oxydo-réduction du plutonium pour bien estimer le rendement radiolytique apparent de formation de HNO<sub>2</sub> et le confronter aux mesures expérimentales. Cela nécessite une bonne connaissance des cinétiques des réactions intervenant dans le mécanisme et une détermination précise des constantes de vitesse associées.

## Conclusions

Les études d'irradiation externe de solutions d'acide nitrique au moyen de faisceaux de particules d'hélium permettent d'estimer les rendements radiolytiques apparents de formation de HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la concentration d'acide nitrique et de l'énergie de la particule. En présence de plutonium, ces estimations sont nettement supérieures aux mesures expérimentales. Cette différence résulte de réactions redox des différents ions du plutonium avec les principaux produits de radiolyse de l'acide nitrique (HNO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou les précurseurs de ces produits (NO<sub>3</sub><sup>°</sup>, voire H<sup>°</sup> ou e<sup>-</sup><sub>aq</sub>). Ainsi, pour mieux appréhender le comportement du plutonium dans les solutions de retraitement sous l'effet de la radiolyse, outre une description des effets radiolytiques sur l'acide nitrique, il apparaît indispensable d'affiner la connaissance des cinétiques redox du plutonium vis-à-vis de HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou des intermédiaires radicalaires, tout en s'affranchissant au maximum des effets de radiolyse dus à la propre émission du plutonium. Ceci suppose de disposer de solutions constituées uniquement d'isotopes de plutonium de très faible activité spécifique comme <sup>242</sup>Pu.

Par ailleurs, étudier la réactivité des différents ions du plutonium vis-à-vis des intermédiaires radicalaires nécessite de disposer d'installations de radiolyse α pulsée permettant d'enregistrer les réactions et les durées de vie de ces intermédiaires sur des temps extrêmement courts (de l'ordre de

la μs). Or actuellement, aucun équipement de ce type permettant de travailler avec des espèces radioactives n'est accessible, et les valeurs des constantes cinétiques de ces réactions, souvent supposées, n'ont jusqu'à présent été estimées que par ajustement mathématique sur la base de mécanismes qui demandent à être confortés [11].

Les auteurs remercient les équipes des cyclotrons CEMHTI et ARRONAX pour leur soutien technique. Ce travail a été financé partiellement par l'Agence Nationale de la Recherche « Investissements d'Avenir », Equipex Arronax Plus n° ANR-11-EQPX-0004, et par AREVA NC.

## Références

- [1] Choppin G.R. *et al.*, The nuclear fuel cycle, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry* (3<sup>rd</sup> ed.), Woburn, Butterworth-Heinemann, **2002**, Chap. 21, p. 583-641.
- [2] Spinks J.W.T., Woods R.J., *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley and Sons, **1990**.
- [3] Garaix G. *et al.*, Alpha radiolysis of nitric acid and sodium nitrate with <sup>4</sup>He<sup>2+</sup> beam of 13.5 MeV energy, *Rad. Phys. Chem.*, **2015**, *106*, p. 394.
- [4] Garaix G., Radiolyse alpha de solutions aqueuses d'acide nitrique, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, **2014**.
- [5] Vladimirova M.V. *et al.*, Steady-state concentration of nitrous acid in gamma-irradiated nitric acid solutions, *High Energ. Chem.*, **1969**, *3*, p. 477.
- [6] Bhattacharyya P.K. *et al.*, Radiolytic yields G(HNO<sub>2</sub>) and G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the aqueous nitric acid system, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1973**, *5*, p. 91.
- [7] Andreichuk N.N. *et al.*, Effect of alpha-irradiation on the valence states of actinides. IV. Kinetics of HNO<sub>2</sub> formation in nitric acid solutions, *Sov. Radiochem.*, **1984**, *26*, p. 740.
- [8] Vladimirova M.V. *et al.*, α-radiolysis of HNO<sub>3</sub> solutions and acid NaNO<sub>3</sub> solutions, *High Energ. Chem.*, **1972**, *6*, p. 54.
- [9] Gourisse D. *et al.*, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 20, Teil D1, Springer-Verlag, **1975**, p. 27-105.
- [10] Katsumura Y. *et al.*, Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions: formation mechanism, yield, and reactivity of NO<sub>3</sub><sup>°</sup> radical, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 4435.
- [11] Vladimirova M.V., Radiation chemistry of actinides, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1990**, *143*, p. 445.



L. Venault



G. Garaix



J. Vandendorre



P. Moisy

**Laurent Venault** (*auteur correspondant*) est ingénieur-chercheur, chargé d'études chimie en solution des actinides, effets de la radiolyse α et sonochimie, au CEA Marcoule\*.

**Guillaume Garaix**, ex-doctorant CEA Marcoule\*, est ingénieur qualité-sûreté-environnement chez SERES Technologie.

**Johan Vandendorre** est chargé de recherche (spéciation sous rayonnement, radiochimie, radiolyse, interface solide/solution), SUBATECH, CNRS/IN2P3, à l'École des mines de Nantes\*\*.

**Philippe Moisy**, spécialiste de la chimie des actinides en solution aqueuse et de la chimie du plutonium dans le cycle du combustible, est directeur de recherche au CEA, Direction de l'Énergie Nucléaire, et professeur à l'INSTN, Département Radiochimie et procédés, CEA Marcoule.

\* CEA Marcoule, Direction de l'Énergie nucléaire, Département Radiochimie et Procédé (DEN/DRCP), Service d'Études du recyclage des combustibles et d'analyses, Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse, BP 17171, F-30207 Bagnols-Sur-Cèze.  
Courriel : laurent.venault@cea.fr

\*\* SUBATECH, UMR 6457, École des mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes, 4 rue Alfred Kastler, La Chantrerie, BP 20722, F-44307 Nantes Cedex 3.