

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire étaient consacrés à l'étude des influences respectives de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la composition des solutions modèles de dissolution sur les performances du procédé d'électro-volatilisation. L'objectif était de comprendre pourquoi le procédé d'élimination du ruthénium conduit à des rendements altérés sur des solutions de dissolution de combustible irradié alors qu'ils sont satisfaisants sur les solutions commerciales de  $\text{RuNO}^{3+}$ -nitraté, alors même que la littérature prévoit que les espèces majoritaires dans les solutions de dissolution de combustible sont des complexes plus ou moins nitrés ou nitrates de la forme  $\text{RuNO}^{3+}$ .

Suite à l'étude bibliographique il est apparu que, d'une part, les solutions commerciales de  $\text{RuNO}^{3+}$  ne possédant que des ligands nitrato ne modélisaient pas fidèlement la forme chimique du ruthénium dans les solutions de dissolution de combustible et d'autre part, que les solutions de combustible sont beaucoup plus complexes que ces solutions commerciales de  $\text{RuNO}^{3+}$ -nitraté. En effet, outre le ruthénium, ces solutions contiennent de nombreuses autres espèces chimiques comme le plutonium, le manganèse, le palladium, l'acide nitreux...etc. qui sont susceptibles d'avoir des comportements électrophages lors des électrolyses et ainsi d'altérer les performances du procédé d'électro-volatilisation.

La première partie des travaux s'est attachée à la synthèse d'un nouveau type de solutions modèles dites "solutions simples" obtenues par dissolution de poudres de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans l'acide nitrique chaud à des concentrations variables (de 2,5 N à 10 N) dans des conditions les plus proches possibles de celles qui sont postulées pour la mise en solution du combustible irradié. D'un point de vue des vitesses de mises en solution du ruthénium solide, les acquisitions expérimentales issues des poudres choisies sont restées inférieures aux vitesses apparentes obtenues sur combustible irradié indiquant un défaut de représentativité des simulants solides choisis. D'un point de vue de la spéciation des espèces dissoutes, le suivi analytique a permis de mettre en évidence l'existence des formes  $\text{Ru(IV)}$  en début de dissolution avant d'être réduites en  $\text{RuNO}^{3+}$  di-nitré ( $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ). Cette forme di-nitrée a été mise en évidence par spectro-électrochimie dans l'IR. Selon, la température, l'acidité et le temps de dissolution, la composition finale de la solution est variable mais ne contient *a priori* que les espèces  $\text{Ru(IV)}$  et  $\text{RuNO}^{3+}$  d'après les études voltammétriques et spectro-électrochimiques. Ainsi, la voie de

synthèse choisie a abouti à une forme chimique  $\text{RuNO}^{3+}$ -dinitrée différente de l'espèce trinitratée commerciale et donc à un simulant du ruthénium structurellement plus proche de celui des solutions de dissolution de combustible. En même temps, la signature électrochimique de la solution synthétisée n'a montré qu'une légère différence dans les étapes d'adsorption à faible potentiel et des différences mineures dans les étapes de transfert de charge et de réactions chimiques couplées aux potentiels plus élevés. En dernier ressort, des études spectro-électrochimiques sur des composés  $\text{RuNO}^{3+}$  non nitrés et non nitratés du type  $\text{RuNO}(\text{OH})_5$  dans l'acide perchlorique ont également conduit à la conclusion que la nature des ligands de  $\text{RuNO}^{3+}$  et que la présence de nitrates dans la solution n'altèrent pas fondamentalement les potentiels d'oxydation des espèces  $\text{RuNO}^{3+}$  et que l'environnement structural du ruthénium nitrosyle ne peut expliquer des changements de comportements électrochimiques significatifs.

Les solutions synthétiques simples ont été soumises en macro-électrolyse au procédé d'électro-volatilisation en mode intensostatique et en alimentation continue. Les constantes d'oxydation apparentes et les constantes de transfert liquide/gaz des solutions synthétiques simples ont à nouveau confirmé des performances comparables à celles obtenues avec les solutions commerciales de  $\text{RuNO}^{3+}$ -nitraté. Les rendements d'élimination du ruthénium de ces solutions sont satisfaisants (jusqu'à 85%) dans les deux types de solutions et d'autant plus en présence du médiateur  $\text{Ag}(\text{II})$  (jusqu'à 96%). En effet, le médiateur déplace l'oxydation en solution et permet ainsi de s'affranchir des phénomènes d'adsorption des espèces  $\text{RuNO}^{3+}$  sur l'anode en platine. Indépendamment de la nature des solutions, l'équipement d'électro-volatilisation choisi pour cette étude a montré une plus grande efficacité que les systèmes batch utilisés dans les études d'optimisation antérieures : les constantes globales d'électro-volatilisation sont 10 à 50 fois supérieures aux précédentes valeurs et plus particulièrement les constantes de volatilisation qui sont de 3,5 à 15 fois supérieures. Comme l'avait indiqué Carron, l'étape de volatilisation reste limitante pour les électrolyses réalisées malgré l'amélioration obtenue dans cette étude grâce à l'utilisation d'une nouvelle géométrie d'électro-volatilisateur. En conclusion de cette première partie des travaux, il s'est donc avéré que les différences de formes chimiques du ruthénium, hypothèse formulée initialement, n'expliquent pas à elles seules les importants écarts de rendement d'élimination du ruthénium des solutions commerciales de  $\text{RuNO}^{3+}$  par rapport aux solutions réelles de dissolution de combustible irradié.

Dans une suite logique, les travaux ont été étendus à l'étude de l'influence d'autres éléments sur le procédé d'électro-volatilisation. Ces éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible peuvent, d'après leurs potentiels normaux, se montrer

électrophages lors des électrolyses. Des solutions « complexes » de dissolution de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ont été synthétisées en présence d'acide nitreux généré *in-situ* grâce au développement d'un montage spécifique. Lors de ces dissolutions, des études cinétiques ont permis de démontrer que la présence d'acide nitreux pouvait augmenter significativement les vitesses de dissolution du ruthénium (autour d'un facteur 10). Parallèlement, des études de spéciation des espèces dissoutes ont conforté la proposition du mécanisme de dissolution de l'espèce  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dans l'acide nitrique en éclairant le rôle de l'acide nitreux présumé. Une première étape de la dissolution commencerait par une oxydation de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{RuO}_3$ , espèce instable, qui dismute instantanément en  $\text{RuO}_4$  et  $\text{Ru(IV)}$ .  $\text{RuO}_4$  est rapidement réduit par l'acide nitreux en  $\text{Ru(IV)}$  qui est à son tour réduit par  $\text{HNO}_2$ , mais moins rapidement, en  $\text{RuNO}^{3+}$ -nitré. Au final, l'espèce  $\text{RuNO}^{3+}$ -dinitrée a été formellement identifiée par spectro-électrochimie dans l'infrarouge comme dans le cas des solutions simples. Les essais d'électro-volatilisation de ces solutions de dissolution complexes contenant en fait la même espèce de ruthénium que les solutions simples de dissolution, à savoir  $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ , ont conduit à des rendements d'élimination du ruthénium plus faibles que pour les solutions simples. La nature des espèces étant semblable entre ces deux types de solution, il a alors été possible de focaliser les interprétations sur l'influence de la quantité résiduelle de l'acide nitreux qui s'avère significativement différente dans les deux solutions (inférieure à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  dans les solutions "simples" et comprise entre  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans les solutions complexes). Par ailleurs, les études spectro-électrochimiques de ces solutions complexes dans l'UV-visible ont révélé une réduction chimique de  $\text{RuO}_4$  antérieure à sa réduction électrochimique : il s'agit en fait de la réduction de  $\text{RuO}_4$  par  $\text{HNO}_2$ . Dès lors, plusieurs solutions de  $\text{RuNO}^{3+}$  contenant des quantités variables mais pré-déterminées d'acide nitreux ont été soumises au procédé d'électro-volatilisation. Il est apparu que l'acide nitreux altère de façon non négligeable les constantes d'oxydation apparentes ainsi que les constantes apparentes de transfert liquide/gaz et donc les rendements d'élimination du ruthénium.

L'influence des cations a enfin été abordée dans la logique de complexification des solutions. Parmi les cations présents dans les solutions de dissolution et potentiellement électro-actifs, figure le manganèse qui est susceptible de générer des boucles catalytiques par l'intermédiaire du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  dans l'acide nitrique concentré. Après expérimentation, il s'est avéré que son comportement s'apparente à celui d'un simple élément électrophage pour atteindre son degré d'oxydation le plus élevé (+VII) sans qu'une boucle catalytique n'ait été observée. En extrapolant ce même comportement à des éléments qui n'ont pas été testés, il est prévisible que le plutonium et dans une moindre

mesure le chrome soient responsables de la consommation de près de la moitié des électrons lors de l'électrolyse.

A partir du bilan de ces travaux expérimentaux, il convient de souligner particulièrement le rôle de l'acide nitreux qui est au cœur de la problématique de l'élimination du ruthénium. En effet, dès la dissolution sa présence est responsable de l'accroissement significatif des vitesses de dissolutions. A contrario, lors des électrolyses continues réalisées, les rendements d'élimination du ruthénium ont été considérablement altérés de par son effet très réducteur sur  $\text{RuO}_4$ . Il est également probable que cet effet soit accentué pour les solutions réelles de dissolution, sachant que le domaine de concentration de l'acide nitreux obtenu pour cette étude est *a priori* inférieur à celui des concentrations moyennes ou à celui des surconcentrations locales de l'acide nitreux généré dans les solutions réelles. Rappelons que ses processus de génération principaux sont la dissolution de l'oxyde d'uranium et dans une moindre mesure la radiolyse de l'acide nitrique. Ainsi, il est probable que les difficultés d'élimination du ruthénium des solutions de dissolution de combustible irradié soient liées à la présence massive de l'acide nitreux. De plus, d'après la modélisation, d'autres éléments présents en solution de dissolution de combustible peuvent également être partiellement responsables du mauvais rendement faradique, notamment le plutonium.

Ce travail a permis d'apporter des réponses quant aux influences respectives de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la complexité des solutions modèles de dissolution sur le procédé d'électro-volatilisation. Il serait toutefois intéressant de poursuivre l'étude afin d'éclaircir ou d'optimiser certains points :

- tout d'abord, en étudiant le comportement en électrolyse d'autres éléments, contenus dans les solutions de dissolution de combustible, tels le chrome, le palladium et le plutonium ;
- en second lieu, il semble important de tester le procédé d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de combustible dénitrées (élimination par désorption gaz/liquide et/ou ajout d'agents anti-nitreux électro-inactifs) afin de mieux quantifier dans quelle mesure l'acide nitreux est le facteur limitant vis-à-vis des rendements du procédé ;
- puis, une optimisation du montage d'électro-volatilisation, d'un point de vue génie électrochimique, pourrait être envisageable afin de s'affranchir au maximum de l'effet réducteur de l'acide nitreux sur  $\text{RuO}_4$ . D'une part, les conditions de volatilisation

devraient être optimisées en augmentant la surface de contact liquide/gaz et d'autre part, il serait souhaitable de volatiliser  $\text{RuO}_4$  aussitôt après sa formation afin de limiter le temps de contact entre les deux réactifs  $\text{RuO}_4$  et  $\text{HNO}_2$  ;

- enfin, d'un point de vue plus fondamental, il serait enrichissant de mettre formellement en évidence l'espèce intermédiaire  $\text{RuO}_3$  postulée d'une part dans le mécanisme de dissolution oxydante de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et d'autre part en tant qu'intermédiaire de la réduction de  $\text{RuO}_4$  par  $\text{HNO}_2$ . L'électrochimie à basse température pourrait être envisagée pour mener à bien cette étude.