

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	17
<hr/>	
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART : LA CHIMIE DU RUTHENIUM DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES	23
<hr/>	
A. Le ruthénium : généralités	25
B. Le ruthénium dans le retraitement du combustible irradié : contexte industriel de l'étude	28
B.I. Le ruthénium dans le combustible irradié : état physico-chimique	28
B.I.1. Structure du combustible irradié	28
B.I.2. Les produits de fission dans le combustible	30
B.I.3. Le ruthénium dans le combustible	31
B.II. Le ruthénium dans le procédé de retraitement du combustible irradié	32
C. Les espèces du ruthénium recensées en milieu nitrique	33
C.I. Espèces solubles	33
C.I.1. Différents complexes ruthénium-nitrosyle (RuNO^{3+})	33
<i>C.I.1.1. Structure générique des complexes</i>	<i>33</i>
<i>C.I.1.2. Spécificités des complexes nitrates</i>	<i>34</i>
<i>C.I.1.3. Spécificités des complexes nitrés</i>	<i>40</i>
<i>C.I.1.4. Complexes mixtes nitrés-nitrates</i>	<i>43</i>
C.I.2. Les oxydes solubles	46
<i>C.I.2.1. Le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4)</i>	<i>46</i>
<i>C.I.2.2. Espèces bimétalliques à pont oxo</i>	<i>48</i>
C.I.3. Le ruthénium (IV)	48
C.I.4. Bilan des études de spéciation du ruthénium soluble : orientation des travaux	50
C.II. Espèces insolubles	50
C.II.1. Le ruthénium métal Ru(0)	50
C.II.2. Le dioxyde de ruthénium (RuO_2)	51
C.II.3. Les nodules polymétalliques	51
C.II.4. Les alliages ruthénium/uranium/plutonium	52
D. Propriétés spectroscopiques des formes dissoutes du ruthénium dans le domaine de l'UV-visible	54
E. Electro-oxydation des composés RuNO^{3+} : études mécanistiques	56

E.I. Introduction	56
E.II. Bilan des études électro-analytiques : proposition d'un mécanisme	56
E.III. Enseignements détaillés propres aux différentes techniques électro-analytiques	58
E.III.1. Voltammétrie cyclique des complexes ruthénium-nitrosyle	58
E.III.2. Etudes spectro-électrochimiques	59
E.III.2.1. Bilan de l'étude infrarouge	59
E.III.2.2. Bilan de l'étude UV-visible	59
F. Génération et volatilisation de RuO₄ en mode potentionstatique de solutions de RuNO³⁺ et Ru(IV) – études orientées procédé	60
F.I. Données cinétiques	60
F.II. Electrolyse directe	61
F.II.1. Comportement de deux formes du ruthénium en électrolyse	61
F.II.2. Bilan qualitatif de l'étude de l'électrolyse directe	62
F.III. Oxydation des complexes RuNO ³⁺ -nitrates électro-assistée par l'Ag(II)	63
G. Conclusion	64
 CHAPITRE II : METHODES ANALYTIQUES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	 69
<hr/>	
A. Introduction	70
B. Les méthodes et techniques analytiques développées	71
B.I. La spectroscopie UV-visible	71
B.II. La spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES)	72
B.III. L'électrochimie analytique	74
B.III.1. Présentation générale	74
B.III.2. Appareillage	75
C. Techniques Spectroélectrochimiques	76
C.I. Généralités	76
C.II. Spectroscopie de réflexion <i>in situ</i> : principe général	77
C.II.1. Définition	77
C.II.2. Théorie de la réflexion	77
C.II.3. Réflexion d'une électrode métallique	79
C.II.4. Réflexion dans le domaine de l'infrarouge	81
C.II.5. Réflexion dans le domaine de l'UV-visible	82
C.III. Description des techniques spectroélectrochimiques	83
C.III.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS ; SNIFTIRS)	83
C.III.2. Domaine de l'UV-visible (SUVER)	87

D. Dispositifs expérimentaux de dissolution et d'électro-volatilisation	90
D.I. Les montages de dissolution	90
D.I.1. Montage de dissolution classique	90
D.I.2. Montage de dissolution avec génération d'acide nitreux <i>in situ</i>	92
D.II. Le montage d'électro-volatilisation	94
D.II.1. L'électrolyseur	95
D.II.2. Montage général d'électro-volatilisation	96
CHAPITRE III : ETUDE DE LA NATURE DES FORMES CHIMIQUES DU RUTHENIUM DISSOUS EN MILIEU ACIDE – INFLUENCE SUR LEURS COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES	101
<hr/>	
A. Introduction	104
B. Cas simple : comportement redox du composé RuNO³⁺ dissous dans les acides nitrique et perchlorique	107
B.I. Etudes voltammétriques des composés RuNO ³⁺	107
B.I.1. Voltammétrie cyclique sur électrode de platine	109
B.I.2. Voltammétrie cyclique sur électrode d'or	114
B.I.3. Influence de l'acidité sur les systèmes électrochimiques de RuNO ³⁺	115
B.I.4. Etude du comportement particulier du pic O ₃ lié au Ru(IV) sur électrode d'or	117
B.I.5. Conclusion partielle	118
B.II. Etudes spectro-électrochimiques des composés RuNO ³⁺	119
B.II.1. Domaine de l'infrarouge (SPAIRS et SNIFTIRS)	119
<i>B.II.1.1. Propriétés spectroscopiques</i>	119
<i>B.II.1.2. Mesures de réflectivité SPAIRS obtenues en présence de RuNO³⁺ dans l'acide perchlorique</i>	121
<i>B.II.1.3. Mesures de réflectivité SNIFTIRS obtenues en présence de RuNO³⁺ dans l'acide perchlorique</i>	127
B.II.2. Domaine de l'UV-Visible (SUVER)	129
<i>B.II.2.1. Généralités</i>	129
<i>B.II.2.2. Mesures de réflectivité SUVER obtenues en présence de RuNO³⁺ dans l'acide perchlorique</i>	130
B.III. Bilan de l'étude électrochimique des complexes RuNO ³⁺ en milieu acide	134
C. Synthèses de nouvelles solutions modèles simples : étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium en milieu nitrique	136
C.I. Introduction	136

C.II. Dissolutions – Etudes cinétiques	137
C.II.1. Dissolution de Ru(0) et des formes polymétalliques du ruthénium	138
C.II.2. Dissolution de l'espèce RuO ₂ ,xH ₂ O	138
C.II.2.1. Effet de l'acidité – ordre de réaction par rapport à l'acide nitrique	139
C.II.2.2. Effet de la température- Energie d'activation	140
C.II.3. Préfiguration de l'influence de l'acide nitreux	140
C.III. Dissolutions – Etudes de spéciation	143
C.III.1. Introduction	143
C.III.2. Suivi par spectro-photométrie UV-Visible et ICP-AES	144
C.III.3. Etude voltammétrique	146
C.III.4. Etude spectro-électrochimique dans l'infrarouge (SPAIRS)	148
C.III.5. Etude spectro-électrochimique dans l'UV-Visible (SUVER)	149
C.III.6. Bilan de l'étude de spéciation des espèces dissoutes dans l'acide nitrique	151
D. Etude de l'électro-volatilisation des nouvelles solutions modèles simples de dissolution de l'espèce RuO₂,xH₂O	153
D.I. Introduction	153
D.II. L'électro-volatilisation : généralités, définitions	154
D.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO ³⁺ - Etudes de l'électrolyse et de la volatilisation	158
D.III.1. Electrolyse directe des solutions commerciales de RuNO ³⁺	158
D.III.1.1. Détermination de la constante cinétique globale d'électro- volatilisation	158
D.III.1.2. L'électrolyse	159
D.III.1.3. La volatilisation	163
D.III.2. Electrolyse indirecte des solutions commerciales de RuNO ³⁺	164
D.III.2.1. Détermination de la constante cinétique globale d'électro- volatilisation	165
D.III.2.2. Performances de l'électrolyse indirecte sur une solution commerciale de RuNO ³⁺	166
D.III.2.3. Etude de la volatilisation	168
D.III.3. Bilan des essais d'électro-volatilisation des solutions commerciales	169
D.IV. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de RuO ₂ ,xH ₂ O – Etudes de l'électrolyse et de la volatilisation	169
D.IV.1. Electrolyses directe et indirecte des nouvelles solutions modèles simples de dissolution de RuO ₂ ,xH ₂ O	170

<i>D.IV.1.1. Calcul des constantes cinétiques globales d'électro-volatilisation</i>	170
<i>D.IV.1.2. Etude de l'électrolyse des solutions simples de dissolution</i>	172
<i>D.IV.1.3. Etude de la volatilisation</i>	173
E. Bilan des études électro-analytiques et d'électro-volatilisation – Discussion	175

**CHAPITRE IV : SYNTHÈSES DE SOLUTIONS COMPLEXES DE RUTHENIUM
 MODELISANT LA DISSOLUTION DU COMBUSTIBLE IRRADIÉ – INFLUENCE DES
 COMPOSÉS ÉLECTRO-ACTIFS SUR L'ÉLECTRO-VOLATILISATION DU
 RUTHENIUM** 179

A. Introduction	181
B. Synthèse de solutions modèles complexes : étude de la dissolution de diverses espèces du ruthénium en milieu nitrique en présence d'acide nitreux	182
B.I. Introduction	182
B.II. Dissolution de Ru(0) et d'une forme polymétallique du ruthénium en présence d'acide nitreux	183
B.II.1. Dissolution de l'espèce Ru(0)	183
B.II.2. Dissolution de l'alliage polymétallique Ru-Pd-Mo	184
B.III. Dissolution de l'espèce RuO ₂ .xH ₂ O dans l'acide nitrique en présence d'acide nitreux	
B.III.1. Etude cinétique	186
B.III.2. Etude de spéciation	188
<i>B.III.2.1. Suivi par spectrométrie UV-visible et ICP-AES</i>	192
<i>B.III.2.2. Suivi par voltammétrie</i>	193
<i>B.III.2.3. Suivi par spectroélectrochimie (SPAIRS) – Adsorption des complexes RuNO³⁺</i>	195
<i>B.III.2.4. Suivi par spectroélectrochimie (SUVER) – Effet réducteur de l'acide nitreux</i>	198
B.IV. Génération d'acide nitreux dans une solution de RuNO(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂ en milieu nitrique	199
B.V. Bilan, discussion : influence de l'acide nitreux sur les vitesses de dissolution, sur la forme chimique et le comportement électrochimique du ruthénium	200
C. Etude de l'électro-volatilisation des solutions modèles complexes issues de la dissolution des espèces RuO₂.xH₂O et RuNO³⁺ en présence d'acide nitreux	202
C.I. Introduction	202

C.II. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions de dissolution de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en présence d'acide nitreux – Etudes des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation	203
C.II.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation	203
C.II.2. Détermination de la constante apparente d'oxydation	203
C.II.3. Détermination de la constante apparente de volatilisation	204
C.II.4. Bilan, discussion	205
C.III. Essais d'électro-volatilisation du ruthénium des solutions commerciales de RuNO^{3+} en présence d'acide nitreux – Détermination des constantes apparentes d'oxydation et de volatilisation	206
C.III.1. Détermination de la constante globale d'électro-volatilisation	206
C.III.2. Etude du taux de conversion en RuO_4 en sortie d'électrolyseur en fonction de la concentration d'acide nitreux	207
C.III.3. Détermination de la constante apparente de volatilisation	209
C.III.4. Conclusion – Effet de l'acide nitreux sur le procédé	209
C.IV. Etude de l'influence de certains éléments présents dans les solutions de dissolution de combustible irradié sur le procédé d'électro-volatilisation	210
C.IV.1. Modélisation de la compétition faradique	211
C.IV.2. Détermination du rendement faradique d'électrolyse	213
C.V. Bilan de l'étude des solutions complexes de ruthénium	215
D. Conclusion de l'étude des solutions modèles complexes de ruthénium – Discussion	215
CONCLUSION GENERALE	219
<hr/>	
ANNEXES	225
<hr/>	
ANNEXE 1 : Produits Chimiques et synthèses	228
ANNEXE 2 : Photos des solutions de complexes RuNO -dinitrés	231
ANNEXE 3 : Synthèses des alliages polymétalliques	232
ANNEXE 4 : Développements mathématiques des réacteurs modèles d'électrolyse et de volatilisation	233
ANNEXE 5 : Mise en évidence de la formation de RuO_4 pendant les dissolutions	242
ANNEXE 6 : Photographies des poudres $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avant et après attaque acide par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	243
ANNEXE 7 : Etudes des noyaux ^{99}Ru et ^{101}Ru par Résonance Magnétique Nucléaire	244
ANNEXE 8 : Dosage de l'acide nitreux par la méthode de Griess	246

