

## Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule  
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier, ENSCM)

**THOMAS DALGER**

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

### **Rôle de l'acide nitreux sur la dissolution des oxydes à base d'uranium(IV) : Mécanisme et suivi *operando* de l'interface solide/solution**

Soutenance prévue le **jeudi 5 décembre 2019 à 10h00**

dans l'Auditorium de l'ICSM

La dissolution en milieu nitrique de combustibles usés présentant de fortes teneurs en plutonium constitue l'une des étapes importantes pour le dimensionnement de leur procédé de retraitement. Dans ce cadre, le rôle autocatalytique de certaines espèces, notamment celui de l'acide nitreux, est suspecté depuis de nombreuses années. Afin d'évaluer le rôle de cette espèce lors de l'étape de dissolution, une étude multiparamétrique a été développée sur plusieurs modèles de compositions  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  et  $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ . L'élaboration de ces matériaux par voie oxalique a permis de préparer des échantillons présentant une homogénéité cationique satisfaisante ainsi qu'une microstructure homogène.

L'étude multiparamétrique de la dissolution réalisée dans diverses conditions (concentration de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_2$ , composition chimique ...) a permis de souligner la dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à l'activité en  $\text{HNO}_3$ , retenue comme l'espèce oxydante prépondérante en régime non catalysé. L'incorporation de thorium au sein de  $\text{UO}_2$  s'accompagne d'une diminution significative des vitesses de dissolution tout en conservant un comportement global similaire. En revanche, les solutions solides  $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  présentent un comportement singulier, se rapprochant ainsi de celui relevé pour les solutions solides incorporant des éléments trivalents. L'ajout d'une concentration contrôlée et stable de  $\text{HNO}_2$  au sein du réacteur conduit à l'augmentation significative des vitesses de dissolution de  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$  et de  $\text{U}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ . Pour ces dernières, un impact particulier a été observé. Enfin, le suivi de la dissolution par MEBE a permis d'évaluer l'évolution de la surface réactive en cours de dissolution. Dans un réacteur parfaitement agité, qui limite l'accumulation d'espèces autocatalytiques à l'interface solide/solution, la dissolution demeure catalysée au sein du réseau poreux du matériau, développé par la réaction de dissolution. Les résultats obtenus au cours de ce travail ont donc permis de définir deux régimes de dissolution et ont contribué à une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution des oxydes mixtes à base d'uranium(IV). Ils constituent une étape importante en vue de l'étude des composés  $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2$ .

Mots clés : Dissolution ; Interface en évolution ; Acide nitreux ; oxydes d'actinides ; uranium.

