

약질산 매질중  $\text{NaNO}_2$ 에 의한  $\text{Pu(IV)}$ 의 환원반응

徐 引 錫

한국원자력연구소

(1976. 11. 3 접수)

La Reduction du  $\text{Pu(IV)}$  en  $\text{Pu(III)}$  Par le Nitrite de  
Sodium en Milieu Acide Nitrique

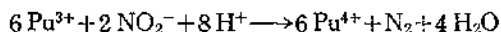
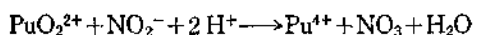
Par Insuck Suh

Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

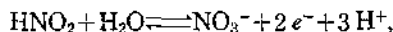
(Received Nov. 3, 1976)

INTRODUCTION

Il est bien connu que l'ion nitrite ou le gaz peroxyde d'azote peuvent faire la réduction du  $\text{Pu(VI)}$  en  $\text{Pu(IV)}$  et l'oxydation du  $\text{Pu(III)}$  en  $\text{Pu(IV)}$ . Ces réactions s'écrivent



D'autre part l'ion nitrite ou le gaz peroxyde d'azote peut être utilisé comme agent de réduction du  $\text{Pu(IV)}$  en  $\text{Pu(III)}$  en solution faiblement acide. Lors de la réduction la réaction d'oxydo-réduction de l'acide nitreux s'écrit



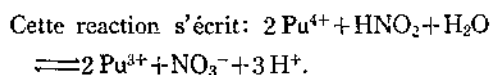
le potentiel (en volts) imposé par le couple  $\text{HNO}_2\text{-NO}_3^-$  est donné par la relation de Nernst

$$E = 0.94 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3}$$

$$\text{ou } E = 0.94 + 0.029 \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} - 0.087 \text{ pH.}$$

La dernière relation montre que  $E$  décroît avec l'augmentation du pH. La possibilité d'utiliser

ce système dans la reextraction du plutonium au cours du traitement du combustible irradié a été suggérée par des auteurs<sup>1,2</sup>, parce que si  $E$  décroît, la formation de l'espèce  $\text{Pu(III)}$  est favorisée ( $\text{Pu}^{4+} + e^- = \text{Pu}^{3+}$ ,  $E^0 = 0.96$ ).



La réduction du plutonium sera facilitée par une acidité faible et une teneur maximale en acide nitreux pour une concentration en nitrates donnée. L'acidité est donc un facteur primordial pour la conduite des réactions

$\text{Pu(III)} \longrightarrow \text{P(IV)}$  ou  $\text{Pu(IV)} \longrightarrow \text{Pu(III)}$ ,  $\text{HNO}_2$  jouant le rôle de réducteur quand l'acidité nitrique est faible et d'un oxydant pour des acidités fortes.

Le but de cette expérimentation est l'étude cinétique de la réduction du  $\text{Pu(IV)}$  en  $\text{Pu(III)}$  en solution d'acide nitrique faible avec le nitrite de sodium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La solution de  $\text{Pu(IV)}$  initiale (60 g/l) a été

diluée dans une cellule de 50 ml par un volume de 30 ml d'acide nitrique de normalités 0.35 N; 0.5 N; 0.7 N. La concentration en nitrate de plutonium était de l'ordre de 200 mg/l.

L'étanchéité de la cellule est réalisée par un bouchon en caoutchouc dans lequel deux seringues hypodermiques ont été installées. Le rôle d'une d'elles est d'éviter l'augmentation de la pression dans la cellule. L'utilité de la seconde est la prise d'échantillons et l'ajout de la solution de nitrite.

La température de la cellule a été maintenue à 25 °C par un thermostat; les échantillons ont été prélevés 1, 3, 7, 15 et 30 mn après l'addition de  $\text{NO}_2^-$ .

La concentration de nitrite ajouté était 5, 8 fois de celle du plutonium; le rapport  $\text{NO}_2^-/\text{Pu}$  est égal à 11.6 en concentration stoechiométrique du plutonium.

Le taux de réduction était suivi par mesure de la quantité formée de Pu(III) qui était déterminée la façon suivante.

Tous les échantillons ont été extraits par de la tri-lauryl amine 20 %, puis la quantité du Pu

(III) en phase aqueuse a été dosée par comptage alpha. Pour connaître la contribution possible de  $^{241}\text{Am}$  au comptage les extractions des phases aqueuses ont été faites pour chaque acidité en l'absence de nitrite, puis les échantillons correspondants ont été corrigés en conséquence.

Les résultats sont montrés dans la Fig. 1, il nous semble que la quantité de réduction du Pu (IV) en Pu(III) soit ici peu bien que la quantité de nitrite employée était environ de 10 fois celle du plutonium. Nous pourrions l'expliquer par la fait que le peroxyde d'azote s'évaderait tout de suite dans l'espace de la cellule quand le nitrite est ajouté. Ainsi la quantité de nitrite réellement en solution se trouve considérablement diminuée.

Les résultats nous semblent indiquer que la vitesse de cette réduction est très rapide, et ceci quelle que soit l'acidité parce que la concentration du Pu(III) n'augmente pas avec le temps.

Cette étude devrait se pour suivre en tenant compte de ces résultats et en particulier

- (1) en contrôlant de façon rigoureuse la teneur réelle en  $(\text{NO}_2^-)$  aq.
- (2) s'intéressant à des temps de réaction plus

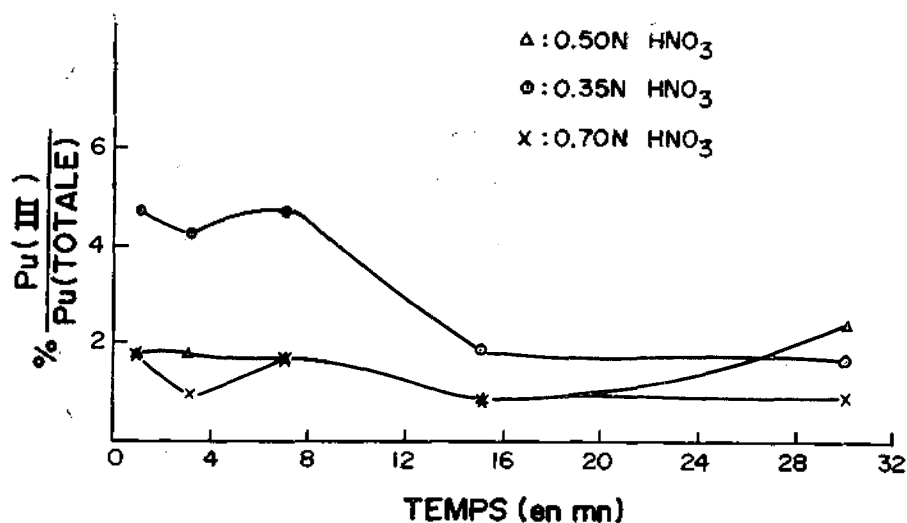


Fig. 1. Courbes cinétiques de la réduction du Pu(IV) en Pu(III) par du nitrite de sodium en milieu acide nitrique

courts ( $\approx$ quelque seconds).

### REMERCIEMENT

Je suis reconnaissant à Monsieur Germain qui est Ingénieur au Centre d'Etude Nucléaire de Fontenay-aux-Roses en France sous l'aide précieuse et les conseils.

### REFERENCES

1. A. Bathellier, The use of nitrous acid as a back washing agent for actinide-bearing solvents, P 284 ~304, Solvent Extraction Chemistry of Metals Proceedings of the International Conference sponsored by the United Kingdom Atomic Energy Authority Sep. 1965.
2. Brevet anglais, 1, 156, 044.