

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES****N° d'ordre : 42480****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Nadolny Margot**

Ecole doctorale : ED SMRE  
Laboratoire : UCCS - CS  
Discipline : Chimie des Matériaux  
Si cotutelle, établissement partenaire : CEA MARCOULE AREVA

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Murielle Rivenet – Stéphane Grandjean
- Rapporteurs : G.COTE A.AYRAL
- Examineurs : V. MAISONNEUVE / S.PICART / F.ABRAHAM

**SOUTENANCE : 24 novembre 2017, 9h30 Amphi Loison bâtiment C7****TITRE DE LA THESE :**Précipitation des molybdates mixtes zirconium-cérium/plutonium en milieu  $\text{HNO}_3$ **RESUME :**

Depuis 1993, un phénomène de précipitation mettant en jeu le molybdène et le zirconium (produits de fission) conduit à l'encrassement des équipements de dissolution des usines d'AREVA-La Hague. Le précipité formé,  $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , tend à inclure du plutonium(IV) ce qui impose une gestion de la criticité. La thèse a pour double objectif (i) d'étudier la composition du précipité dans des domaines plus riches en plutonium en prévision du recyclage de combustibles de type MOX ou RNR (ii) d'approfondir la connaissance des mécanismes d'inhibition de la précipitation. L'approche a consisté à caractériser les phases formées lorsque la teneur en plutonium du milieu de dissolution augmente et à déterminer l'évolution de la composition du solide en fonction du temps de séjour des solutions dans les équipements de dissolution. Les travaux ont d'abord été menés en système simulant (molybdate mixte de zirconium et de cérium) puis en actif. L'étude d'une solution visant à inhiber le phénomène d'encrassement et d'inclusion du plutonium dans le solide par ajout de  $\text{Te}^{\text{VI}}$  en solution a montré qu'un tel ajout impacte très fortement le domaine de précipitation des composés de référence. Une nouvelle phase, amorphe aux rayons X, précipite en très faible quantité sur un large domaine de précipitation. Cette phase inclue peu, voire pas, d'élément IV et il convient de parler d'effet « retard » du tellure VI sur la précipitation des molybdates mixtes de zirconium et d'éléments IV : la présence de tellure VI retarde l'atteinte de l'équilibre thermodynamique via la formation d'une phase cinétique amorphe, métastable.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES****N° order: 42480****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Nadolny Margot**

Doctoral School : ED SMRE

Laboratory : UCCS - CS

Discipline : Chimie des Matériaux

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution : : CEA MARCOULE AREVA

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Murielle Rivenet – Stéphane Grandjean
- Referees : G.COTE A.AYRAL
- Examiners : V. MAISONNEUVE / S.PICART / F.ABRAHAM

**DEFENSE: 24 novembre 2017, 9h30 Amphi Loison bâtiment C7****TITLE OF THE THESIS :**

Precipitation of mixed zirconium-cerium/plutonium molybdates in aqueous nitric acid

**ABSTRACT :**

Since 1993, a precipitation phenomenon involving molybdenum and zirconium (produced by fission) leads to the fouling of the Areva La Hague factory dissolution equipments. The formed compound,  $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ , tends to include plutonium (IV) which imposes a management of the criticality. In this way, the objective of these thesis is first to study the composition of the precipitate proceeding from higher plutonium contents in expectation of the recycling of MOX or RNR fuels. Secondly, these work aims at increasing the knowledge of the precipitation inhibition mechanisms. The approach consisted in characterizing the formed crystallographic phases when the plutonium amount in solution increases and determining the solutions residence time in dissolution equipment dependence of the solid composition. At first, the researches were realized in feigning system (zirconium and cerium mixed molybdates) then in radioactive environment. The study of a preventive solution to inhibit the fouling phenomenon and the plutonium inclusion in the solid by addition of  $Te^{VI}$  in solution showed that such an addition impacts very strongly the precipitation domains of reference compounds. A new phase, amorphous to the X-rays, precipitates in very small quantity on a wide precipitation domain. This phase includes very low or no amount of tetravalent element and we must talk about a “delay” effect of the tellurium on the mixed zirconium and tetravalent elements molybdates precipitation: the presence of tellurium VI delays the thermodynamic equilibrium achievement through the precipitation of an amorphous kinetic metastable phase.