



HAL
open science

Modélisation phénoménologique de la décomposition thermique d'oxalates d'actinides

Lénaïc Desfougeres, Éléonore Welcomme, Maelig Ollivier, Nicolas Clavier,
Loïc Favergeon

► **To cite this version:**

Lénaïc Desfougeres, Éléonore Welcomme, Maelig Ollivier, Nicolas Clavier, Loïc Favergeon. Modélisation phénoménologique de la décomposition thermique d'oxalates d'actinides. Journée scientifique du Codegepra 2017, Nov 2017, Le Bourget du Lac, France. . hal-01685685

HAL Id: hal-01685685

<https://hal.science/hal-01685685v1>

Submitted on 16 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE D'OXALATES D'ACTINIDES

Lénaïc DESFOUGERES⁽¹⁾, Eléonore WELCOMME⁽¹⁾, Nicolas CLAVIER⁽²⁾, Maelig OLLIVIER⁽³⁾, Loïc FAVERGEON⁽³⁾
⁽¹⁾ CEA, DEN, DMRC/SFMA/LPCA, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France
⁽²⁾ ICSM, UMR 5257 CNRS-CEA-ENSCM-Université de Montpellier, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France
⁽³⁾ Mines Saint-Etienne, UMR 5307 CNRS LGE, Centre SPIN, F-42023 Saint-Etienne, France



CONTEXTE

Recyclage du combustible nucléaire



Procédés de conversion → Stabilisation sous forme solide des actinides de la solution issue de l'extraction

Conversion par voie oxalique = Insolubilisation par formation d'un complexe neutre oxalate + Obtention d'un oxyde à stœchiométrie contrôlée par calcination.

L'étape de calcination du procédé de conversion par voie oxalique se compose d'une série de décompositions et/ou de réactions.

Objectifs de l'étude :

➢ Décrire les étapes intermédiaires de décomposition de l'oxalate à l'oxyde [1-2]. Difficulté car contribution d'un nombre important de gaz :



➢ Comprendre l'impact des conditions de calcination (particulièrement la pression partielle des gaz) sur le déroulement des réactions et sur les changements physico-chimiques associés.

➢ Réaliser l'étude cinétique de la décomposition de l'oxalate d'uranium (IV). Actuellement : pas de lois cinétiques prédictives pour décrire les caractéristiques finales de l'oxyde en fonction des paramètres de calcination.

MÉTHODES

➢ Réaction hétérogène en température :

Thermogravimétrie (perte de masse) et DSC (flux de chaleur)

- Etudes en rampe de température sous différentes atmosphères gazeuses → chemins de décomposition et étapes clés.
- Etudes en conditions isothermes et isobares → fournir des données expérimentales pour la modélisation cinétique.

➢ Évolution morphologique et structurale de l'oxalate à l'oxyde lors du traitement thermique (degré de cristallinité, surface spécifique, porosité, résidu carbone)

→ Outils de caractérisation complémentaires :

MEB environnemental, Teneur C, Granulométrie, MET, BET/BJH, DRX, IR et Raman à température ambiante et en température.

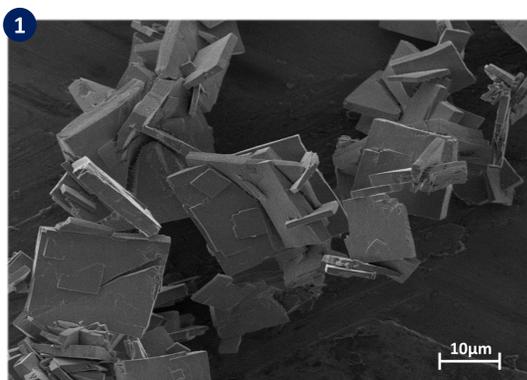
➢ Etude cinétique = description des transformations du système en fonction de paramètres texturaux et physico-chimiques → Choix de l'expression de la vitesse de réaction [3] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i, \dots) S_m(t, r_0, \gamma, \dots)$$

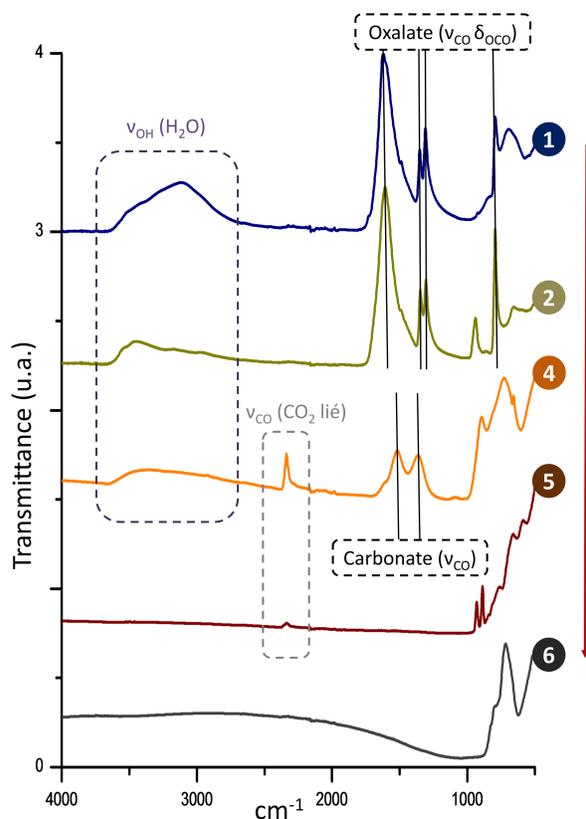
Réactivité surfacique de croissance (mol m² s⁻¹)

Fonction d'espace molaire (m² mol⁻¹)

RÉSULTATS



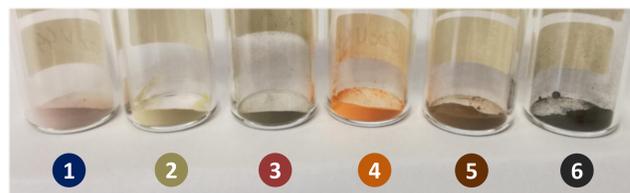
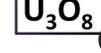
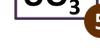
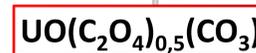
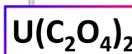
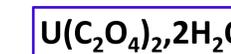
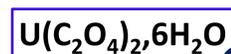
- Oxalate d'U(IV) hexa-hydraté, issu de la précipitation oxalique.
- Plaquettes carrées.
- Transformations iso-morphiques lors de la calcination.



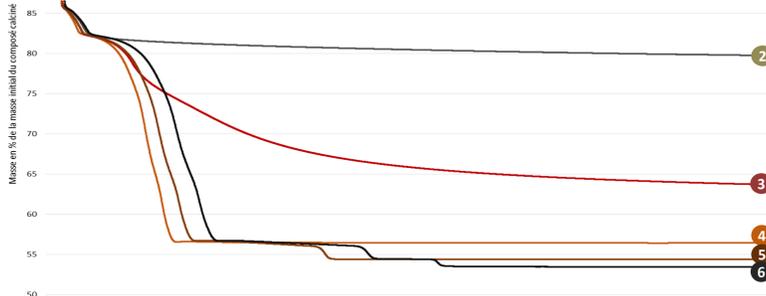
- IR pour identification des intermédiaires :
- Disparition des oxalates au profit des carbonates entre 2 et 4.
 - Difficulté pour isoler le composé anhydre : réhydratation des formes 2 et 4.
 - CO₂ sorbé en surface des composés 4 et 5.

Transformation en température de l'oxalate d'uranium(IV) en octaoxyde de triuranium :

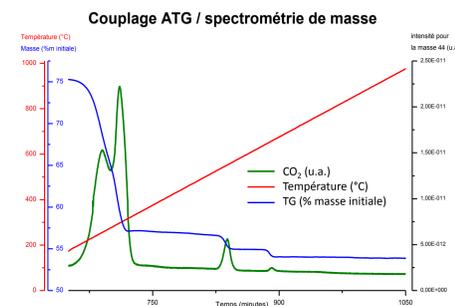
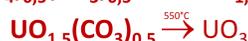
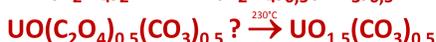
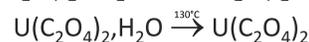
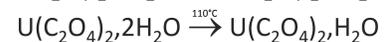
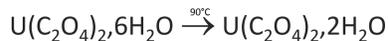
Masse du composé en % de la masse initiale (de 50% à 100%)



Composés intermédiaires obtenus à partir d'isothermes en température (24h) : 130°C ; 200°C ; 350°C ; 550°C et 650°C

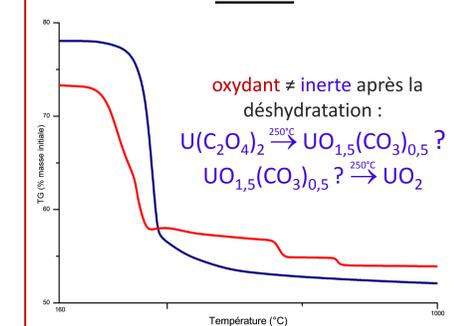


Mise en évidence de nouveaux intermédiaires sous atmosphère oxydante [1,2] :

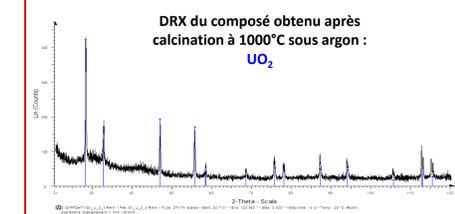


- Suivi des gaz : Observation d'un dégagement de CO₂ à chaque perte de masse.
- Hypothèse d'un dégagement de CO ou de CO₂ (atmosphère oxydante : CO → CO₂).
- Pour UO₃ 5 → U₃O₈ 6 libération du CO₂ sorbé observé en IR ?

Comparaison calcinations atmosphère oxydante / inerte :



- Mécanisme différent sous atmosphère inerte → décomposition thermique de l'oxalate d'uranium (IV) ≠ réaction avec l'oxygène en température de l'oxalate d'uranium (IV)
- Produit final = dioxyde d'uranium → Stœchiométrie en oxygène de l'uranium ≠



PERSPECTIVES

➢ Vérification des hypothèses et réalisation d'un modèle cinétique pour chaque étape d'intérêt :

- Test de pseudo-stationnarité [4] → couplage ATG-DSC → Condition obligatoire à l'application de notre modèle ;
- Test de séparation des variables [4] → méthode des décrochements → permet de considérer l'indépendance des variables entre elles ;

- Test de f(α) [5] → méthode des décrochements → permet de choisir un modèle à 1 processus ou à 2 processus ;
- Prise en compte de la géométrie et des dimensions des particules.

- Application du modèle aux données expérimentales
- Ajustement du modèle aux courbes de vitesses expérimentales par optimisation des constantes de vitesse de germination et/ou de croissance ;
- Obtention des lois de variation de ces constantes avec T et P_i.

➢ Étude cinétique de la décomposition de l'oxalate de plutonium (IV).

➢ Changement d'échelle → Couplage de la cinétique chimique avec les transferts de matière et de chaleur dans le milieu granulaire [6].