

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

DESFOUGERES Lénaïc<sup>a,b,c</sup>, WELCOMME Éléonore<sup>a</sup>, OLLIVIER Maelig<sup>b</sup>, CLAVIER Nicolas<sup>c</sup> et  
FAVERGEON Loïc<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> CEA

DEN/DMRC/SFMA/LPCA, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

<sup>b</sup> Mines Saint- Étienne,

UMR 5307 CNRS-LGF, Centre SPIN, F-42023 Saint- Étienne, France

<sup>c</sup> ICSM

UMR 5257 CNRS-CEA-ENSCM-Université de Montpellier, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

### Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du recyclage des matières valorisables telles que l'uranium et le plutonium présentes dans le combustible nucléaire usé afin de les intégrer au sein d'un nouveau combustible (typiquement de type U,PuO<sub>2</sub>) pour les réacteurs de quatrième génération. Parmi les procédés envisagés pour la conversion de solutions de nitrate d'actinides issues du procédé d'extraction, la voie oxalique constitue une référence.

Grâce à ce procédé les actinides sont insolubilisés via une première étape de précipitation oxalique puis le précurseur oxalate synthétisé est converti thermiquement en oxyde. Cette seconde étape se traduit par une série de transformations jusqu'à obtention d'un solide dont les caractéristiques physico-chimiques doivent être maîtrisées (composition, structure cristalline, granulométrie, surface spécifique, teneur en impuretés telles que le carbone...) en vue de la mise en forme ultérieure du combustible.

La transformation isomorphe qui a lieu au cours de la calcination s'accompagne d'une évolution complexe de la phase solide et de relâchements gazeux. Une meilleure connaissance des réactions gaz-gaz et solide-gaz est donc essentielle afin d'établir une approche prédictive des caractéristiques physico-chimiques finales de l'oxyde en fonction des paramètres thermiques.

Bien que des études préalables sur le système à base d'uranium décrivent des mécanismes de décomposition de l'oxalate à l'oxyde sous certaines atmosphères, notre approche a permis d'affiner ces résultats et de mettre en évidence des composés intermédiaires non décrits. Cette démarche repose sur l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle associées à un ensemble de caractérisations physico-chimiques (morphologiques, texturales, structurales) des solides et à l'identification des gaz de décomposition.

L'ensemble de ces résultats conduiront prochainement à l'élaboration d'un modèle cinétique de la transformation oxalate-oxyde. La comparaison de ce modèle aux données expérimentales obtenues en conditions isothermes et isobares permettra de déterminer les variations des paramètres cinétiques avec la température et la pression partielle des gaz d'intérêt. Ce modèle cinétique pourra alors servir de base à une modélisation à plus grande échelle en couplant la cinétique hétérogène à l'hydrodynamique des fluides ainsi qu'aux transports diffusifs de chaleur dans les milieux granulaires.

### Références

L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham et S. Grandjean, 2008, Journal of Solid State Chemistry 181. Elsevier.  
G.K. Çilgi, H. Cetişli, et R. Donat, 2014, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 115. Springer Netherlands.

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : favergeon@emse.fr