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. 49es journées de calorimétrie et d'analyse thermique - JCAT49, École des Mines Saint-Étienne; Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (AFCAT), May 2018, Saint-Etienne, France. hal-01822790

HAL Id: hal-01822790

https://hal.science/hal-01822790v1

Submitted on 25 Jun 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[a,b,c], Éléonore WELCOMME[a], Maelig OLLIVIER[b], Nicolas CLAVIER[c], Loïc FAVERGEON[b]

[a]CEA, Nuclear Energy Division, Research Department on Mining and Fuel Recycling Processes SFMA/LPCA, F-30207 Bagnols sur Cèze, France
[b] Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, F-42023 Saint-Etienne, France
[c]ICSM, UMR 5257 CNRS-CEA-ENSCM-Université de Montpellier, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Mots clés: Décomposition thermique, calcination, oxalate d'actinide

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 (de type U,PuO_2) pour les réacteurs de quatrième génération. Parmi les procédés envisagés pour la conversion de solutions de nitrates 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 maitrisées (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.
Notre 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. Des expériences en rampe de température et d'autres basées sur des paliers isothermes ont ainsi été réalisées. Les intermédiaires réactionnels ont été analysés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique. Ces analyses ont été complétées par des analyses in-situ. 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
[1-2], cette approche a permis d'affiner ces résultats, de mettre en évidence des composés intermédiaires non décrits et d'identifier ceux-ci. 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.

Références

[1] L. Duvieubourg-Garela, N. Vigier, F. Abraham et S. Grandjean, Adaptable coordination of U(IV) in the 2D-(4,4) uranium oxalate network : From 8 to 10 coordinations in the uranium (IV) oxalate hydrates Journal of Solid State Chemistry, 181 (2008) 1899-1908.
[2] G.K. Çılgı, H. Cetişli, et R. Donat, Thermal and kinetic analysis of uranium salts, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 115 (2014) 2007-2020.