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

Lénaïc DESFOUGERES[1,2,3], Éléonore WELCOMME[1], Maelig OLLIVIER[2], Loïc FAVERGEON [2], Nicolas CLAVIER[3]
[1] CEA, Direction de l'Energie Nucléaire, Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible, SFMA/LPCA, F-30207 Bagnols sur Cèze, France
[2] Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, F - 42023 Saint-Etienne France
[3] ICSM, UMR 5257 CNRS-CEA-ENSCM-Université de Montpellier, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France
Courriel : lenaic.desfougeres@cea.fr

## Type de présentation : ORALE
## Numéro de la thématique : 4

### 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 MOx ($(U,Pu)O_2$) destinés aux réacteurs de quatrième génération. Parmi les procédés envisagés pour la conversion des 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 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, …) 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 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 en température. 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 (Fig. 1). 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, *Journal of Solid State Chemistry*, **2008**, 181, 1899-1908.
[2] G.K. Çılgı, H. Cetişli, et R. Donat, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2014**, 115, 2007-2020.