

N° d'ordre : 40596

Thèse

Présentée à

L'Université de Lille I - Sciences et Technologies

par

Rudy THOMAS

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies
Filière : molécules et matière condensée

**Réactivation des oxydes d'uranium en vue
de leur hydrofluoration : influence des
additifs et mécanismes**

<i>Président du jury</i>	M. André Hamwi	Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand
<i>Rapporteur</i>	M. Philippe Moisy	Professeur INSTN
<i>Rapporteur</i>	M. Marc Leblanc	Professeur à l'Université du Mans
<i>Examineur</i>	Mme Ana-Paula Serond	Responsable R&D AREVA
<i>Examineur</i>	M. Bertrand Morel	Responsable R&D Comurhex
<i>Examineur</i>	M. David Amaraggi	Ingénieur de Recherche Comurhex
<i>Co-encadrante</i>	Mme. Murielle Rivenet	Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
<i>Directeur de thèse</i>	M. Francis Abraham	Professeur à l'Université de Lille I

Thèse préparée au sein du laboratoire UCCS - UMR CNRS 8181
École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur Francis Abraham, professeur à l'USTL, et à Madame Murielle Rivenet, maître de conférence à l'ENSCL, pour m'avoir fait confiance tout au long de mon Master recherche et de ma thèse. Ils m'ont permis de m'exercer au métier de chercheur dans d'excellentes conditions.

Je remercie également Monsieur Bertrand Morel, Responsable R&D Comurhex, Messieurs David Amaraggi et Mehdi Arab, Ingénieurs de Recherche Comurhex, et Madame Ana-Paula Serond, Responsable R&D AREVA, pour la confiance qu'ils m'ont accordé, leur accueil au sein de Comurhex et l'encadrement de la thèse.

J'associe également à ces remerciements Monsieur André Hamwi, professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, pour avoir accepté d'être le président de mon jury ainsi que Monsieur Marc Leblanc, professeur à l'Université du Mans et Monsieur Philippe Moisy, professeur INSTN, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma gratitude aux nombreuses personnes sans qui toutes les analyses n'auraient pas été possibles, pour leurs explications et conseils qui m'ont permis de réaliser ces analyses avec succès et bien sûr pour leur accueil chaleureux. Je remercie donc sincèrement Frédéric Capet et Laurence Burylo pour les analyses DRX, Nora Djelal et Maxence Vandewalle pour les analyses thermiques et MEB, Annick Rubbens et Elise Berrier pour le Raman, Catherine Renard pour l'UV-Visible, Olivier Gardoll pour les mesures BET, Laurent Delevoye pour la RMN, Gabriel Billon et Romain Descamps pour l'ICP, Isabelle de Walle pour l'IR, Alain Guyart et Alexandre Combat pour les tests en hydrofluoration.

Je tiens également à remercier l'ensemble des chercheurs du laboratoire de Lille qui se sont intéressés à mon travail tout en me distillant de précieuses remarques constructives. Mes remerciements s'adressent également aux personnels administratifs et informatiques pour le temps qu'ils ont consacré à me dépanner dans ces deux domaines. Enfin, je tiens à dire un grand merci à l'ensemble du personnel du Hall de Recherche de Pierrelatte pour leur accueil, leurs conseils et les formidables semaines passées en leur compagnie (et dans leur magnifique région...)

Pour clore ces remerciements dédiés aux personnes qui m'ont accompagné lors de mes années d'apprenti chercheur, je tiens à évoquer les étudiants, ex ou assimilés qui ont partagé des moments riches en émotions que sont les années de thèse.

Un grand merci à tous mes camarades thésards : Reynald, Florent, Almaz, Ana, Hend, Mihai, Vincent, Thomas et Sandra pour les précieux moments de rigolade, de détente, mais aussi d'entraide et d'enrichissement pendant toute cette thèse.

Merci aux anciens, Nicolas (un « hey mais c'est benny » qui restera longtemps gravé dans ma mémoire), Laurent, Alex, Zhen, Daniel, Chanapa, Siham et Jérôme.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces trois années et pour les grands moments de détente et surtout de rigolade : Séverine, Dodo, Nono, mon Grand Asthmatique, mon p'tit Franck, mes deux pilotes Tie du Nord et tous les membres de la 501st Legion French Garrison.

Table des Matières

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Contexte de l'étude, généralités et état de l'art.....	7
I. Cycle du combustible actuel	7
<i>I.A. Extraction</i>	<i>8</i>
<i>I.B. Concentration</i>	<i>9</i>
<i>I.C. Conversion et enrichissement</i>	<i>10</i>
<i>I.D. Fabrication du combustible</i>	<i>11</i>
<i>I.E. Retraitement et recyclage</i>	<i>12</i>
II. Nouveau procédé de conversion des concentrés en UF₆.....	13
III. Etude structurale des composés uranifères courants	14
<i>III.A. Les degrés d'oxydation de l'uranium</i>	<i>15</i>
<i>III.B. Domaine d'existence des oxydes d'uranium</i>	<i>16</i>
<i>III.C. Le dioxyde d'uranium UO₂</i>	<i>16</i>
<i>III.D. Octaoxyde de triuranium U₃O₈.....</i>	<i>17</i>
<i>III.E. Le trioxyde d'uranium UO₃</i>	<i>19</i>
<i>III.E.1. α-UO₃.....</i>	<i>20</i>
<i>III.E.2. β-UO₃.....</i>	<i>21</i>
<i>III.E.3. γ-UO₃.....</i>	<i>21</i>

III.E.4. δ - UO_3	22
III.E.5. ε - UO_3	22
III.E.6. UO_3 amorphe	22
III.E.7. Forme haute pression de UO_3	23
III.F. Trioxyde d'uranium hydraté $UO_3.nH_2O$.....	23
III.F.1. $UO_3.2,25H_2O$ et $UO_3.2H_2O$	23
III.F.2. $UO_3.H_2O$	24
III.F.3. $UO_3.0,5H_2O$	25
III.G. Les peroxydes d'uranyle.....	26
IV. Méthodes de réactivation des oxydes d'uranium.....	27
IV.A. Modification des paramètres d'hydrofluoration	27
IV.A.1. Influence du gaz réactif.....	28
IV.A.2. Influence de la température	28
IV.B. Paramétrage de la réduction en UO_2.....	29
IV.B.1. Nature des intermédiaires réactionnels	29
IV.B.2. Mécanisme de formation de UO_2	30
IV.B.3. Paramètres de réduction influençant la vitesse d'hydrofluoration	30
IV.C. Influence du précurseur de UO_2.....	37
IV.C.1. Variété allotropique de UO_3	37
IV.C.2. Obtention de UO_3 réactif par dénitrification thermique.....	40
IV.C.3. Ajout d'additifs.....	41
V. Conclusion de l'étude bibliographique	44

CHAPITRE II : Caractérisation des concentrés miniers et choix d'une méthode de réactivation.....	47
I. Caractérisation des concentrés uranifères	47
I.A. Etude de la composition par DRX	49
I.B. Mesure de surface spécifique par B.E.T.	51
I.C. Etude de la réactivité en hydrofluoration	52
I.D. Etude de la morphologie par MEB.....	54
II. Choix des agents de réactivation et méthode appliquée.....	58
II.A. Réactivation par les acides	58
II.B. Réactivation par l'urée.....	59
II.C. Réactivation par le nitrate d'uranyle.....	59
II.D. Réactivation par l'hydroxyde d'ammonium.....	60
II.E. Réactivation par le peroxyde d'hydrogène	60
III. Influence des agents de réactivation	61
III.A. Détermination de la composition après traitement	61
III.A.1. Etude des phases formées	61
III.A.2. Etude du composé $U_3(NH_3)_2O_9 \cdot 4H_2O$.....	62
III.B. Influence du traitement sur la morphologie	65
III.C. Evolution de la surface spécifique	69
III.D. Tests en hydrofluoration	71
III.E. Quantification des fuites en uranium.....	72
III.F. Pureté de $UO_4 \cdot 4H_2O$.....	73
IV. Conclusion	74

CHAPITRE III : Etude de la réactivation par le peroxyde d'hydrogène ... 79

I.	Etude des mécanismes de conversion.....	80
I.A.	<i>Etude de la réaction de peroxydation</i>	82
I.A.1.	<i>Equation de dissolution.....</i>	82
I.A.2.	<i>Equation de précipitation</i>	84
I.A.3.	<i>Réaction globale</i>	85
I.A.4.	<i>Etude cinétique.....</i>	85
I.B.	<i>Influence du concentré uranifère sur la conversion</i>	94
I.C.	<i>Rôle du sulfate d'uranyle dans la conversion</i>	95
II.	Optimisation du procédé de conversion	99
II.A.	<i>Mode opératoire de synthèse</i>	99
II.A.1.	<i>Description des protocoles expérimentaux.....</i>	100
II.A.2.	<i>Comparaison des composés obtenus</i>	101
II.B.	<i>Relation oxyde / morphologie / réactivité</i>	106
II.C.	<i>Influence des paramètres expérimentaux sur la microstructure et la réactivité de $UO_4 \cdot 4H_2O$.....</i>	109
II.C.1.	<i>Influence de la composition du milieu réactionnel.....</i>	109
II.C.2.	<i>Influence de la concentration de H_2O_2</i>	118
II.C.3.	<i>Temps de murissement</i>	121
II.C.4.	<i>Température et concentration en uranium</i>	123
II.C.5.	<i>Conclusion</i>	125
II.D.	<i>Influence des paramètres expérimentaux sur la pureté de $UO_4 \cdot 4H_2O$</i>	125
II.D.1.	<i>Devenir des impuretés durant la conversion</i>	125

II.D.2. Influence des paramètres expérimentaux.....	127
II.E. Qualité des effluents liquides	132
II.E.1. Paramètres de faible influence	132
II.E.2. Paramètres d'influence intermédiaire	134
II.E.3. Paramètre de forte influence	136
III. Conclusion	140
CHAPITRE IV : Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et étude de la réhydratation de UO_3 ex $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	143
I. Etude bibliographique	143
I.A. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	144
I.B. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	145
II. Méthode de synthèse des échantillons étudiés.....	147
III. Influence de l'atmosphère sur les mécanismes de décomposition thermique	148
III.A. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous H_2	148
III.B. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air	151
IV. Propriété des produits de décomposition	155
IV.A. Evolution de la morphologie	155
IV.B. Evolution de la surface spécifique	159
IV.C. Tests en hydrofluoration	160
V. Caractérisation de la phase amorphe	162
V.A. Spectroscopie Raman	162

<i>V.B. Infrarouge / RMN ¹H</i>	164
<i>V.C. Surface spécifique</i>	165
VI. Influence de la présence d'impuretés sur les mécanismes de décomposition thermique	168
VII. Etude de la réhydratation de la phase amorphe et de α-UO₃	170
<i>VII.A. Etude de l'hydratation et de ses conséquences</i>	170
<i>VII.B. Etude de la décomposition thermique de UO₃.2H₂O</i>	172
VIII. Conclusion	175
Conclusion Générale	179
Références Bibliographiques	183
Annexes	191

Liste des illustrations

Figure 1: Activités de COMURHEX Malvesy et Pierrelatte	2
Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire actuel	8
Figure 3 : Procédé de transformation des concentrés uranifères en UF ₆	11
Figure 4 : Schéma d'un assemblage de combustible nucléaire.....	12
Figure 5 : Comparaison voie actuelle - voie courte.....	13
Figure 6 : Environnement bipyramidal à base rectangulaire (a), pentagonale (b) et hexagonale (c) de l'uranium (VI) impliqué dans un ion UO ₂ ²⁺	15
Figure 7 : Diagramme de phase UO ₂ - UO ₃ [HOEK-1970]	16
Figure 8 : Environnement de l'uranium (a) et représentation de la maille (b) de UO ₂ uraninite	17
Figure 9 : Projection suivant [001] (a) [010] (b) de α-U ₃ O ₈	18
Figure 10 : Projection suivant (a) [001] (b) [010] dans β-U ₃ O ₈	19
Figure 11 : Structure de α-UO ₃ suivant les directions [001] (a) et [100] (b)	20
Figure 12 : Vue de la structure de γ-UO ₃ suivant la direction [100].....	21
Figure 13 : Structure de δ-UO ₃ suivant la direction [100]	22
Figure 14 : Structure de UO ₃ .2H ₂ O suivant la direction [001] (a) et [010] (b).....	24
Figure 15 : Feuillet dans α (a) et β (b) UO ₃ .H ₂ O	25
Figure 16: Vue de la structure de UO ₃ .0,5H ₂ O suivant les directions [001] (a) et [010] (b) ...	25
Figure 17: Vue de la structure de UO ₄ .4H ₂ O suivant les directions [010] (a) et [001] (b)	26
Figure 18: Influence du flux gazeux (a) et de la concentration en HF dans le gaz (b) sur la réaction d'hydrofluoration [NICO-1996]	28
Figure 19: Domaine d'existence de UF ₄ et UO ₂ suivant la température	29
Figure 20: Cinétique de la réaction de réduction suivant la température [DELL-1962].....	31
Figure 21 : Cinétique de la réduction sous CO en fonction de la température [DELL-1962] .	32
Figure 22 : Comparaison du comportement en hydrofluoration des composés issus de la réduction directe de UO ₃ et via U ₃ O ₈ [DELL-1962].....	33
Figure 23 : Courbes obtenues en hydrofluoration pour les deux composés D et T [SBAF-2000].....	34
Figure 24 : Taux de conversion de UO ₂ en UF ₄ suivant le nombre de cycles [BARD-1961] .	35
Figure 25 : Illustration du cassage des grains lors de l'oxydation de UO ₂	36

Figure 26 : Taux de conversion de UO_2 en UF_4 en fonction du temps selon différentes conditions d'oxydation [BARD-1961]	37
Figure 27: Avancement de la réaction de fréonation pour différentes phases de UO_3 [GIRG-1992].....	39
Figure 28: Différents types de broyeurs	43
Figure 29: Provenance des différents concentrés uranifères utilisés.....	48
Figure 30: Projection suivant [001] de $\alpha\text{-(UO}_2\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50
Figure 31: Surfaces spécifiques mesurées pour les différents concentrés uranifères.....	51
Figure 32: Courbes d'avancement de la réaction d'hydrofluoration pour les différents concentrés miniers.....	53
Figure 33: Taux de conversion après 2000s en fonction de l'aire spécifique des concentrés uranifères	54
Figure 34: Images en électrons secondaires de MAR 12865 aux grossissements (a) x150 et (b) x30000.....	55
Figure 35: Analyse EDS effectuée sur le concentré MAR 12865.....	55
Figure 36: Localisation du sulfate d'uranyle dans MAR 12865.....	56
Figure 37: Comparaison des diagrammes RX des différents uranates d'ammonium.....	64
Figure 38: Images en électrons secondaires de U_3O_8 MAR 12865 traité à l'acide sulfurique (a), nitrique (b) et oxalique (c)	66
Figure 39: Observation MEB de U_3O_8 MAR 12865 après traitement à l'urée.....	67
Figure 40: Observation MEB de U_3O_8 MAR 12865 après traitement au nitrate d'uranyle.....	67
Figure 41: Observation MEB de U_3O_8 MAR 12865 après traitement à l'hydroxyde d'ammonium	68
Figure 42: Observation MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865.....	69
Figure 43: Résultats des tests des produits de réactivation en hydrofluoration	71
Figure 44: Analyse du mélange réactionnel par spectroscopie Raman.....	81
Figure 45: Réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) par H_2O_2 [LAAT-2004].....	82
Figure 46: Réaction d'oxydation de UO_2 en UO_2^{2+}	83
Figure 47: Etalons préparés pour la détermination du taux de conversion de U_3O_8 en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	86
Figure 48: Droite d'étalonnage présentant $\ln(\text{réflectance}) = f(\text{Taux de conversion})$	86
Figure 49: pH de solutions de peroxyde d'hydrogène mesuré en fonction de la concentration.....	87
Figure 50: Etude cinétique de la conversion de U_3O_8 en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant la concentration de H_2O_2	89

Figure 51: Photo d'un grain de U_3O_8 d'environ 1mm de diamètre entouré d'une couche de $UO_4.4H_2O$	90
Figure 52: Cinétique de la réaction de conversion de U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$ suivant la température.....	91
Figure 53 : Suivi pHmétrique de la réaction de conversion à concentration en uranium élevée	93
Figure 54: Cycle de conversion de U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$	95
Figure 55: Temps de conversion et pH suivant le rapport S/U	97
Figure 56: Diagramme DRX des phases obtenues selon les trois méthodes de synthèse	101
Figure 57: Observation de la phase secondaire dans les produits issus de l'évaporation et de la pulvérisation	102
Figure 58: Images MEB du produit obtenu par filtration (a) et évaporation (b).....	103
Figure 59: Temps de conversion et surface spécifique selon la méthode de conversion.....	104
Figure 60: Répartition de la porosité suivant la méthode de synthèse	104
Figure 61: Test en hydrofluoration en fonction de la méthode de synthèse	105
Figure 62: Temps de conversion et surface spécifique de $UO_4.4H_2O$ selon la nature du précurseur.....	107
Figure 63: Morphologie de $UO_4.4H_2O$ suivant le précurseur : UO_2 (a), UO_3 (b), U_3O_8 (c)..	108
Figure 64: Images MEB de $UO_4.4H_2O$ ex nitrate d'uranyle (a) et de $UO_4.4H_2O$ ex U_3O_8 MAR 12865 (b)	109
Figure 65: Image MEB de $UO_4.4H_2O$ ex sulfate d'uranyle.....	110
Figure 66: Répartition poreuse de $UO_4.4H_2O$ ex U_3O_8 et ex nitrate d'uranyle	111
Figure 67: Morphologie de $UO_4.4H_2O$ obtenu en présence d'ions oxalates (rapport $C_2O_4/U = 0,25$).....	112
Figure 68: Réactivité de $UO_4.4H_2O$ suivant les ions en présence lors de la conversion	113
Figure 69: Surface spécifique de $UO_4.4H_2O$ suivant le rapport S/U.....	114
Figure 70: Morphologie de $UO_4.4H_2O$ selon un rapport S/U de 0,2 (a), 0,5 (b) et 1 (c)	115
Figure 71: Réactivité de $UO_4.4H_2O$ en hydrofluoration suivant le rapport S/U	115
Figure 72: Surface spécifique de $UO_4.4H_2O$ suivant le rapport C_2O_4/U	116
Figure 73: Morphologie de $UO_4.4H_2O$ obtenu avec des rapports C_2O_4/U de 0,05 (a), 0,25 (b), 0,5 (c)	117
Figure 74: Réactivité en hydrofluoration selon le rapport C_2O_4/U	118
Figure 75: Surface spécifique de $UO_4.4H_2O$ selon la concentration de la solution de H_2O_2 .	119

Figure 76: Images MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu à partir de concentrations en H_2O_2 de 2,8% (a) et 30% (b)	120
Figure 77: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration pour différentes concentrations en H_2O_2	120
Figure 78: Surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction du temps de murissement.....	121
Figure 79: Observation MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ après un temps de murissement de 8h (a) et 48h (b)	122
Figure 80: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration suivant le temps de murissement ...	122
Figure 81: Surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant la concentration en uranium	123
Figure 82: Morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formé à une concentration en uranium de 100g/L (a) et 250g/L (b).....	124
Figure 83: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration suivant la concentration en uranium	124
Figure 84: Taux d'impuretés en fonction de la concentration en H_2O_2	127
Figure 85: Taux d'impuretés en fonction du temps de murissement.....	128
Figure 86: Taux d'impuretés dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant la température de conversion	129
Figure 87: Dosage des impuretés dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant la concentration en uranium	130
Figure 88: Dosage des impuretés dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant le rapport S/U	131
Figure 89: Fuites en uranium suivant la concentration de H_2O_2	133
Figure 90: Fuites en uranium en fonction de la concentration en uranium lors de la conversion	134
Figure 91: Fuites en uranium suivant le temps de murissement	135
Figure 92: Fuites en uranium selon la température de conversion.....	135
Figure 93: Fuites en uranium suivant le rapport $\text{C}_2\text{O}_4/\text{U}$	136
Figure 94: Fuites en uranium en fonction du rapport S/U.....	137
Figure 95: Fuites en uranium à $[\text{U}] = 250\text{g/L}$	138
Figure 96: Temps de conversion et fuites en uranium lors de l'ajout de sulfate d'uranyle.....	139
Figure 97: Chemins de décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ selon la littérature	144
Figure 98: Chemins de décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon la littérature	146
Figure 99: DXHT de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous N_2/H_2	149
Figure 100: ATD/ATG de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous H_2/N_2 5%	150
Figure 101 : Observation de UO_2 obtenu à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865	151
Figure 102: DXHT de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air	152
Figure 103: Evolution des paramètres de maille de U_3O_8 en fonction de la température.....	153

Figure 104: ATD/ATG de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air	154
Figure 105: Observation de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865 (a) et de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex nitrate d'uranyle (b).....	156
Figure 106: Image MEB de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non lavé obtenu à partir de nitrate d'uranyle.....	157
Figure 107: Images MEB de UO_3 amorphe (a) et $\alpha\text{-UO}_3$ (b) obtenus à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8	157
Figure 108: Image MEB de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ obtenu à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865	158
Figure 109: Surfaces spécifiques des phases issues de la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	159
Figure 110: Répartition poreuse suivant la température de calcination	160
Figure 111: Comparaison de la réactivité en hydrofluoration des phases issues de la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	161
Figure 112: Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex sulfate d'uranyle suivie par spectroscopie Raman.....	162
Figure 113: Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivie par spectroscopie Infrarouge .	164
Figure 114: Spectre RMN ^1H de la phase amorphe obtenue à 300°C	165
Figure 115: Evolution de la surface spécifique de UO_3 en fonction de la température d'obtention	166
Figure 116: Evolution de la surface spécifique de la phase amorphe en fonction du temps de chauffe.....	167
Figure 117: Comparaison de la réactivité en hydrofluoration suivant le temps de chauffe de la phase amorphe.....	168
Figure 118: ATD de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu suivants différentes méthodes et lavé ou non	169
Figure 119: Observation en électrons secondaires de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex UO_3 amorphe (a) et de $\alpha\text{-UO}_3$ (b)	171
Figure 120: Comparaison de la réactivité de la phase amorphe réhydratée ou non.....	172
Figure 121: DXHT de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex phase amorphe	173
Figure 122: Courbes ATD obtenues pour $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex phase amorphe et ex $\alpha\text{-UO}_3$	174
Figure 123: Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage θ/θ	192
Figure 124: Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	195
Figure 125: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon	196
Figure 126: Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S.	196
Figure 127: Schéma général de l'ICP-AES	200

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux testés en hydrofluoration [SBAF-2000]	34
Tableau 2: Méthodes d'obtention de UO_3 [CHAL-1989].....	38
Tableau 3: Méthodes de préparation des différents UO_3 [GIRG-1992].....	38
Tableau 4: Effet de l'addition de nitrate d'uranyle et d'eau à UO_3	42
Tableau 5: Phases identifiées par DRX dans les différents concentrés miniers.....	49
Tableau 6: Comparaison entre taille de cristallites et réactivité des concentrés uranifères	57
Tableau 7: Identification des phases présentes après traitement.....	61
Tableau 8: Formules des uranates d'ammonium connus	63
Tableau 9: Surface spécifique des composés après traitement.....	70
Tableau 10: Fuites en uranium associées à chaque additif.....	73
Tableau 11: Résultat du dosage des impuretés dans U_3O_8 MAR 12865 et $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	74
Tableau 12: Réactions de conversion et rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U}$ pour chaque oxyde.....	85
Tableau 13: pH de la solution d'eau oxygénée avant et après ajout de U_3O_8	88
Tableau 14: Quantité de réactifs utilisés suivant la concentration en uranium voulue	92
Tableau 15: Tests de conversion effectués pour l'étude du rôle du sulfate d'uranyle	94
Tableau 16: Réactions pouvant intervenir dans le système $\text{Fe(II)} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ [TRUO-2004]	96
Tableau 17: Essais réalisés sur l'influence de la quantité de sulfate	97
Tableau 18: Taux de transformation en UF_4 après 10 min selon le précurseur de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	108
Tableau 19: Etude du devenir des impuretés lors de la conversion	126
Tableau 20: Vitesse d'hydratation de UO_3 selon le milieu.....	170

Glossaire

ADU : Ammonium DiUranate

DRX : Diffraction des Rayons X

DXHT : Diffraction X Haute Température

Concentration en uranium : Dans notre cas, masse d'uranium placé dans un certain volume de solution (exprimée en g/L)

Conversion : Transformation des concentrés uranifères (U_3O_8 , UO_3 , UO_2) en peroxyde d'uranyle ($UO_4 \cdot 4H_2O$) par action de H_2O_2

Fuites en uranium : Quantité d'uranium restant dans le filtrat après conversion

Hydrofluoration : Passage de UO_2 en UF_4 par action de HF gazeux

MEB : Microscope Electronique à Balayage

Metaschoepite : Minéral de formule $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 10H_2O$

Metastudtite : Minéral de formule $(UO_2)(O_2) \cdot 2H_2O$

Pechblende : Minerai d'uranium

Réfectance : Pourcentage de lumière réfléchi par une surface

Schoepite : Minéral de formule $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$

Studtite : Minéral de formule $UO_2(O_2) \cdot 4H_2O$

Taux de conversion : Pourcentage de concentré uranifère transformé en peroxyde (exprimé en U)

Uraninite : Oxyde d'uranium (IV) de formule générale UO_2

Introduction Générale

Au sein d'un mix énergétique indispensable, à côté d'autres formes d'énergies (hydraulique, solaire, éolien,...), le nucléaire continuera à jouer un rôle essentiel pour la fourniture d'électricité mais aussi, sans doute, pour la production d'hydrocarbures de synthèse, de chaleur pour l'industrie ou encore d'hydrogène, qui pourrait être le vecteur énergétique de demain. Pour cela le développement d'un nucléaire durable est indispensable.

Le parc électronucléaire français est totalement composé de réacteurs à eau pressurisée (REP), réacteurs de deuxième génération. La puissance totale de ce parc nucléaire est de 63 200 mégawatts avec 58 réacteurs répartis sur 19 sites. C'est ainsi environ 80% de la production d'électricité française qui est assurée par le nucléaire.

Dans les REP, le combustible neuf est constitué de dioxyde d'uranium UO_2 contenant 3 à 5% d'uranium 235. L'utilisation de UO_2 en réacteur fait suite à un certain nombre d'opérations de traitement du minerai d'uranium. La totalité de ces traitements, allant de l'extraction à l'enrichissement en passant par la conversion en fluorure, qui constitue « l'amont du cycle », est réalisée par le groupe AREVA.

Après extraction, l'uranium est séparé du minerai et concentré sur le site minier afin d'obtenir les concentrés uranifères, diuranates ou « Yellow Cake » ou oxydes (UO_2 noir, UO_3 orange, U_3O_8 noir). Après dissolution et purification, ces concentrés sont transformés en oxyde UO_3 . Avant l'enrichissement, cet oxyde va subir une étape de conversion afin d'être transformé en fluorure. En effet, il est nécessaire que l'uranium se trouve sous forme d' UF_6 pour l'étape d'enrichissement. En effet, liquide à température ambiante, il se sublime à $56,5^\circ C$ et la forme gazeuse est indispensable pour les technologies d'enrichissement actuelles (diffusion gazeuse, ultracentrifugation). De plus, l'avantage du fluor est de n'avoir qu'un isotope ce qui permet de se baser uniquement sur la différence de masse entre ^{235}U et ^{238}U pour les « séparer ». Cependant, la formation d'hexafluorure d'uranium à partir d'oxyde nécessite de passer par un intermédiaire : le tétrafluorure d'uranium UF_4 . Cette étape est économiquement clé car l'obtention d'un UF_4 de haute pureté permet de diminuer la quantité de F_2 nécessaire pour sa transformation en UF_6 .

La transformation des concentrés miniers en UF_4 puis UF_6 est réalisée par COMURHEX du groupe AREVA, leader mondial de la conversion de l'uranium avec une capacité de 14000 tonnes par an. Cette opération a lieu en deux étapes, réparties entre les deux sites industriels de COMURHEX : Malvesy et Pierrelatte (Figure 1).

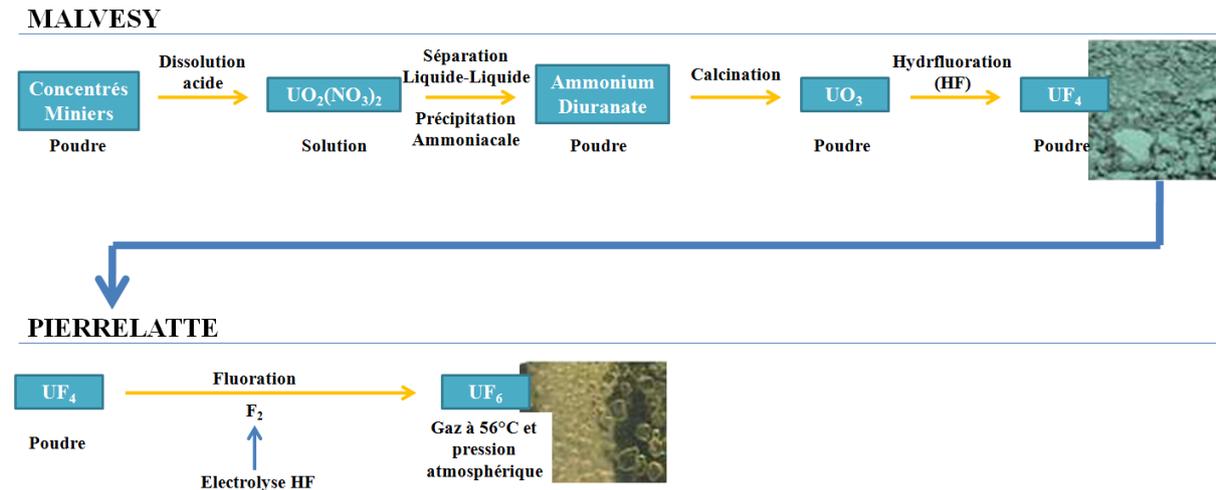


Figure 1: Activités de COMURHEX Malvesy et Pierrelatte

L'usine de Malvesy réceptionne les concentrés miniers formés de diuranate ou d'oxydes (UO_3 , U_3O_8 , UO_2) provenant des différentes mines exploitées par AREVA à travers le monde. C'est l'unique point d'entrée d'uranium naturel en France. Elle réalise la première étape de la conversion, c'est-à-dire la conversion en UF_4 . Les concentrés uranifères sont d'abord dissous dans l'acide nitrique concentré afin de former le nitrate d'uranyle qui est ensuite purifié par extraction liquide-liquide par le TBP (tributylphosphate) dans des colonnes. A ce stade, l'uranium répond aux exigences de pureté définies pour une utilisation dans les centrales nucléaires. Placé ensuite sous flux d'ammoniac gazeux, l'uranium précipite sous forme d'ADU (Ammonium DiUranate $(NH_4)_2U_2O_7$). L'ADU est ensuite calciné dans des fours à haute température afin d'obtenir du trioxyde d'uranium. UO_3 est alors placé sous flux d'hydrogène afin d'être réduit en dioxyde d'uranium pour être ensuite fluoré sous flux d'acide fluorhydrique. Ce traitement conduit à une poudre verte, le tétrafluorure d'uranium (UF_4), qui est conditionné et envoyé à l'usine de Pierrelatte pour subir la deuxième étape de la conversion.

L'usine de Pierrelatte a pour mission de convertir le tétrafluorure d'uranium en hexafluorure d'uranium. Dans un réacteur à flammes, la poudre d' UF_4 est fluorée sous flux de F_2 . Ce dernier est directement produit sur le site, par électrolyse de l'acide fluorhydrique. Ce procédé permet de séparer les molécules d'hydrogène de celles de fluor dans HF. L' UF_6 obtenu est ensuite conditionné dans des conteneurs agréés pour le transport dans lesquels il refroidit et cristallise. Pesés et contrôlés, ils sont expédiés vers les usines d'enrichissement dans le monde entier (EURODIF à Pierrelatte pour la France). Grâce à ses techniques de production de fluor, COMURHEX Pierrelatte a aussi développé une gamme de produits fluorés.

Les différentes étapes permettant d'obtenir UF_4 à partir des concentrés miniers impliquent donc l'utilisation d'une grande quantité d'acides, de solvants organiques, d'ammoniac, etc... Dans une perspective de diminution des coûts et de l'impact environnemental, il est prévu de mettre en place un nouveau procédé de conversion en « voie courte » où les concentrés miniers seraient directement convertis en UF_4 . Cependant, leur manque de réactivité vis-à-vis de l'hydrofluoration tant au niveau de la vitesse de conversion qu'au niveau du rendement, ne permet pas d'appliquer cette voie à l'échelle industrielle. Pour pallier à cela, il est nécessaire d'intégrer une étape supplémentaire consistant à réactiver les concentrés uranifères.

Ce procédé de réactivation devra être :

- Economique (limiter la quantité d'effluents liquides et de produits réactifs, utiliser des additifs bon marché,...)
- Fiable (limiter les risques pour les installations, éviter tout problème conduisant à un arrêt de production,...)
- Robuste (la conversion doit être possible pour tout type de concentré minier)

La réaction d'hydrofluoration est une réaction gaz-solide, très exothermique, réversible en fonction de la température et qui présente une cinétique lente. Du fait de la différence de densité entre UO_2 et UF_4 , la cinétique d'hydrofluoration est généralement considérée comme étant limitée par la diffusion de HF à travers la couche d' UF_4 formée. La surface spécifique et la morphologie de UO_2 sont donc des paramètres importants.

Un certain nombre d'additifs chimiques sont pressentis comme pouvant augmenter la réactivité des oxydes d'uranium. Par exemple, il est connu que la présence de sulfate dans UO_3 est considérée comme un élément permettant d'augmenter la surface spécifique et donc la réactivité de l'échantillon.

Cette thèse a pour objectif d'élargir la compréhension des mécanismes de réactivation des différents oxydes d'uranium et de sélectionner des additifs chimiques utilisables pour la réactivation des différents concentrés uranifères.

La compréhension des mécanismes de réactivation passe par une observation *in situ* fine de la structure cristalline et de la taille des cristallites lors de la déshydratation ou de la réduction de l'échantillon. De la même façon, les mécanismes de réactivation des concentrés miniers par différents additifs chimiques seront étudiés en observant l'interaction de l'additif avec les différentes phases constituant le produit minier.

Dans une première partie, le procédé actuel ainsi que la voie envisagée pour la production d' UF_6 à partir des concentrés miniers seront décrits. Une étude des composés à base d'uranium rencontrés ou susceptibles de l'être lors dans ces procédés sera également abordée. Cette étude s'axera en particulier sur l'aspect structural ainsi que le mode d'obtention de ces composés, ceci afin de mieux comprendre l'action des additifs sur la structure et la microstructure des phases constituant les concentrés uranifères. Enfin, une approche bibliographique concernant les différentes méthodes de réactivation des concentrés uranifères sera effectuée. Ceci permettra notamment de vérifier si les connaissances actuelles en matière de réactivation sont applicables au niveau industriel.

Le second chapitre sera tout d'abord consacré à l'étude des concentrés miniers susceptibles d'être importés par COMURHEX. Cette étude permettra de déterminer les différences structurales et microstructurales des concentrés uranifères et de comprendre l'impact des additifs sur chaque concentré. Les résultats obtenus pour chaque additif sélectionné seront ensuite présentés et comparés.

L'additif ayant présenté les meilleurs résultats est le peroxyde d'hydrogène et son action conduit à l'obtention de peroxyde d'uranyle hydraté ($UO_4 \cdot 4H_2O$). La conversion des oxydes en peroxyde fera l'objet du chapitre III. Le mécanisme de conversion permettant de passer de l'oxyde au peroxyde sera étudié. De plus, il s'avère que les différents paramètres

réactionnels comme la concentration en H_2O_2 , la température, etc... peuvent avoir un impact sur la réaction en elle-même ou sur le composé final. L'influence de chaque paramètre réactionnel sera donc étudiée.

Enfin, le peroxyde d'uranyle doit être décomposé thermiquement. La littérature présente quelques divergences quant aux températures de transition et à la nature des phases formées. La décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sera présentée dans le dernier chapitre. La réhydratation des phases intermédiaires est susceptible de poser problème au niveau industriel, celle-ci sera donc également abordée dans ce chapitre.

CHAPITRE I

Contexte de l'étude, généralités et état de l'art

En France, les différentes étapes concernant le combustible nucléaire peuvent être regroupées pour former un cycle dit fermé. Dans la partie amont du cycle, l'uranium, matière première alimentant les réacteurs électronucléaires, subit divers traitements depuis l'extraction jusqu'à la mise en réacteur. Une série de traitements chimiques va purifier le minerai d'uranium et conduire à la formation de fluorures, étape nécessaire à l'enrichissement par diffusion gazeuse.

Pour des raisons économiques et environnementales, les procédés actuels afférents à l'ensemble de ces opérations sont en cours de modification. L'objectif consiste à obtenir des concentrés uranifères suffisamment réactifs en hydrofluoration de manière à limiter la quantité d'acide fluorhydrique nécessaire et le nombre d'étapes de traitement de l'uranium après la sortie des mines.

Afin de préciser le sujet et les objectifs de cette étude, une attention particulière sera portée à la description du cycle du combustible nucléaire ainsi qu'aux raisons qui poussent l'industrie nucléaire à le faire évoluer. Ensuite, l'aspect structural des composés à base d'uranium susceptibles d'être rencontrés ainsi que les méthodes de réactivation des concentrés uranifères décrites dans la littérature seront présentés.

I. Cycle du combustible actuel

Le combustible des réacteurs à eau pressurisée est l'uranium sous forme de dioxyde UO_2 . Le cycle du combustible nucléaire (Figure 2) rassemble les différentes étapes depuis l'extraction de l'uranium jusqu'à son recyclage, en passant par son enrichissement et son utilisation pour la fourniture d'énergie.

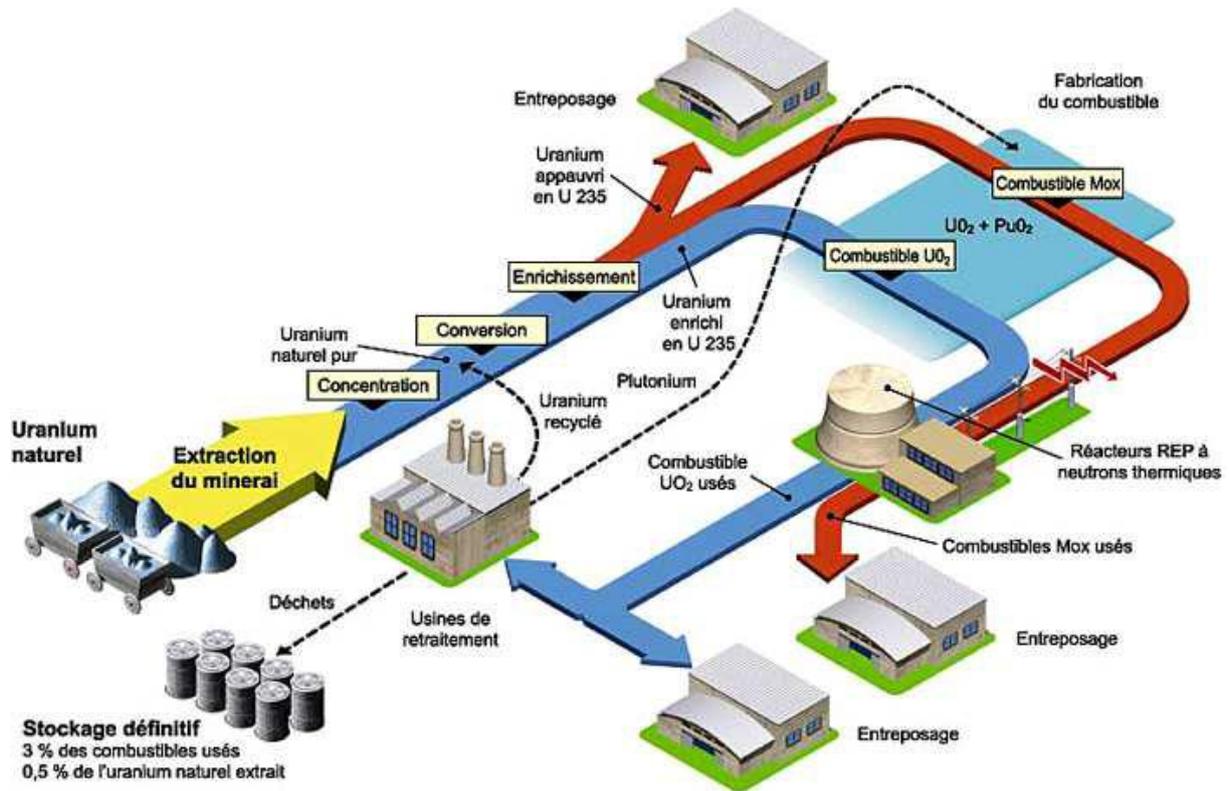


Figure 2 : Cycle du combustible nucléaire actuel

I.A. Extraction

La première étape du cycle est l'extraction de l'uranium des gisements. Trois types de gisements sont susceptibles d'être exploités [MICH-1997] :

- Les minerais à haute teneur en uranium sont particulièrement présents au Canada et nécessitent des moyens d'extraction à distance. La pechblende est la roche qui contient la plus haute teneur en uranium. En effet, elle contient plus de 5% en poids d'uraninite (minéral UO₂).

- Les minerais à teneur faible ou très faible en uranium (teneur inférieure à 0,1%) sont exploités à condition que les coûts liés à l'extraction soient faibles (profondeur peu importante par exemple).

- Les minerais mixtes où l'uranium est associé à un autre métal exploitable comme le cuivre (mine Olympic Dam en Australie) ou l'or (Afrique du Sud). Il est à noter que l'uranium n'est pas systématiquement récupéré dans ce cas. En effet, cela va dépendre du cours du marché.

L'extraction de l'uranium peut être effectuée dans deux types d'exploitations : les mines à ciel ouvert dont la profondeur n'excède souvent pas la centaine de mètres et les mines souterraines (seulement pour les fortes teneurs en uranium et les minerais mixtes).

I.B. Concentration

Quel que soit le type de minerai, la teneur en uranium est assez faible puisqu'elle varie de 1 à 5 kg par tonne. Le minerai doit donc être concentré. Cette opération a lieu dans des installations situées à proximité des mines pour limiter les coûts de transport.

Les minerais étant livrés avec des dimensions variables, une première étape de concassage est nécessaire afin de réduire la taille des roches contenant l'uranium. Après cette première étape, la taille des grains se situe entre 15 et 30 mm.

Un broyage est ensuite appliqué afin d'obtenir des particules encore plus fines (entre 150 et 600 μ m). Cette étape est souvent effectuée en présence d'eau qui sera ensuite éliminée par filtration, décantation ou centrifugation.

Les particules fines sont ensuite traitées à l'acide. Cette étape de mise en solution de l'uranium est appelée lixiviation. Elle est réalisée à des températures comprises entre 30 et 65°C. A priori, tous les acides minéraux conviennent pour dissoudre l'uranium sans attaquer la gangue mais l'acide sulfurique est souvent utilisé pour trois raisons :

- il est le moins cher par tonne d'uranium traité
- il est le moins polluant (les sulfates peuvent être traités à la chaux)
- il est le moins agressif ce qui permet d'utiliser des matériaux moins onéreux dans la composition des cuves d'attaque.

Dans le cas où le minerai contient beaucoup de carbonates, l'attaque est réalisée avec le carbonate de sodium, la présence de carbonate conduisant à une surconsommation d'acide sulfurique trop importante. Dans ce cas, la lixiviation est opérée à des températures et pressions plus élevées (100 à 150°C à 200-1000kPa).

La liqueur contenant l'uranium est séparée du minerai épuisé par filtration pour être ensuite purifiée. L'uranium est récupéré soit par une base (à chaud) soit par le peroxyde d'hydrogène afin d'obtenir une pâte de couleur jaune appelée « Yellow-Cake ». Celle-ci est

ensuite séchée à température élevée (700-750°C) de manière à former des oxydes stables pour le transport (souvent U_3O_8).

I.C. Conversion et enrichissement

L'uranium naturel est essentiellement constitué de deux isotopes : ^{235}U et ^{238}U , dans les proportions respectives de 0,7% et 99,3%. Seul ^{235}U étant fissile, un enrichissement à hauteur de 3 à 5% est donc nécessaire afin d'alimenter les centrales nucléaires de type REP constituant la totalité du parc électronucléaire français actuel.

Les méthodes d'enrichissement par diffusion gazeuse (usine George Besse) et par ultracentrifugation (usine George Besse II) se basent sur la différence de masse entre ^{235}U et ^{238}U . Pour cela, les oxydes d'uranium constituant le yellow-cake doivent être préalablement transformés en hexafluorure d'uranium. Le fluor ne possédant pas d'isotope, la différence de masse des noyaux d'uranium confère une mobilité différente aux molécules $^{235}UF_6$ et $^{238}UF_6$ lors de son utilisation à 56°C, c'est-à-dire lorsqu'il est sous forme gazeuse.

La transformation en hexafluorure est effectuée en plusieurs étapes (Figure 3). La fluoration ne pouvant se faire directement sur les concentrés [RIGO-1995], ces derniers sont d'abord dissous dans l'acide nitrique afin d'obtenir une solution de nitrate d'uranyle. L'acide nitrique permet également de dissoudre les éventuelles impuretés.

Afin de séparer l'uranium des impuretés, le nitrate d'uranyle est extrait sélectivement par le Tributyle Phosphate (TBP) dilué dans un hydrocarbure type dodécane. La solution organique obtenue est chargée en uranium tandis que la phase aqueuse contient les impuretés initialement présentes. L'uranium est ensuite réextrait dans une phase aqueuse par passage d'eau déminéralisée à contre courant de la solution organique. Ceci permet d'obtenir une solution de nitrate d'uranyle d'une concentration d'environ 80 à 130g/L en uranium.

La formation d'hexafluorure d'uranium nécessite le passage de l'uranium en solution à l'état solide. Pour cela, deux solutions existent actuellement. La première consiste à précipiter les ions uranyle sous forme de diuranate d'ammonium (ADU) par addition d'ammoniac. L'ADU est ensuite séché et calciné en UO_3 . La seconde, plus récente, conduit également à la formation de UO_3 mais par dénitrification thermique de la solution de nitrate d'uranyle concentré.

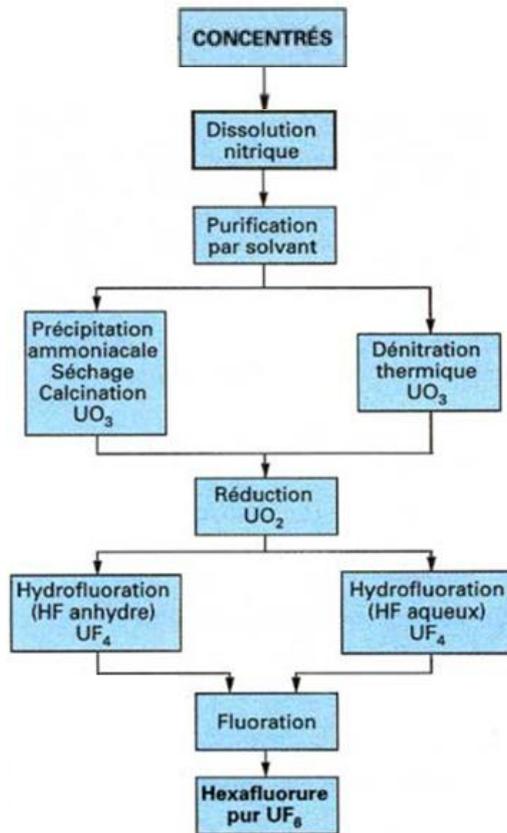


Figure 3 : Procédé de transformation des concentrés uranifères en UF_6

L'oxyde UO_3 obtenu dans les deux cas est ensuite réduit en UO_2 par le dihydrogène. L'oxyde UO_2 est ensuite transformé en UF_4 par action de HF anhydre ou aqueux durant l'étape d'hydrofluoration. Il est à noter que toutes les étapes de transformation décrites jusqu'ici sont réalisées à l'usine COMURHEX de Malvesy tandis que la fluoration de UF_4 conduisant à la formation de UF_6 , réalisée sous flux de F_2 suivant la réaction $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$, est effectuée au sein de l'usine COMURHEX de Pierrelatte. Le nouveau procédé en développement concerne le passage de l'état de concentré à UF_4 . C'est à ce niveau que se situe notre étude.

I.D. Fabrication du combustible

Une fois UF_6 suffisamment enrichi en ^{235}U , il est retransformé en UO_2 qui est compacté sous forme de pastilles cylindriques. Ces dernières mesurent 8 mm de diamètre et 13 mm de hauteur. Il est à noter qu'une seule d'entre elles, peut fournir autant d'énergie

qu'une tonne de charbon. Elles sont empilées dans de longs tubes métalliques en Zircalloy appelés crayons. Maintenus par des grilles, 289 crayons forment un assemblage (Figure 4).

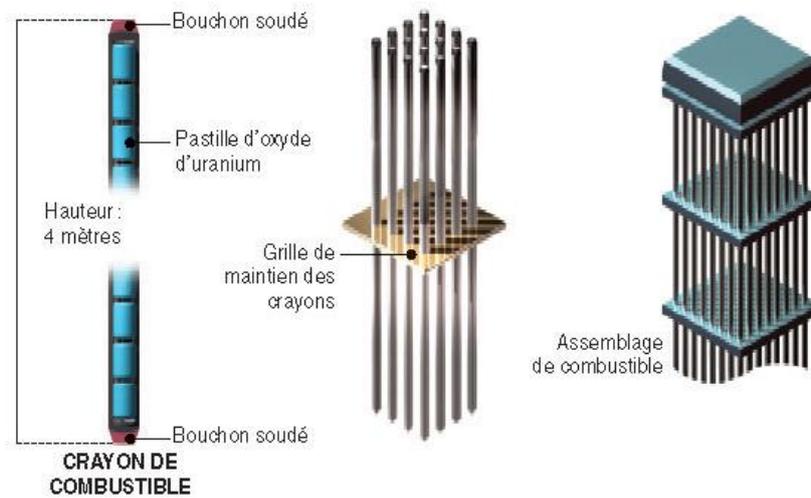


Figure 4 : Schéma d'un assemblage de combustible nucléaire

Le cœur d'un réacteur type REP-900MW compte 157 assemblages, soit plus de 11 millions de pastilles.

I.E. Retraitement et recyclage

Chaque année, un tiers du combustible présent dans le réacteur est remplacé. Celui-ci, tout d'abord refroidi en piscine, est ensuite retraité. Ceci permet de récupérer les matières énergétiques valorisables (uranium, plutonium) qui pourront être réutilisées, par exemple, dans de nouveaux combustibles appelés MOX (mélange d'uranium et plutonium). Enfin, les produits de fission non réutilisables seront mis en solution, vitrifiés puis stockés. Cette thèse étant consacrée à la partie amont, nous ne développerons pas davantage cette partie aval du cycle qui fait, par ailleurs, l'objet de nombreuses études et développements.

Le cycle du combustible actuel permet donc, après de nombreuses étapes, de passer d'un produit minier à un combustible relativement pur permettant d'alimenter les centrales nucléaires. Cependant, les mesures économiques et environnementales évoluant, il est nécessaire d'apporter les modifications au cycle, lui permettant ainsi d'être en phase avec ces

évolutions. C'est dans ce but qu'un nouveau procédé de conversion des concentrés en UF_6 est actuellement en développement au sein du Hall de Recherche de Pierrelatte et notre étude se situe dans cette perspective.

II. Nouveau procédé de conversion des concentrés en UF_6

Le nouveau procédé concerne le passage de l'uranium à l'état de concentré minier à l'hexafluorure d'uranium. Ce nouveau procédé appelé « voie courte » permettra de supprimer l'étape de dissolution-précipitation des concentrés miniers (Figure 5).

Durant le procédé, les concentrés miniers sont préalablement décomposés sous forme d'oxydes (souvent UO_3) qui sont ensuite réduits et transformés en UF_4 par hydrofluoration. UF_4 est alors transformé en UF_6 par action du fluor et purifié en fin de chaîne par distillation de manière à obtenir UF_6 pur.

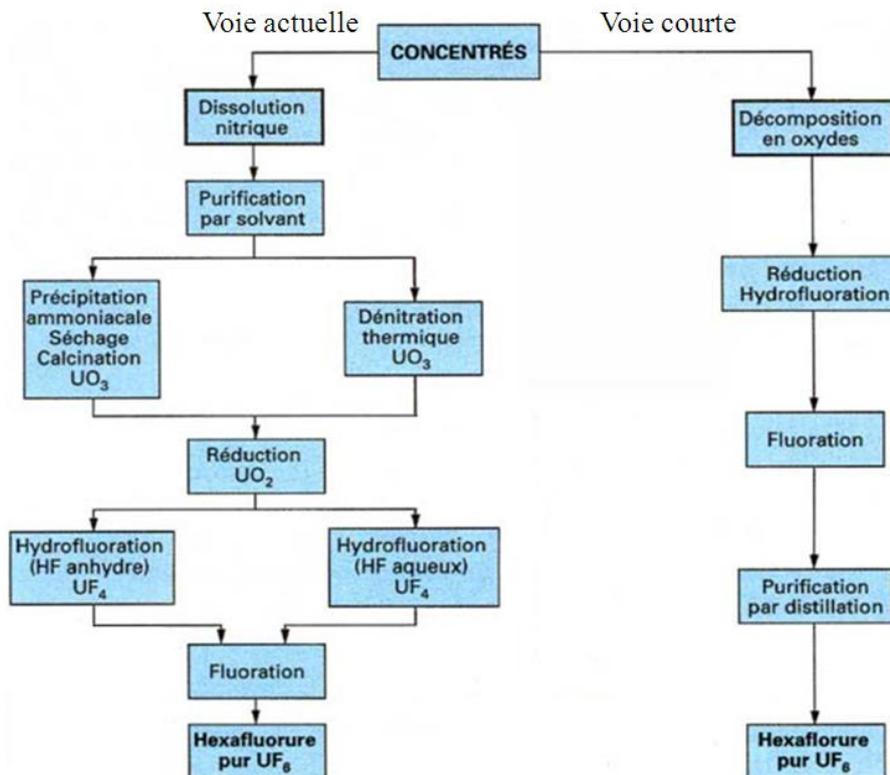


Figure 5 : Comparaison voie actuelle - voie courte

Les avantages présentés par la voie courte sont à la fois économiques et environnementaux [ALLE-1999]. Cette voie permet de :

- simplifier le procédé en diminuant le nombre d'étapes ce qui implique une diminution des coûts et une productivité plus importante.
- supprimer les étapes de dissolution nitrique, d'extraction par le TBP et de précipitation par l'ammoniac ce qui permettrait de supprimer l'utilisation de solvant organique, la production secondaire de nitrate d'ammonium et les rejets d'ammoniac.
- diminuer fortement la quantité des effluents liquides nécessitant un retraitement.

Cependant, les concentrés uranifères provenant des mines ne sont en général pas assez réactifs en hydrofluoration. Il est difficile de convertir la totalité des oxydes en fluorure et le temps nécessaire est trop long pour que cela soit acceptable au niveau industriel. L'objectif initial du travail de thèse a consisté à développer une étape de réactivation des concentrés uranifères afin de les rendre plus réactifs en hydrofluoration.

En premier lieu, une étude bibliographique sur les différents oxydes susceptibles d'être rencontrés en tant que réactifs ou produits de réactivation a été menée. Ensuite, l'influence des paramètres physiques et chimiques référencés dans la littérature a été étudiée afin de proposer différentes méthodes de réactivation envisagées dans le cadre du procédé en développement à l'échelle industrielle.

III. Etude structurale des composés uranifères courants

Les concentrés uranifères peuvent être de natures différentes (UO_3 , U_3O_8 , ADU, $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,...). De plus, durant les différentes étapes du procédé, l'oxyde subit de nombreuses modifications (formules et structure). Pour la suite de l'étude, il est important de connaître précisément la structure des différentes phases susceptibles d'être rencontrées. La suite de cette partie se propose de répertorier les différents oxydes et leurs différentes variétés polymorphiques en fonction du degré d'oxydation de l'uranium rencontré dans l'oxyde.

III.A. Les degrés d'oxydation de l'uranium

L'uranium est principalement présent sous deux degrés d'oxydation : IV et VI. Au degré d'oxydation VI, il peut être sous forme d'ion U^{6+} comme dans δ - UO_3 de structure type ReO_3 avec des distances $U - O$ de $2,08 \text{ \AA}$ [WELL-1988]. Cependant dans la plupart des composés l'uranium (VI) est présent sous la forme d'un ion uranyle UO_2^{2+} pratiquement linéaire. Dans cet ion, les liaisons $U - O$ ont un fort caractère covalent et sont considérées comme des doubles liaisons dans un modèle classique. Les distances $U - O$ dans l'ion uranyle varient entre $1,6$ et $1,9 \text{ \AA}$ [BURN-1997b]. L'ion uranyle va s'entourer de quatre, cinq ou six atomes d'oxygène dans un plan équatorial pour constituer des polyèdres de coordination qui seront des bipyramides à base rectangulaire, à base pentagonale ou à base hexagonale (Figure 6).

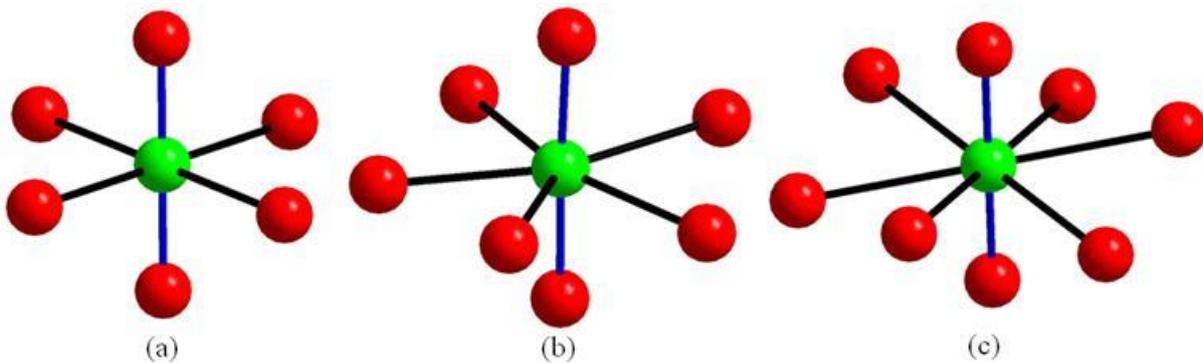


Figure 6 : Environnement bipyramidal à base rectangulaire (a), pentagonale (b) et hexagonale (c) de l'uranium (VI) impliqué dans un ion UO_2^{2+}

L'uranium au degré d'oxydation IV se trouve typiquement dans des structures minérales au sein de polyèdres contenant six à huit ligands. Le rayon ionique effectif de U^{4+} est de $0,89 \text{ \AA}$ et les liaisons $U^{4+} - O$ peuvent être comprises entre $2,25$ et $2,36 \text{ \AA}$ [BURN-1999]. C'est notamment le cas dans l'Uraninite (UO_2), le minéral le plus répandu contenant l'uranium au degré d'oxydation IV et adoptant une structure fluorine avec une distance $O - O$ de $2,368(1) \text{ \AA}$.

III.B. Domaine d'existence des oxydes d'uranium

Depuis les travaux de Zachariassen sur les oxydes d'uranium [ZACH-1948], de nombreux auteurs ont tenté de compléter le diagramme du système uranium-oxygène et plus particulièrement de délimiter les différents domaines. Pour des températures inférieures à 1000°C, les phases UO_2 (cubique), $\beta-U_4O_9$ (cubique), $\gamma-U_4O_9$ (quadratique) et U_3O_8 (orthorhombique et hexagonale) existent [PERI-1955]. A partir de 400°C, UO_2 dissout de l'oxygène pour donner une phase homogène jusqu'à la composition 2,15 voire 2,17 à 900°C [GRON-1955]. De $UO_{2,25}$ à $UO_{2,66}$, le domaine séparant U_4O_9 de U_3O_8 au-dessus de 600°C est considéré comme diphasique ($\beta-U_4O_9 + U_3O_8$) par tous les auteurs. Des études récentes sur les domaines $UO_{2+x}-U_4O_{9-y}$, $UO_{2+x}-U_3O_{8-z}$ et $U_4O_{9+y}-U_3O_{8-z}$ ont conduit au diagramme de phase UO_2-UO_3 présenté Figure 7.

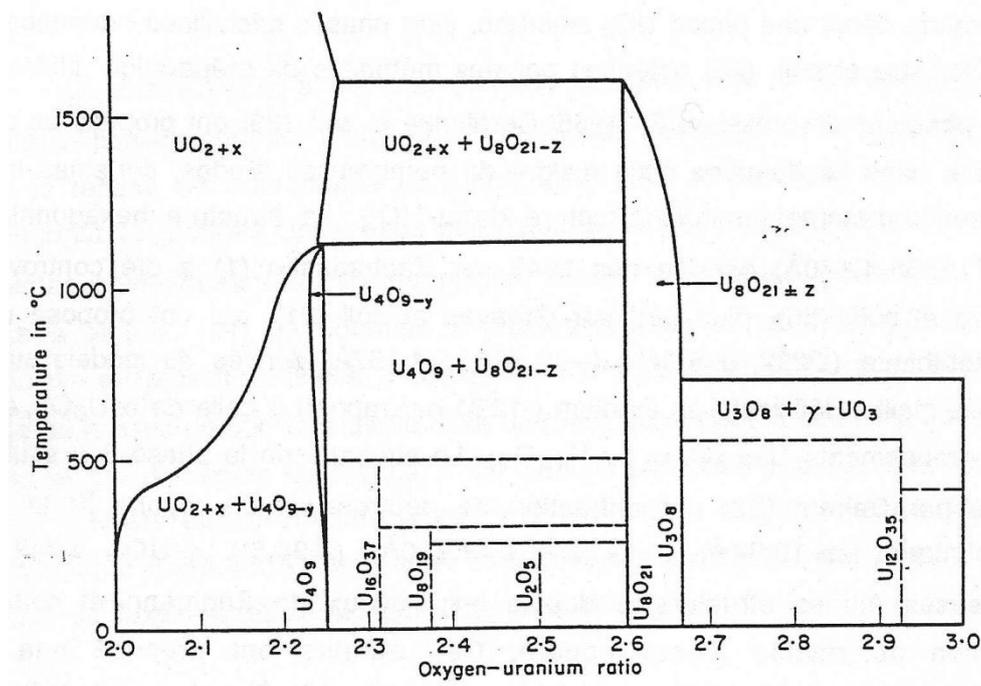


Figure 7 : Diagramme de phase $UO_2 - UO_3$ [HOEK-1970]

III.C. Le dioxyde d'uranium UO_2

Le dioxyde d'uranium se trouve en grande quantité à l'état naturel sous forme d'uraninite qui constitue la pechblende. Le dioxyde d'uranium est essentiellement utilisé dans les pastilles de combustible nucléaire. De couleur noire, UO_2 peut être obtenu

synthétiquement par réduction, sous gaz réducteur tel que hydrogène ou CO, de composés à base d'uranium plus oxydés comme U_3O_8 ou UO_3 .

Ce composé cristallise dans une maille cubique de paramètre $a = 5,468(1)\text{Å}$ et sa structure est de type fluorine [CLAU-1983]. Dans ce composé, l'uranium se trouve uniquement au degré d'oxydation IV et est entouré de huit atomes d'oxygène à des distances U – O de $2,368(1)\text{Å}$ (Figure 8a). Les atomes d'uranium vont se positionner aux sommets et au centre des faces de la maille (Figure 8b).

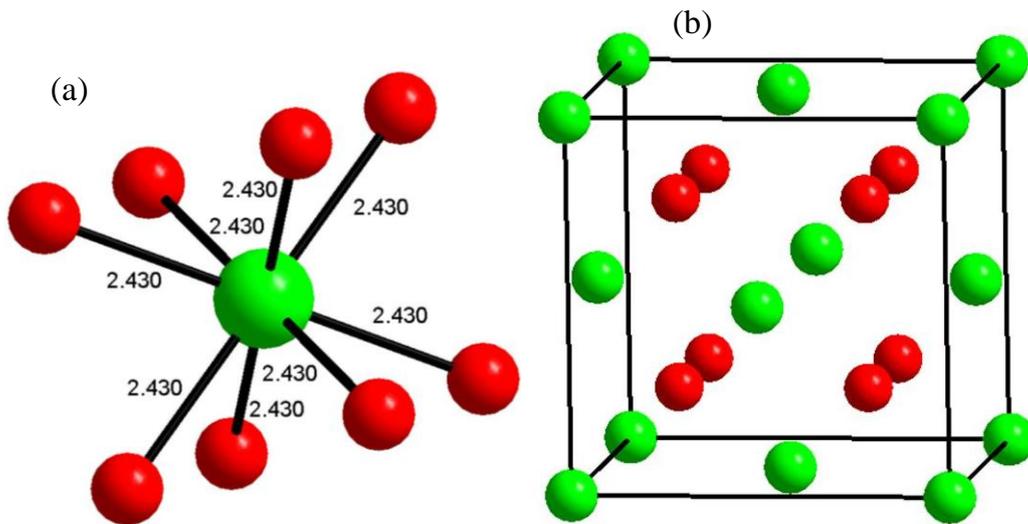


Figure 8 : Environnement de l'uranium (a) et représentation de la maille (b) de UO_2 uraninite

Il est à noter que lorsque la température augmente, il y a oxydation de plus en plus importante de UO_2 en UO_{2+x} jusqu'à la formation d'une nouvelle phase U_4O_9 [WILL-1964].

III.D. Octaoxyde de triuranium U_3O_8

L'octaoxyde d'uranium, U_3O_8 , est la forme chimique utilisée pour le stockage car elle est la plus stable. U_3O_8 peut être obtenu par décomposition de n'importe quel oxyde sous air à 750°C [KIMS-1970] notamment UO_3 . U_3O_8 est également obtenu à partir de peroxyde d'uranyle $UO_4 \cdot nH_2O$ à 900°C sous air [BARD-1961] ou par oxydation de UO_2 sous air ou par le dioxygène à 400°C minimum [BAEK-1994].

Le degré d'oxydation de l'uranium dans U_3O_8 n'est pas clairement défini. En effet, il est possible que cette phase soit constituée de deux U^{5+} et un U^{6+} ou d'un U^{4+} et deux U^{6+} .

Il existe cependant deux variétés polymorphiques de U_3O_8 : $\alpha-U_3O_8$ stable à température ambiante et $\beta-U_3O_8$, forme haute température (Annexe 1). La structure de la phase $\alpha-U_3O_8$, stable à l'ambiante, a été déterminée par Loopstra [LOOP-1964]. L'environnement de l'uranium est une bipyramide à base pentagonale avec des liaisons U – O comprises entre 2 et 2,5Å. Il est à noter que ces polyèdres ne sont pas constitués par un ion uranyle UO_2^{2+} . Les polyèdres UO_7 mettent en commun des arêtes pour former des chaînes $(UO_5)_\infty$. Ces chaînes sont liées par mise en commun d'arêtes avec d'autres polyèdres UO_7 afin de former des feuillets parallèles au plan (001) (Figure 9a). Ces feuillets vont ensuite se lier par mise en commun des sommets des polyèdres non engagés dans la formation de feuillets afin de constituer une structure 3D (Figure 9b).

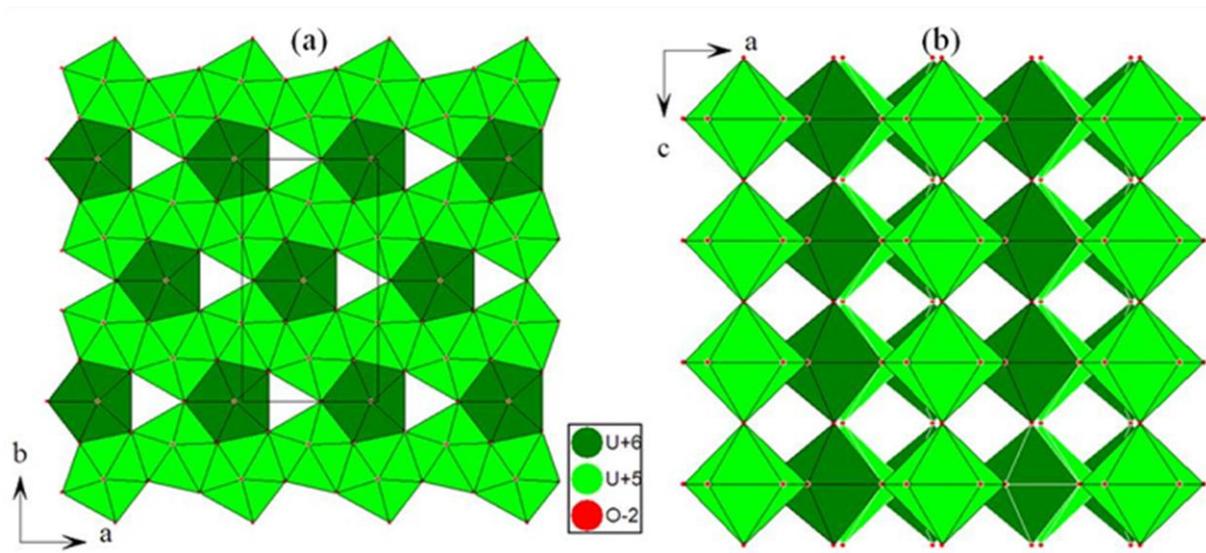


Figure 9 : Projection suivant [001] (a) [010] (b) de $\alpha-U_3O_8$

Il existe d'autres composés présentant le même type de feuillet comme la Becquerelite $Ca[(UO_2)_3O_2(OH)_3]_2(H_2O)_8$ [PAGO-1987]. Il y a en revanche présence de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) contrairement à $\alpha-U_3O_8$. L'existence des liaisons uranyle permet d'assurer la valence des atomes d'oxygène, de ce fait, les feuillets ne sont plus liés entre eux et les molécules d'eau ainsi que les ions Ca^{2+} se situent dans l'espace inter-feuillets.

La forme haute température $\beta-U_3O_8$ a été caractérisée par Hoekstra en 1955 [HOEK-1955]. Cette phase est obtenue à partir de $\alpha-U_3O_8$ chauffé à 1350°C [LOOP-1970a] ou par

oxydation de UO_2 sous air à 875°C [LOOP-1977b]. Le composé cristallise dans une maille orthorhombique. Cette phase possède en fait le même type de structure que $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ mais les chaînes ne sont plus déformées conduisant à un uranium de coordination plus symétrique. De ce fait, contrairement à $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, l'uranium va posséder deux environnements différents : bipyramide à base pentagonale et octaédrique avec des liaisons U – O plus courtes (environ 2\AA).

Les bipyramides à base pentagonale s'associent afin de former des chaînes qui seront reliées entre elles par les octaèdres pour former des feuillettes (Figure 10a). Comme dans $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, ces feuillettes sont reliés entre eux via les sommets des polyèdres afin de former un arrangement tridimensionnel (Figure 10b).

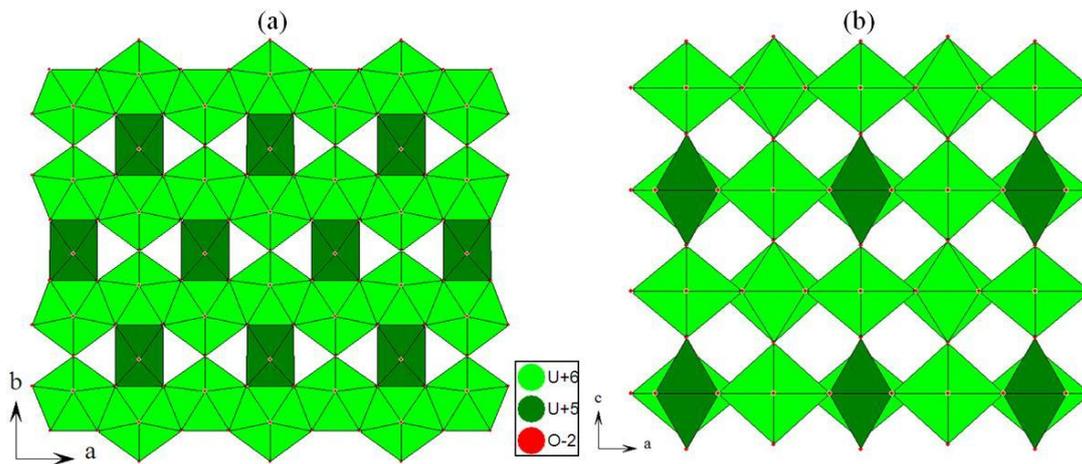


Figure 10 : Projection suivant (a) [001] (b) [010] dans $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$

Il existe d'autres composés construits sur ce même type de feuillet, notamment la Ianthinite $(\text{U}_2(\text{UO}_2)_4\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ [BURN-1997a]. Comme décrit précédemment pour la Becquerelite, les feuillettes ne sont plus liés entre eux du fait de la présence de l'ion uranyle. L'espace inter-feuillet est occupé par les molécules d'eau libres.

III.E. Le trioxyde d'uranium UO_3

Il existe de nombreuses formes cristallines du trioxyde d'uranium selon la méthode de synthèse et le précurseur utilisé. La littérature décrit une phase amorphe, cinq phases

cristallines (α , β , γ , δ , ϵ) [HOEK-1961a] et une phase haute pression [HOEK-1970]. Ces phases sont généralement obtenues par décomposition thermique de composé hydratés (uranates, peroxydes, hydroxydes) [WHEE-1964] ou par oxydation de U_3O_8 sous oxygène [SHEF-1950] ou dioxyde d'azote [KATZ-1949].

Il est à noter qu'en présence d'eau, UO_3 s'hydrate pour former la Metaschoepite $UO_3 \cdot 2H_2O$ quelle que soit la phase cristallographique initiale [CORN-1962].

III.E.1. $\alpha-UO_3$

Cette phase, de couleur marron, peut être obtenue par calcination de UO_3 amorphe entre $470^\circ C$ et $500^\circ C$ sous une pression d'oxygène de 40 atm [CORD-1961] ou par calcination de nitrate d'uranyle hexahydraté à $500^\circ C$ pendant 12 heures [CHAL-1991].

La première étude structurale a été réalisée dans une maille hexagonale de paramètres $a = 3,963 \text{ \AA}$ et $c = 4,160 \text{ \AA}$ [ZACH-1948]. Il a ensuite été démontré que ce composé cristallise en fait dans une maille orthorhombique déduite de la maille hexagonale précédente de paramètres $a = a_{\text{hex}} = 3,961 \text{ \AA}$, $b \approx \sqrt{3}a_{\text{hex}} = 6,860 \text{ \AA}$, $c = c_{\text{hex}} = 4,166 \text{ \AA}$ [GREA-1972].

La structure peut être décrite comme une succession de feuillets (Figure 11a) composés d'octaèdres extrêmement déformés reliés entre eux par les oxygènes apicaux (Figure 11b).

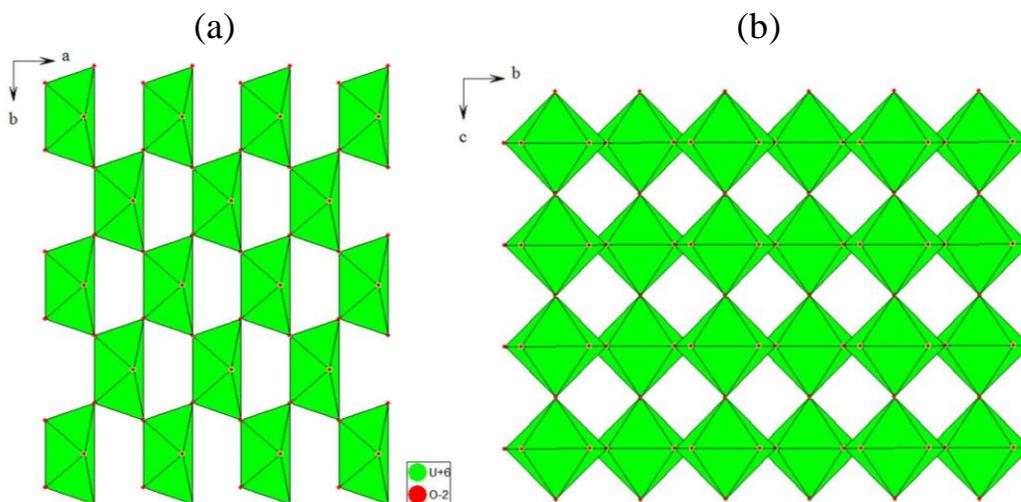


Figure 11 : Structure de $\alpha-UO_3$ suivant les directions [001] (a) et [100] (b)

III.E.2. β - UO_3

La phase β - UO_3 est obtenue par décomposition thermique de diuranate d'ammonium à 500°C ou par chauffage rapide du nitrate d'uranyle à la même température [DEBE-1964]. Le composé cristallise dans une maille monoclinique dont les paramètres sont $a = 10,34(1)\text{\AA}$, $b = 14,33(1)\text{\AA}$, $c = 3,910(4)\text{\AA}$ et $\beta = 99,03(2)^\circ$ [DEBE-1966].

III.E.3. γ - UO_3

Cette phase, considérée comme la plus stable, est de couleur jaune. Elle peut être préparée par décomposition thermique de nitrate d'uranyle entre 400°C et 600°C [ENGM-1963] ou par oxydation de U_3O_8 sous oxygène à 550°C [LOOP-1977a].

Le composé cristallise dans une maille quadratique de paramètres $a = 6,9013(5)\text{\AA}$, $c = 19,975(2)\text{\AA}$ [LOOP-1977a]. Les atomes d'uranium sont entourés de six atomes d'oxygène formant un octaèdre. Il est à noter que la moitié de ces environnements sont déformés (Figure 12).

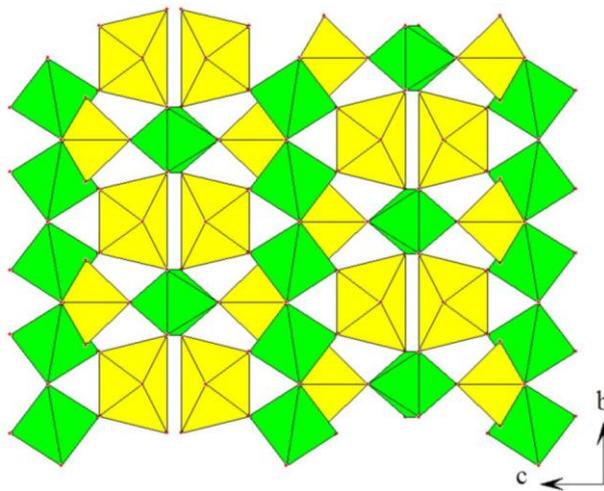


Figure 12 : Vue de la structure de γ - UO_3 suivant la direction $[100]$

Les octaèdres sont liés entre eux par les sommets pour former une structure 3D compacte.

III.E.4. δ - UO_3

Cette phase, de couleur rouge brique, est obtenue par décomposition thermique de $UO_3 \cdot H_2O$ à $415^\circ C$ [WAIT-1955]. Le composé cristallise dans une maille cubique de paramètre $a = 4,165(8)\text{\AA}$. L'uranium est entouré par six atomes d'oxygène à $2,082\text{\AA}$ formant un octaèdre parfait. Les octaèdres sont liés via leurs sommets pour former une structure 3D compacte (Figure 13) type ReO_3 [WELL-1988].

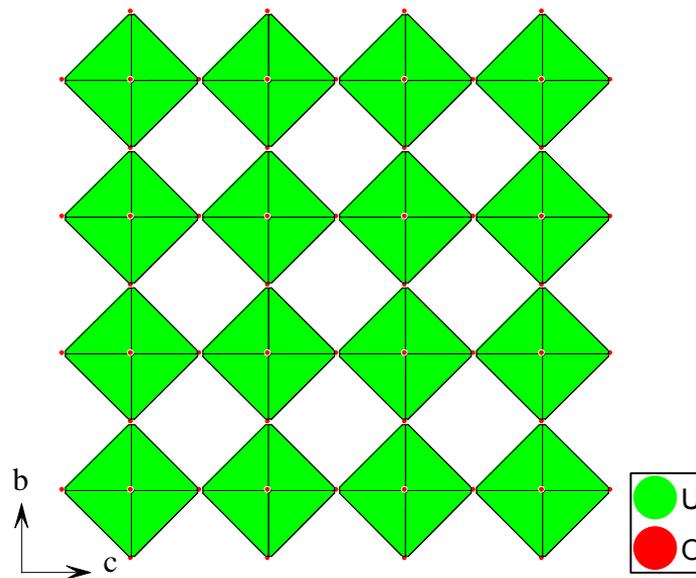


Figure 13 : Structure de δ - UO_3 suivant la direction $[100]$

III.E.5. ε - UO_3

La phase ε - UO_3 , de couleur rouge, est obtenue par oxydation de U_3O_8 par le dioxyde d'azote entre $250^\circ C$ et $350^\circ C$ [KATZ-1949]. La structure de cette phase, peu étudiée, n'a pas été déterminée.

III.E.6. UO_3 amorphe

La phase amorphe, de couleur orange, est généralement obtenue à partir du peroxyde d'uranyle dihydraté ($UO_4 \cdot 2H_2O$) [MARC-1960]. Cette phase a été peu étudiée mais nous apporterons quelques éléments, notamment sur sa formule réelle, dans le chapitre IV.

III.E.7. *Forme haute pression de UO_3*

La forme haute pression est obtenue sous 30 kilobars à 1100°C [SIEG-1966]. La structure a été résolue dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 7,511(9)\text{Å}$, $b = 5,466(8)\text{Å}$ et $c = 5,224(8)\text{Å}$.

III.F. *Trioxyle d'uranium hydraté $UO_3 \cdot nH_2O$*

Il existe de nombreux composés de formule générale $UO_3 \cdot nH_2O$ où n peut être compris entre 0,5 et 2,25. Il s'avère en réalité que cette notation ne reflète pas la nature réelle des composés (Annexe 1). En effet, la plupart de ces « hydrates » sont en réalité des hydroxydes et leurs spectres infrarouge ne présentent pas de bandes de vibrations caractéristiques de molécule d'eau (située à environ 1628 cm^{-1}) à l'exception de $UO_3 \cdot 2H_2O$ [HOEK-1973].

III.F.1. *$UO_3 \cdot 2,25H_2O$ et $UO_3 \cdot 2H_2O$*

La Schoepite ($UO_3 \cdot 2,25H_2O$), découverte en 1923 à Kasolo au Congo [WALK-1923], montre des similitudes au niveau structural avec la Becquerelite [SOWD-1999] et sa formule réelle est en fait $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$ [FINC-1996]. Placée à l'air à température ambiante, la Schoepite va légèrement se déshydrater pour former la Metaschoepite souvent notée $UO_3 \cdot 2H_2O$ et dont la formule est en réalité $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{10}$ [FINC-1998]. Il est à noter que ces deux composés possèdent des structures quasi similaires et existent toutes les deux à l'état naturel. Cependant, seule la Metaschoepite a pu être synthétisée.

Ces deux composés cristallisent dans une maille orthorhombique [WELL-1999]. Dans chaque cas, l'uranium, sous forme d'ion uranyle, est entouré de sept atomes d'oxygène pour former un environnement bipyramidal à base pentagonale. Les polyèdres sont liés entre eux par les arêtes pour former des feuillets (Figure 14a) entre lesquels sont situées les molécules d'eau (Figure 14b). Il est à noter que les groupes hydroxydes sont liés aux atomes d'uranium et se situent donc dans les feuillets.

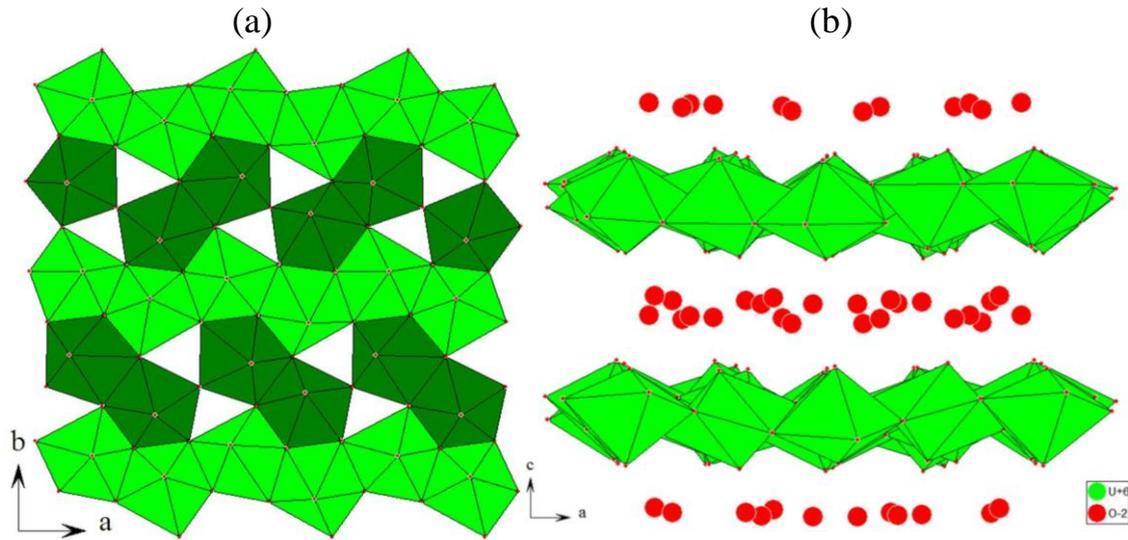


Figure 14 : Structure de $UO_3 \cdot 2H_2O$ suivant la direction [001] (a) et [010] (b)

III.F.2. $UO_3 \cdot H_2O$

Il existe deux formes d'oxyde d'uranium monohydraté nommées α et β . Cependant, il apparait que ces deux formes ne sont pas des hydrates mais des hydroxydes de formule $UO_2(OH)_2$ [ROOF-1964]. De plus, il semble que la formule de la phase α soit en réalité plus proche de $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$ [BRUN-1997].

La phase α est obtenue par hydratation de UO_3 à $100^\circ C$ ou par déshydratation de $UO_3 \cdot 2H_2O$ à $155^\circ C$ [TAYL-1971] alors que la phase β est obtenue par hydratation de UO_3 en conditions hydrothermales à $200-280^\circ C$ ou par hydrolyse de l'acétate d'uranyle à $100^\circ C$ [BANN-1970].

Les deux composés cristallisent dans une maille orthorhombique dont les paramètres sont différents suivant la phase (Annexe 1).

L'environnement de l'uranium est également différent: octaédrique dans la phase β , bipyramidal à base hexagonale dans la phase α .

Les polyèdres vont s'associer via des arêtes dans le cas de la phase α et par des sommets dans la phase β pour former des feuillets (Figure 15).

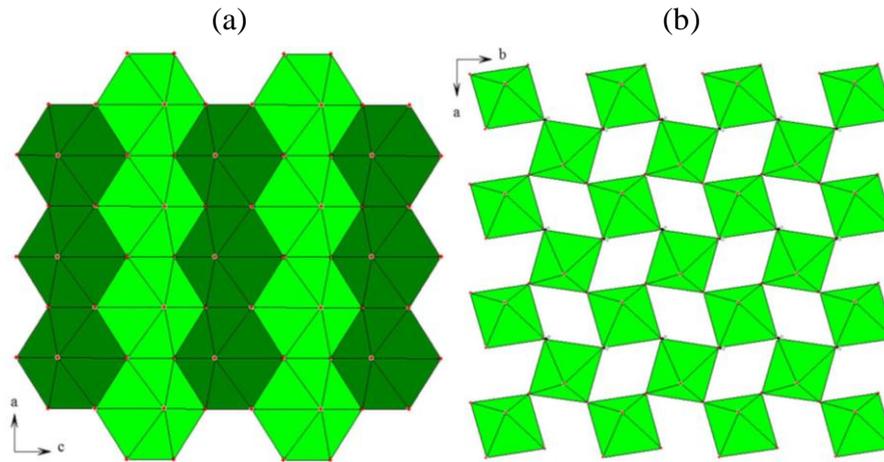


Figure 15 : Feuillet dans α (a) et β (b) $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III.F.3. $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Comme pour les « hydrates » cités précédemment, la phase $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ n'est pas constituée de molécules d'eau. La véritable formule est $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$. Ce composé cristallise dans une maille triclinique dont les paramètres sont $a = 6,802(5)\text{\AA}$, $b = 7,417(16)\text{\AA}$, $c = 5,556(5)\text{\AA}$, $\alpha = 108,5(4)^\circ$, $\beta = 125,5(1)^\circ$ et $\gamma = 88,2(2)^\circ$ [SIEG-1972].

L'uranium possède deux environnements différents : octaédrique et bipyramidal à base pentagonale. Ces polyèdres s'associent via les arêtes pour former des feuillets parallèles au plan (110) (Figure 16a). Ces feuillets sont ensuite liés via les sommets des octaèdres pour former une structure 3D (Figure 16b).

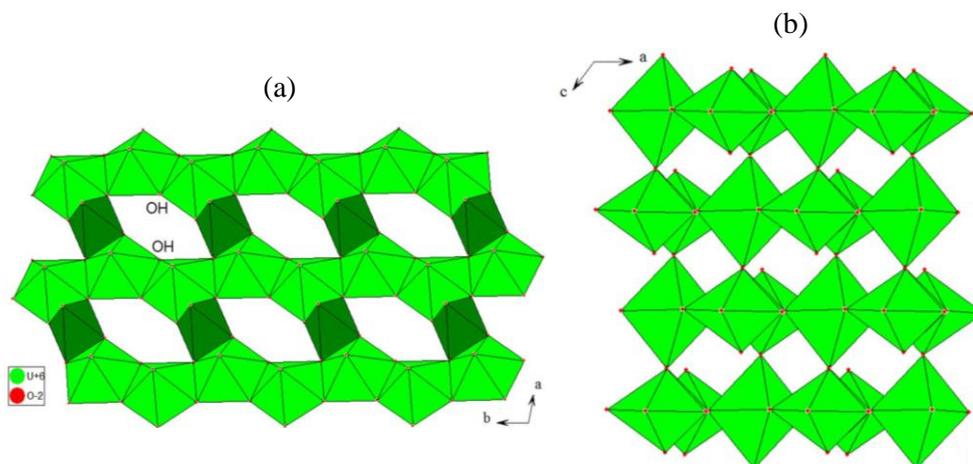


Figure 16: Vue de la structure de $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ suivant les directions $[001]$ (a) et $[010]$ (b)

III.G. Les peroxydes d'uranyle

Il existe deux peroxydes d'uranyle à l'état naturel : la Studtite ($\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [WALE-1974] et la Metastudtite ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [DELI-1983]. $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ étant un peroxyde, la formule structurale s'avère être en fait $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces deux composés peuvent être synthétisés en ajoutant une solution d'eau oxygénée à une solution de sulfate ou nitrate d'uranyle. Si la synthèse est réalisée à température ambiante, il y a précipitation du tétrahydrate et si la température est supérieure à 80°C , le dihydrate est obtenu [SILV-1961].

Seule la structure du tétrahydrate a été déterminée et cela à partir d'un échantillon naturel [BURN-2003]. Ce composé cristallise dans une maille monoclinique dont les paramètres sont $a = 14,068(6)\text{Å}$, $b = 6,721(3)\text{Å}$, $c = 8,428(3)\text{Å}$ et $\beta = 123,356(6)^\circ$. L'uranium est entouré de huit atomes d'oxygène dont deux appartiennent à l'ion uranyle, deux à des molécules d'eau et quatre aux groupements peroxy. Les polyèdres sont liés via ces groupements peroxy pour former des chaînes (Figure 17a) entre lesquelles se trouvent les molécules d'eau non coordonnées (Figure 17b).

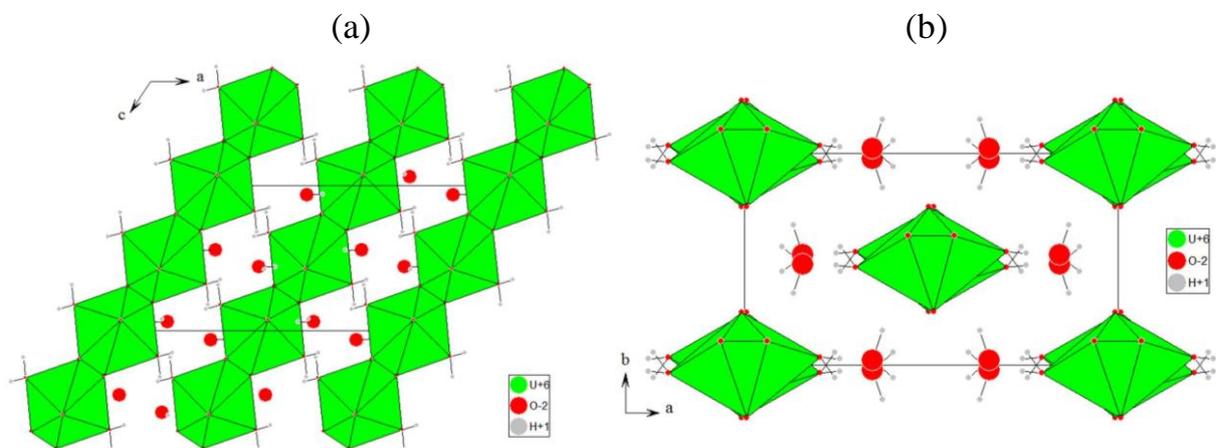


Figure 17: Vue de la structure de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant les directions $[010]$ (a) et $[001]$ (b)

L'analyse par diffraction des rayons X de la Metastudtite a montré que ce composé cristallise dans une maille orthorhombique [DEBE-1963a]. La structure de ce composé n'a pas été déterminée.

Il existe également d'autres peroxydes de dimensionnalités différentes :

- Structure moléculaire : les polyèdres sont isolés comme dans $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [ALCO-1968] ou $\text{K}_4[\text{U}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{O}_2)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [ZEHN-2005]
- Structure 2D : les polyèdres sont liés via les groupement peroxy pour former des feuillets entre lesquels se trouvent les cations compensateurs de charge et les molécules d'eau comme dans $\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_4(\text{OH})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [KUBA-2006]
- Structure 3D : les polyèdres vont se lier de manière à former des nanosphères qui peuvent contenir jusqu'à 60 atomes d'uranium [SIGM-2009] et dont la formule peut être écrite $[(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{O}_2)]_x$ [FORB-2008] comme dans $\text{H}_{91}\text{Li}_{48}\text{U}_{48}\text{O}_{427}$; $\text{H}_{80}\text{K}_{72}\text{O}_{316}\text{U}_{56.82}$; $\text{H}_{944}\text{O}_{1752}\text{U}_{256}$ [BURN-2005].

IV. Méthodes de réactivation des oxydes d'uranium

La littérature rapporte différentes méthodes chimiques (action d'un agent), thermiques (réduction, oxydation) ou physiques (broyage) permettant d'augmenter la réactivité des oxydes d'uranium en hydrofluoration. Celles-ci peuvent être menées en amont de la réduction en jouant sur les précurseurs d'oxydes ou sur leur mode de synthèse, soit en parallèle à la réduction des oxydes en UO_2 , soit en modifiant les paramètres de l'hydrofluoration. La première partie de ce paragraphe est donc consacrée aux paramètres pouvant influencer la cinétique de la réaction d'hydrofluoration. La deuxième partie s'intéresse aux mécanismes de réduction des oxydes d'uranium et aux paramètres de réduction susceptibles de modifier, à terme, la vitesse d'hydrofluoration de UO_2 . La troisième partie fait la synthèse de toutes les méthodes d'activation possibles de manière à déterminer lesquelles peuvent être applicables à l'échelle industrielle.

IV.A. Modification des paramètres d'hydrofluoration

Plusieurs paramètres, autres que la réactivité du composé lui-même, peuvent influencer la réaction d'hydrofluoration. Ces paramètres peuvent souvent être modifiés

facilement mais peuvent cependant entrainer une surconsommation (augmentation de la concentration des gaz) de réactif ou d'énergie (augmentation de température).

IV.A.1. Influence du gaz réactif

Deux paramètres peuvent intervenir concernant le gaz réactif, le flux gazeux et la concentration du gaz en HF (dans ce cas le gaz réactif est un mélange Ar/HF) [NICO-1996]. L'influence du flux gazeux sur la vitesse de conversion de UO_2 en UF_4 est minime. En effet, entre un flux de 11,7 L/h et 14 L/h, peu de différences sont observées (Figure 18a). En revanche, la concentration en HF dans le gaz va exercer une influence importante sur la cinétique de réaction (Figure 18b). Entre 3% et 50%, plus la concentration est élevée, plus la réaction d'hydrofluoruration est rapide jusqu'à atteindre des taux de conversion proches de 100% en seulement quelques minutes.

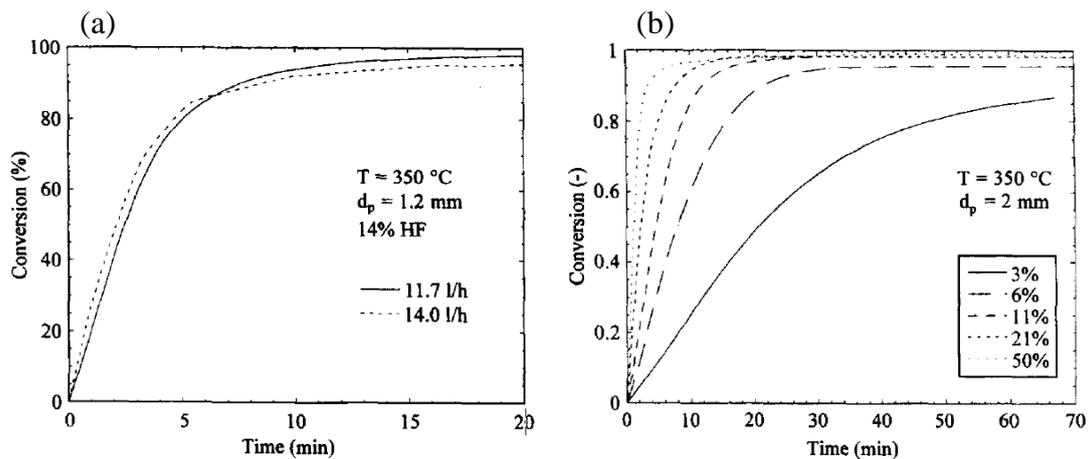


Figure 18: Influence du flux gazeux (a) et de la concentration en HF dans le gaz (b) sur la réaction d'hydrofluoruration [NICO-1996]

IV.A.2. Influence de la température

La température à laquelle est effectuée l'hydrofluoruration va influencer fortement la cinétique [DELL-1962]. Entre 250 °C et 550 °C , le taux et la vitesse de conversion de UO_2 en UF_4 augmentent avec la température. Cependant, au-delà de 550 °C , le taux de conversion diminue fortement. Ceci est dû à la réversibilité de la réaction d'hydrofluoruration. En effet, il

existe un équilibre entre UO_2 et UF_4 qui varie avec la température (Figure 19). Ceci implique que, si la réaction est effectuée au-delà d'une certaine limite de température, il y a retransformation de UF_4 en UO_2 .

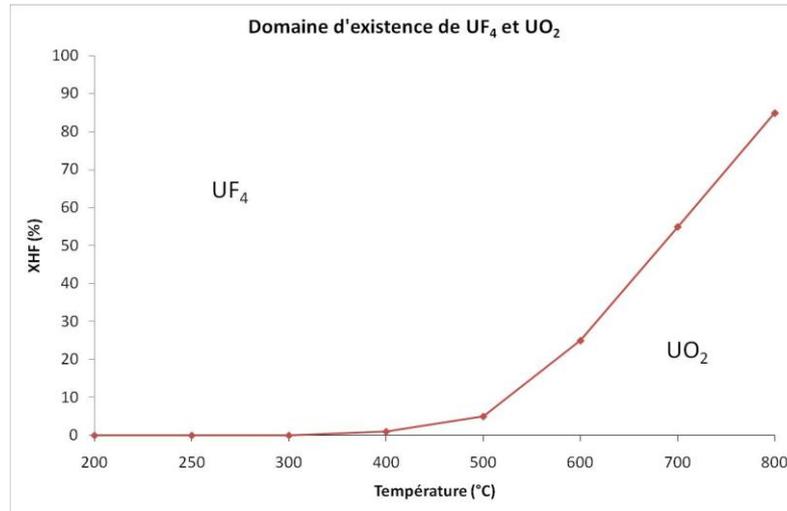


Figure 19: Domaine d'existence de UF_4 et UO_2 suivant la température

IV.B. Paramétrage de la réduction en UO_2

La réduction de UO_3 en UO_2 par l'hydrogène est l'une des étapes du procédé actuel. D'une part, cette étape est indispensable car l'hydrofluoration directe de UO_3 ou U_3O_8 conduit à la formation de UO_2F_2 et non à celle de UF_4 [KOMU-2008]. D'autre part, si elle est effectuée suivant certaines conditions, elle permet d'obtenir un UO_2 plus ou moins réactif en hydrofluoration.

IV.B.1. Nature des intermédiaires réactionnels

UO_3 n'est pas réduit directement en UO_2 mais passe par un intermédiaire réactionnel de type oxyde mixte. En effet, les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent deux parties linéaires correspondant à deux réactions successives avec la présence d'un composé intermédiaire. Cet intermédiaire n'a pas été clairement identifié, il pourrait s'agir de $\text{UO}_{2,56}$ [MARC-1960], $\text{UO}_{2,6}$ [DELL-1962] ou U_3O_8 non stoechiométrique [NOTZ-1960].

Par la suite, Le Page et Fane [PAGE-1974] ont décrit la réduction de UO_3 en UO_2 comme une réaction se déroulant en deux étapes bien distinctes caractérisées par un changement de pente au niveau des courbes cinétiques. La première réaction serait le passage de UO_3 à U_3O_8 et la deuxième réaction serait le passage de U_3O_8 en UO_2 . Les phases UO_3 et UO_2 ne coexisteraient à aucun moment de la transformation.

IV.B.2. Mécanisme de formation de UO_2

Des analyses micrographiques effectuées en cours de réaction montrent que la réduction a lieu depuis l'extérieur du grain et se développe vers l'intérieur du trioxyde d'uranium [MORR-1961]. D'après les mesures d'aire spécifique effectuées durant la réaction, la réduction du trioxyde en dioxyde d'uranium s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique avec ouverture de la porosité fermée qui devient alors accessible aux gaz.

D'après une autre étude, la réduction de UO_3 en UO_2 se déroulerait en deux étapes suivant une cinétique de « cœur rétrécissant », où le composé intermédiaire serait $\text{UO}_{2,6}$ [DELL-1962]. De plus, il a été observé que l'aire spécifique du composé augmentait de 0,1 m^2/g environ pour UO_3 à 1 ou 2 m^2/g pour UO_2 .

IV.B.3. Paramètres de réduction influençant la vitesse d'hydrofluoration

L'influence des différents paramètres de réduction du trioxyde en dioxyde d'uranium sur l'hydrofluoration a surtout été étudiée par R. M. Dell et V. J. Wheeler [DELL-1962]. Dans cette étude, l'oxyde UO_3 utilisé a été préparé par dénitrification thermique en pulvérisant une solution de nitrate d'uranyle de grande pureté en lit fluidisé. Cette technique permet d'obtenir des particules de grande taille et sphérique possédant une structure en « cœur d'oignon ». Ce type de structure est dû au fait que le nitrate d'uranyle pulvérisé se dépose sur les particules d' UO_3 déjà formées puis se décompose pour donner à son tour UO_3 [MORR-1961]. Ceci permet donc d'obtenir des particules sphériques. La forme cristalline de l' UO_3 ainsi obtenue est la phase $\gamma\text{-UO}_3$ [ENGM-1963] considérée comme la plus stable [WHEE-1964].

L'influence de plusieurs paramètres de la réduction sur la surface spécifique et la réactivité vis-à-vis de la réaction d'hydrofluoration a été étudiée.

➤ Température de réduction

La température à laquelle est effectuée la réduction a une influence sur la cinétique de cette réaction mais également sur le composé final [DELL-1962]. En effet, entre 520°C et 620°C, plus la température augmente, plus la réduction s'effectue rapidement (Figure 20). En revanche, dans le même temps, la surface spécifique de l'UO₂ obtenu diminue également. A 520°C, elle est de 1,8m²/g contre 1,2m²/g à 620°C.

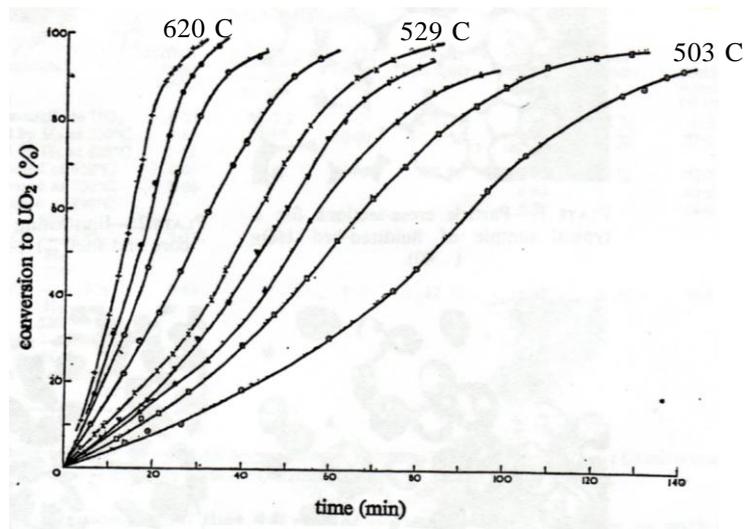


Figure 20: Cinétique de la réaction de réduction suivant la température [DELL-1962]

Des mesures de densité ont montré que les particules sont très poreuses après réduction (9% de porosité fermée et 29% de porosité ouverte). Des analyses microscopiques ont révélé que la structure en « cœur d'oignon » des particules d'UO₂ était beaucoup plus prononcée que dans l'UO₃. En effet, le cœur de la particule, mou et friable, est enveloppé par une couche dure et brillante.

Ces résultats semblent donc indiquer qu'il est nécessaire de trouver un compromis entre la vitesse de réduction et la surface spécifique de l'UO₂ obtenu.

➤ Influence du gaz réducteur

La réduction, communément effectuée sous dihydrogène dans l'industrie nucléaire, peut être réalisée sous monoxyde de carbone. Durant la réduction, le monoxyde de carbone va

s'oxyder en CO_2 et UO_3 se réduire en UO_2 suivant la réaction $\text{UO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{UO}_2 + \text{CO}_2$. Il est à noter que sous CO, l'intermédiaire $\text{UO}_{2.6}$ est également observé.

Les cinétiques de réduction de UO_3 en UO_2 sont identiques qu'elles soient réalisées sous dihydrogène ou sous CO mais à des températures plus basses dans le cas de la réduction par CO (Figure 21). Comme sous H_2 , plus la température augmente, plus la réduction est rapide [DELL-1962].

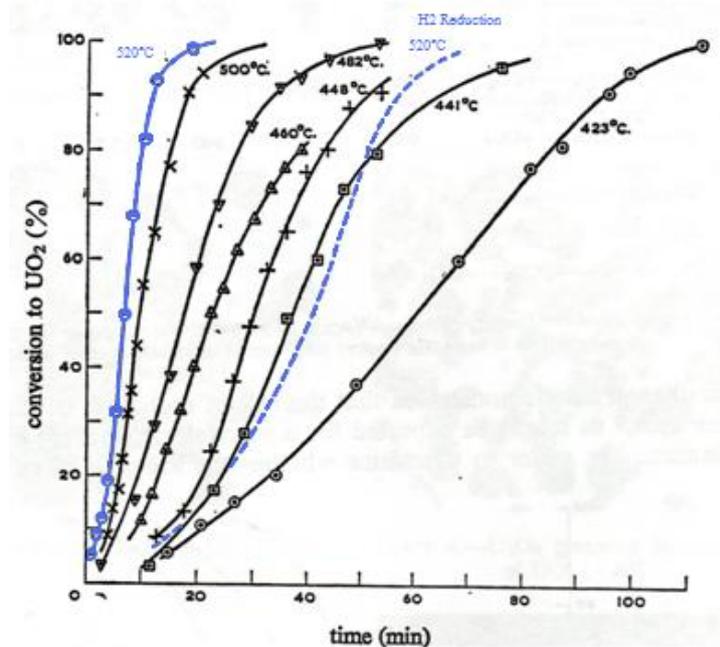


Figure 21 : Cinétique de la réduction sous CO en fonction de la température [DELL-1962]

L' UO_2 ainsi obtenu est plus réactif en hydrofluoration. Pour un composé réduit sous CO, 20 minutes suffisent pour convertir 75% de UO_2 en UF_4 alors que seulement 60% est converti en 60 minutes pour un composé réduit sous H_2 .

➤ Influence de l'intermédiaire réactionnel

Comme rappelé précédemment, la réduction de UO_3 en UO_2 sous hydrogène passe par l'intermédiaire $\text{UO}_{2.6}$. Cependant, il est possible de passer par l'intermédiaire U_3O_8 lorsque UO_3 est préalablement calciné sous azote à 600°C [DELL-1962]. La surface spécifique de

U_3O_8 est alors de $0,08 \text{ m}^2/\text{g}$. Après réduction de ce dernier sous hydrogène, la surface spécifique du dioxyde d'uranium obtenu est de $1,13 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui est proche de celle mesurée par réduction directe de UO_3 en UO_2 .

Les cinétiques de la réaction d'hydrofluoration ont été étudiées sur des composés formés à différentes températures de calcination et comparées aux résultats obtenus lors de la réduction directe sous hydrogène (Figure 22).

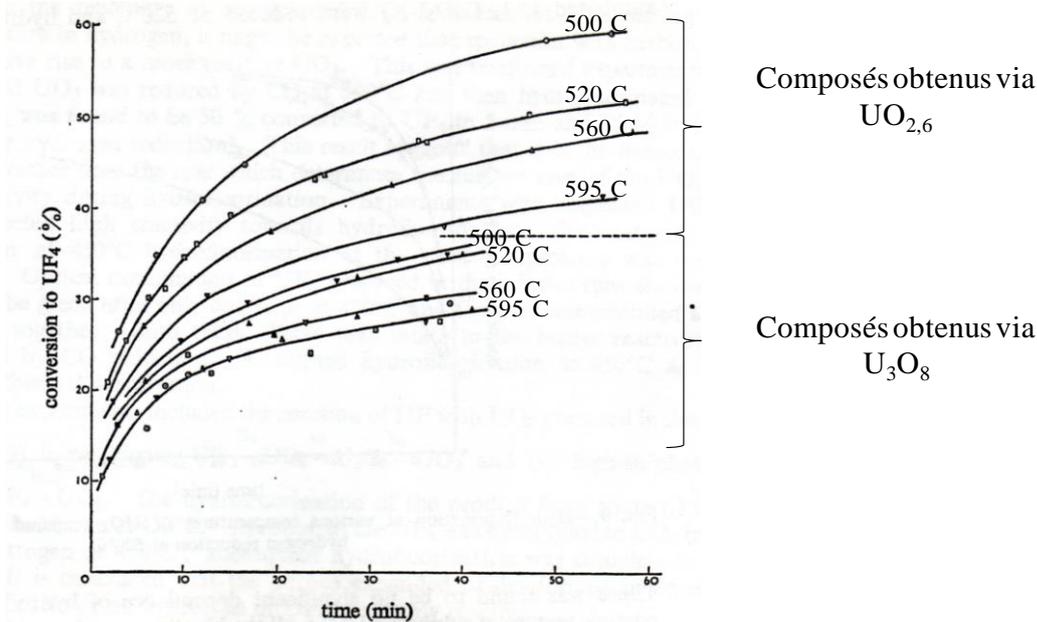


Figure 22 : Comparaison du comportement en hydrofluoration des composés issus de la réduction directe de UO_3 et via U_3O_8 [DELL-1962]

Il apparaît que le passage par U_3O_8 semble produire un composé moins réactif en hydrofluoration. Cette différence est attribuée à une faible porosité, voire à l'absence de porosité de U_3O_8 formé.

Une étude plus récente a en effet montré que la porosité semble être un élément clé concernant la réactivité en hydrofluoration [SBAF-2000]. Cette étude a été menée sur deux oxydes UO_2 notés D et T de porosité et surface spécifique différentes. Le premier possède une porosité élevée et une surface spécifique faible et inversement pour le second (Tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux testés en hydrofluoration [SBAF-2000]

	UO ₂ D		UF ₄ D		UO ₂ T		UF ₄ T	
	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.
Porosité totale	0,73	0,73	0,54	0,50	0,56	0,56	0,27	0,23
Aire spécifique (m ² g ⁻¹)	6,5	5,9	2,6	0,8	10,4	9,6	4,8	1,1

D'après les résultats obtenus en hydrofluoration, il s'avère que le composé le plus réactif est celui dont la porosité est la plus importante (Figure 23).

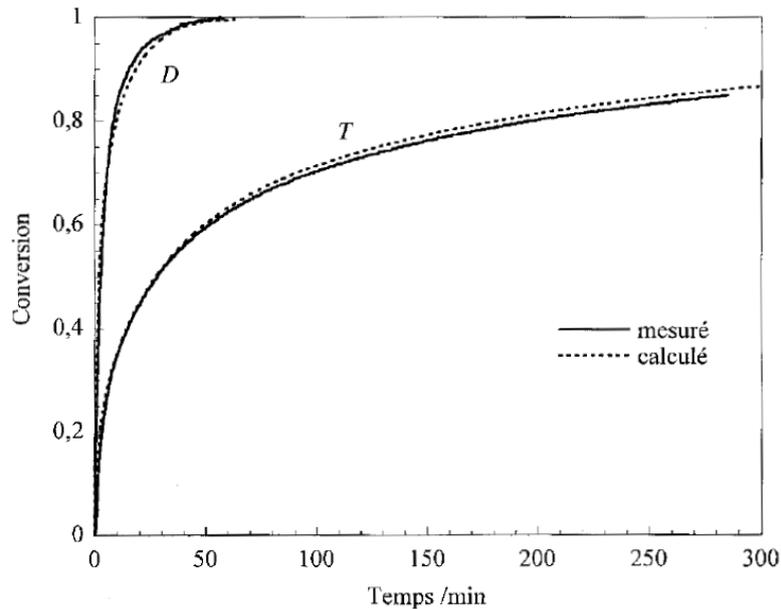


Figure 23 : Courbes obtenues en hydrofluoration pour les deux composés D et T [SBAF-2000]

Ces résultats sont attribués à une augmentation, durant la formation de UF₄, du volume du solide conduisant à la fermeture des pores à tel point que les plus petits finissent par se boucher. La réaction va alors continuer mais à vitesse moindre et la conversion totale sera plus longue à obtenir voire impossible. C'est pourquoi le composé présentant la plus grande porosité est converti plus rapidement malgré une surface spécifique plus faible.

Notons que U_3O_8 est également l'intermédiaire réactionnel apparaissant lors de la réduction de UO_3 en UO_2 sous carbone graphite [LAWR-1961] selon la réaction suivante [PONC-1999] :



Des études ont montré que la réduction de UO_3 et U_3O_8 ne se produit que par le carbone et que le seul gaz qui se forme durant la réaction est le dioxyde de carbone [MUKE-1993] contrairement à des études antérieures qui stipulent qu'il y aurait formation de CO qui participerait à la réduction de U_3O_8 en UO_2 [VLAS-1964]. Aucune étude n'a été réalisée concernant la réactivité de UO_2 obtenu par cette méthode.

➤ Réactivation par cycles oxydation-réduction

Il existe un moyen de réactiver U_3O_8 consistant à réduire U_3O_8 en UO_2 (sous H_2) qui sera ensuite réoxydé sous air en U_3O_8 . Cette opération, répétée plusieurs fois, génère des cycles oxydation-réduction [BARD-1961]. Or, il a été mis en évidence que le taux de UO_2 converti en UF_4 durant l'hydrofluorination augmentait en fonction du nombre de cycles (Figure 24).

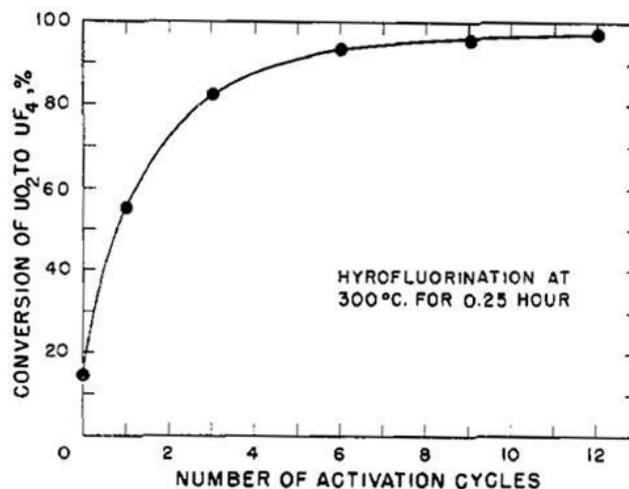


Figure 24 : Taux de conversion de UO_2 en UF_4 suivant le nombre de cycles [BARD-1961]

Selon les auteurs, la réactivation s'effectue durant l'étape d'oxydation où une forte augmentation de l'aire spécifique et de la porosité est observée. Deux phases intermédiaires sont formées durant l'oxydation de UO_2 en U_3O_8 : U_4O_9 et U_3O_7 [HOEK-1961b]. Il y a d'abord insertion d'oxygène dans la maille de UO_2 conduisant ainsi à la formation de U_4O_9 qui va garder une maille de type fluorine comportant des défauts [BELB-1961]. Une mise en ordre de ces défauts par réorganisation de la maille conduit alors à la formation de U_3O_7 [EACH-1997]. Durant le passage de U_3O_7 à U_3O_8 , la rupture des liaisons intercrystallines [BAEK-1994] induit la fragmentation des grains (Figure 25) [YANG-2007]. Il y aura donc multiplication du nombre de grains ce qui va induire une augmentation de l'aire spécifique [ROUS-2006].

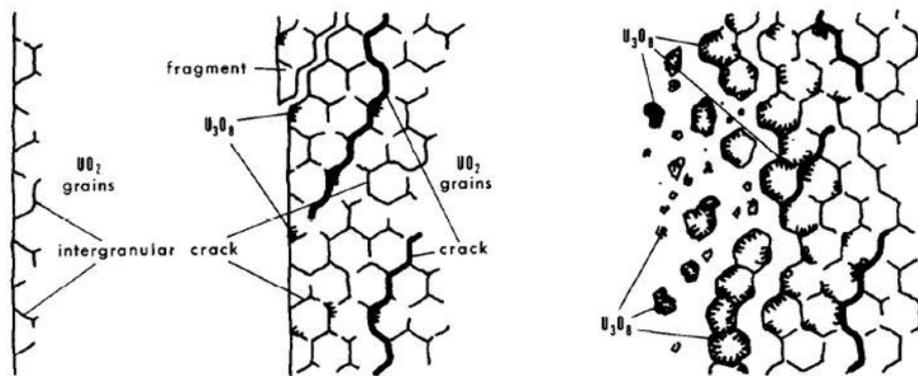


Figure 25 : Illustration du cassage des grains lors de l'oxydation de UO_2

La variation des conditions d'oxydation aura donc un impact sur la réactivité du composé final. Trois paramètres ont été étudiés : la température, la vitesse de chauffe et le temps de maintien à la température maximale (Figure 26).

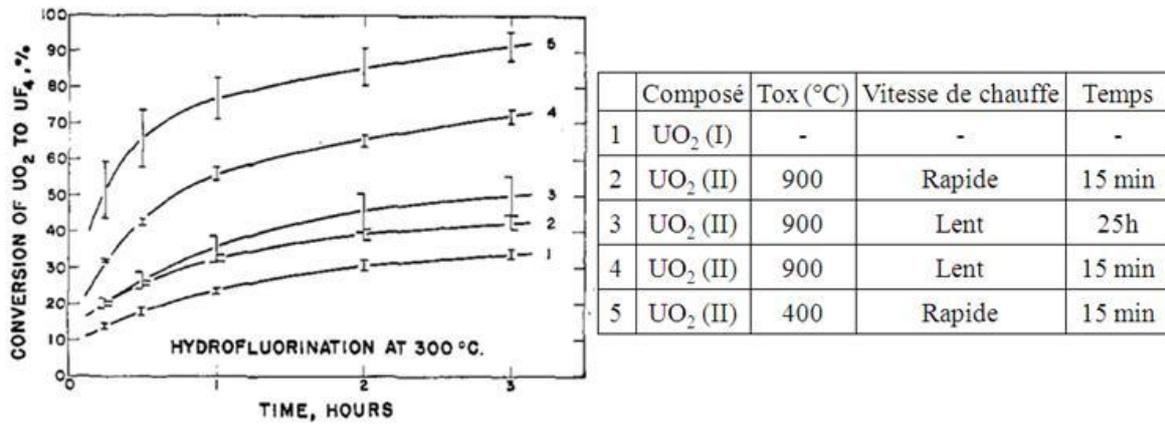


Figure 26 : Taux de conversion de UO₂ en UF₄ en fonction du temps selon différentes conditions d'oxydation [BARD-1961]

D'après cette étude, une vitesse de chauffe lente, un temps de maintien court et une température d'oxydation à 400°C conduisent aux composés les plus réactifs. Des essais à des températures inférieures ont été effectués (300°C) mais ils conduisent à la formation d'oxydes intermédiaires (UO_{2,07}, UO_{2,15}, UO_{2,30}) qui, une fois réduits, donnent un UO₂ non réactif. Ce manque de réactivité pourrait être expliqué par le fait qu'il n'y ait pas de changement de phase suffisant pour séparer les microcristaux dans les agrégats.

IV.C. Influence du précurseur de UO₂

Certains processus chimiques, thermiques ou mécaniques permettent de modifier la structure ou la microstructure des précurseurs de UO₂ de manière à augmenter ensuite sa réactivité en hydrofluoration. Il existe dans la littérature plusieurs procédés qui sont exposés dans le paragraphe suivant.

IV.C.1. Variété allotropique de UO₃

Comme vu précédemment, le trioxyde d'uranium peut se présenter sous différentes phases cristallographiques : α , β , γ , δ , ϵ , ζ , amorphe. L'obtention de ces différentes phases ainsi que leur propriétés (surface spécifique, densité, ...) sont fortement influencées par les paramètres de préparation notamment le précurseur, la méthode de précipitation et le traitement thermique.

Une première étude de la réactivité des phases α , β , γ et amorphe a été menée [CHAL-1989]. Ces quatre phases ont été obtenues à partir de différents précurseurs et à différentes températures puis leur surface spécifique a été mesurée (Tableau 2).

Tableau 2: Méthodes d'obtention de UO_3 [CHAL-1989]

Phase	Précurseur	Température de calcination	Surface spécifique
α - UO_3	$UO_4 \cdot 2H_2O$	500°C	8,49 m ² /g
β - UO_3	ADU	400°C	≈ 25 m ² /g
γ - UO_3	Nitrate d'uranyle	500°C	2,82 m ² /g
Amorphe	$UO_3 \cdot 2H_2O$	400°C	5,82 m ² /g

D'après cette étude, la variété cristallographique de UO_3 varie en fonction du précurseur et cela a un impact sur la surface spécifique.

Les différents composés ont été réduits en UO_2 sous hydrogène puis laissés à l'air pendant deux semaines. Les échantillons se réoxydant le plus facilement à l'air seraient les plus réactifs vis-à-vis de la réaction d'hydrofluoration. D'après le suivi du rapport U/O, la réactivité augmenterait suivant l'ordre $\gamma < \alpha < \text{amorphe} < \beta$. Ceci est en bonne adéquation avec les valeurs de surface spécifique: le composé possédant l'aire spécifique la plus importante serait le plus réactif en hydrofluoration et inversement pour celui dont la surface est la plus faible.

Cependant, l'étude la réactivité des différentes phases cristallographiques de UO_3 a été reprise quelques années plus tard et les résultats obtenus ne sont pas identiques [GIRG-1992]. Cette étude a été étendue à d'autres formes de UO_3 synthétisées par d'autres méthodes (Tableau 3).

Tableau 3: Méthodes de préparation des différentes variétés de UO_3 [GIRG-1992]

Phase	Précurseur	Température de calcination
α	$UO_4 \cdot 2H_2O$	500°C
β	ADU	500°C
γ	nitrate d'uranyle	350°C
ζ	nitrate d'uranyle + acide sulfamique	430°C
Amorphe	$UO_4 \cdot 2H_2O$	400°C

La réactivité de ces différents composés a été testée en fréonation. Dans ce cas, UO_3 ne subit pas de réduction préalable et réagit directement avec le Fréon-12 (CCl_2F_2) pour former UF_4 suivant la réaction :



Les résultats indiquent que les phases γ et δ ne sont pas réactives en hydrofluoration et que des différences existent entre les autres phases (Figure 27).

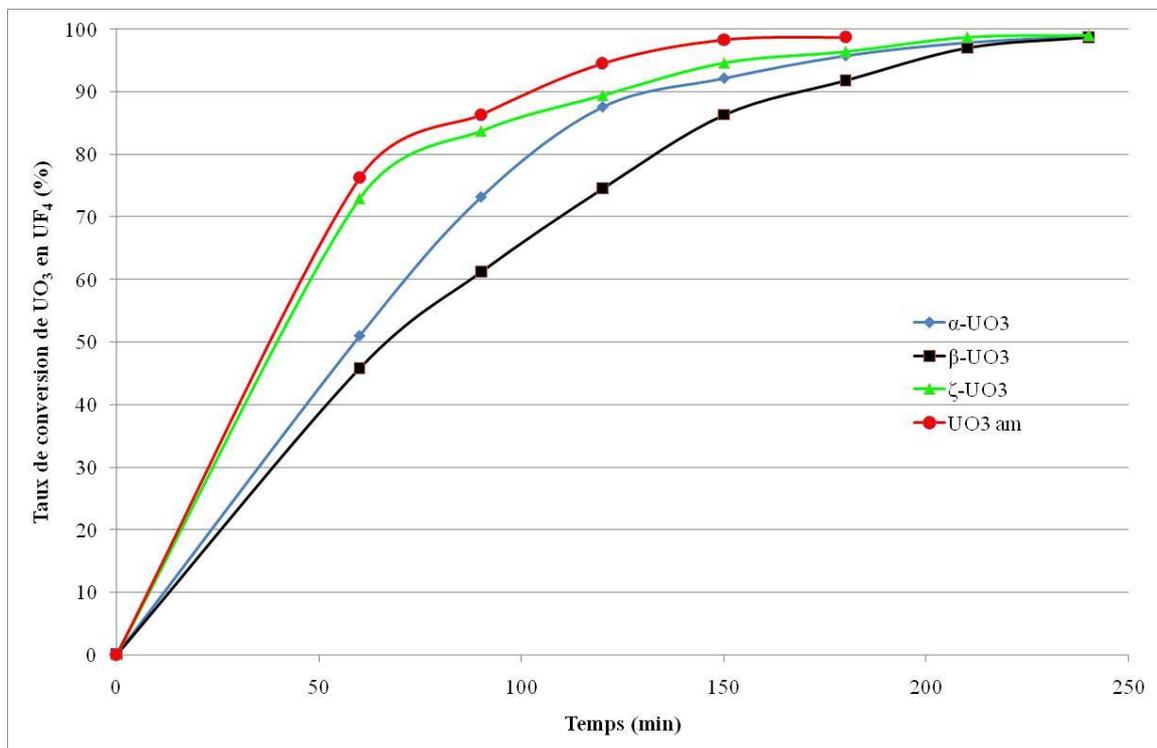


Figure 27: Avancement de la réaction de fréonation pour différentes phases de UO_3 [GIRG-1992]

Contrairement à ce qui était annoncé plus tôt, il apparaît que c'est la phase amorphe qui est la plus réactive pour former le tétrafluorure d'uranium et que la phase β - UO_3 est la moins réactive.

La phase amorphe étant issue de la décomposition du peroxyde d'uranyle, il semble intéressant par la suite d'explorer cette piste pour la réactivation des concentrés uranifères.

IV.C.2. Obtention de UO_3 réactif par dénitrification thermique

Il est possible d'obtenir un UO_3 de grande surface spécifique et présentant une bonne réactivité en hydrofluoration par dénitrification thermique du nitrate d'uranyle [BACH-1983a]. Celle-ci s'effectue selon la réaction suivante :



Dans ce procédé, la dénitrification thermique se déroule en deux étapes. La première consiste à chauffer la solution de nitrate d'uranyle à des températures comprise entre 160°C et 260°C jusqu'à obtention d'une phase solide contenant 55% d'uranium en poids. Il est préférable d'effectuer cette première étape à pression réduite (entre 5 et 200 millibars) afin d'éliminer l'eau plus rapidement et de diminuer la température de chauffage allant de 180°C à 240°C contre 220-260°C à pression atmosphérique. Cette étape peut être réalisée dans différents types de réacteurs tels que évaporateur ou écailleuse.

La seconde étape consiste à chauffer suffisamment le solide à 600°C avec une montée en température de 1000°C/h. Un palier de six heures est ensuite appliqué. Cette étape peut, quant à elle, être effectuée dans un four rotatif, à lit fluidisé, à lit coulant ou vertical à plateaux.

Il est à noter que durant tout le procédé les effluents gazeux sont évacués au fur et à mesure de leur formation puis traités par des procédés connus comme la réduction catalytique des oxydes d'azote en azote et vapeur d'eau.

Le trioxyde d'uranium ainsi formé présente une surface spécifique pouvant atteindre des valeurs comprises entre 10 et 15 m^2/g ($1m^2/g$ pour UO_3 obtenu selon les méthodes précédentes). Des mesures de porosité montre que la taille des pores est d'au plus 7,5 microns et que le volume poreux est compris entre 0,15 et 1 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Il est à noter que le volume poreux de UO_3 obtenu suivant les méthodes précédentes était souvent inférieur à 0,05 $cm^3 \cdot g^{-1}$ [BACH-1983b].

Enfin, l' UO_2 obtenu par réduction sous hydrogène de l' UO_3 ainsi formé est très réactif en hydrofluoration.

IV.C.3. Ajout d'additifs

Une augmentation de la réactivité peut également être obtenue en ajoutant une espèce supplémentaire avant la réduction. Cette espèce peut simplement s'ajouter au mélange contenant l'uranium ou créer une nouvelle phase avec celui-ci pour former un nouvel intermédiaire plus réactif.

➤ Incorporation de sulfates

L'une des méthodes permettant d'augmenter la réactivité du dioxyde d'uranium est l'incorporation de sulfates dans UO_3 [HANS-1969]. Pour cela, les sulfates sont ajoutés à la solution de nitrate d'uranyle avant dénitration de celle-ci pour former UO_3 . Cependant, seule une faible quantité de sulfates doit être ajoutée sous peine de poser des problèmes de corrosion lors de la réduction notamment à cause de la formation de H_2S .

D'après les résultats de Dell et Wheeler [DELL-1962], le dioxyde d'uranium est plus réactif en hydrofluoration lorsque le précurseur UO_3 contient des sulfates. Dans le cas où UO_3 contient 0,1% de sulfates, la réaction d'hydrofluoration est complète en 50 minutes environ alors que seul 60% du composé est converti en UF_4 dans le même temps en leur absence. De plus, il a été remarqué que plus le composé contient de sulfates, plus il est réactif en hydrofluoration. Ceci résulterait d'une porosité de l' UO_3 contenant des sulfates plus importante.

➤ Traitement au nitrate d'uranyle

Il est possible d'augmenter la réactivité du dioxyde d'uranium par ajout d'une solution de nitrate d'uranyle au trioxyde d'uranium à partir duquel le dioxyde est obtenu [HANS-1969]. Cette solution ne doit pas être trop concentrée sous peine de recristalliser le nitrate d'uranyle qui ne pénétrera pas dans UO_3 . Elle ne doit pas non plus être trop diluée sous peine d'introduire trop d'eau par rapport à l'uranium, ce qui entraîne ensuite une diminution de la réactivité du produit final. La concentration idéale de la solution serait donc comprise entre 500g et 600g d'uranium par litre.

Afin d'obtenir un produit réactif, la quantité de solution à ajouter à UO_3 doit permettre d'obtenir un composé contenant environ 3 à 6% en poids de nitrate et d'eau. A moins de 3%,

le produit n'est pas assez réactif. A des valeurs supérieures à 6%, la difficulté de manutention du produit augmente, celui-ci formant des tourteaux. La température du milieu, après agitation, doit être comprise entre l'ambiante et 100°C et celui-ci doit être parfaitement agité.

La réactivité du produit a été évaluée par des mesures de porosité sur le produit avant et après réactivation (Tableau 4).

Tableau 4: Effet de l'addition de nitrate d'uranyle et d'eau à UO₃

Porosité critique (m ² /g à 350 kg/cm ²)	Porosité critique (m ² /g à 770 kg/cm ²)	Porosité critique après 5 min à 500°C (m ² /g)	
		à 350 kg/cm ²	à 770 kg/cm ²
1,21 (1)	2,04	1,13	1,93
1,75 (2)	2,46	2,69	3,21
(1) Broyé à 60% passant au tamis à ouvertures de 44 microns. (2) 5% de H ₂ O – NO ₃ provenant de 550 g/L de solution de nitrate d'uranyle.			

Il s'avère que l'addition de nitrate d'uranyle avant la réduction permet d'augmenter la porosité et par la même, la réactivité du produit.

➤ **Voie oxalate**

De bons résultats en hydrofluoration ont été obtenus lorsque le précurseur de UO₂ est un oxalate d'uranyle [EYKE-1985]. L'oxalate d'uranyle de formule UO₂C₂O₄.nH₂O est obtenu par addition d'une solution d'acide oxalique à une solution de nitrate d'uranyle. Le mélange est ensuite évaporé. Le solide obtenu après séchage est calciné à 450°C afin d'obtenir UO₃ sous forme de poudre très fine.

La réduction et l'hydrofluoration sont réalisées à 600°C par un mélange argon/hydrogène/acide fluorhydrique. D'après les résultats obtenus, la totalité de l'uranium est sous forme UF₄ après 35 min.

➤ **Réactivation mécanique**

La réactivation mécanique est un procédé classique couramment utilisé en hydrométallurgie [BALA-2003]. Le minerai est broyé très finement afin d'augmenter le taux de dissolution du métal. L'action de l'activation mécanique peut être divisée en deux types d'influence :

- Influence primaire qui va induire un accroissement de l'énergie de surface du solide et de la surface spécifique ainsi qu'une décroissance de l'énergie de cohésion

- Influence secondaire qui peut provoquer une agrégation ou une recristallisation du composé

La modification de la morphologie des grains et l'augmentation de la surface spécifique qui en découle augmentent la surface d'absorption du gaz. Dans le même temps, la diminution de l'énergie de surface rend son adhésion plus facile.

Plusieurs types de broyeurs sont susceptibles d'être utilisés afin de réactiver les concentrés miniers (Figure 28).

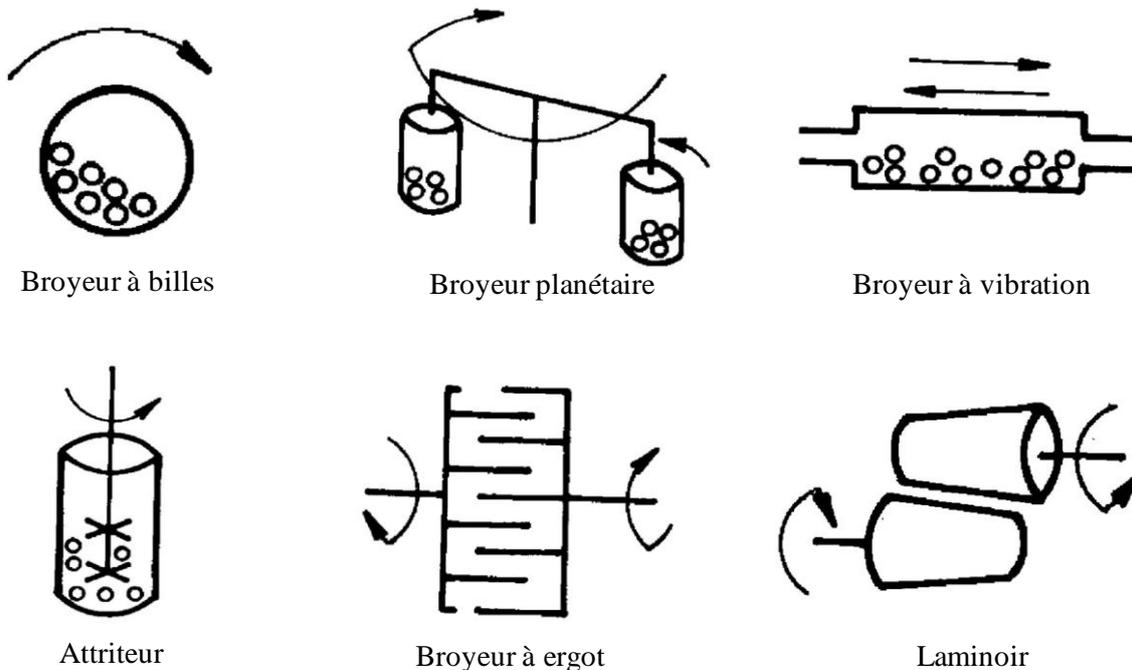


Figure 28: Différents types de broyeurs

Ce type de traitement a été appliqué expérimentalement sur l'olivine ($\text{Mg}_{1.860}\text{Fe}_{0.134}\text{Ni}_{0.006}\text{SiO}_4$) [KLEI-2006]. Ceci a permis, dans ce cas, de multiplier la surface spécifique par 1,8 et la réactivité par 9.

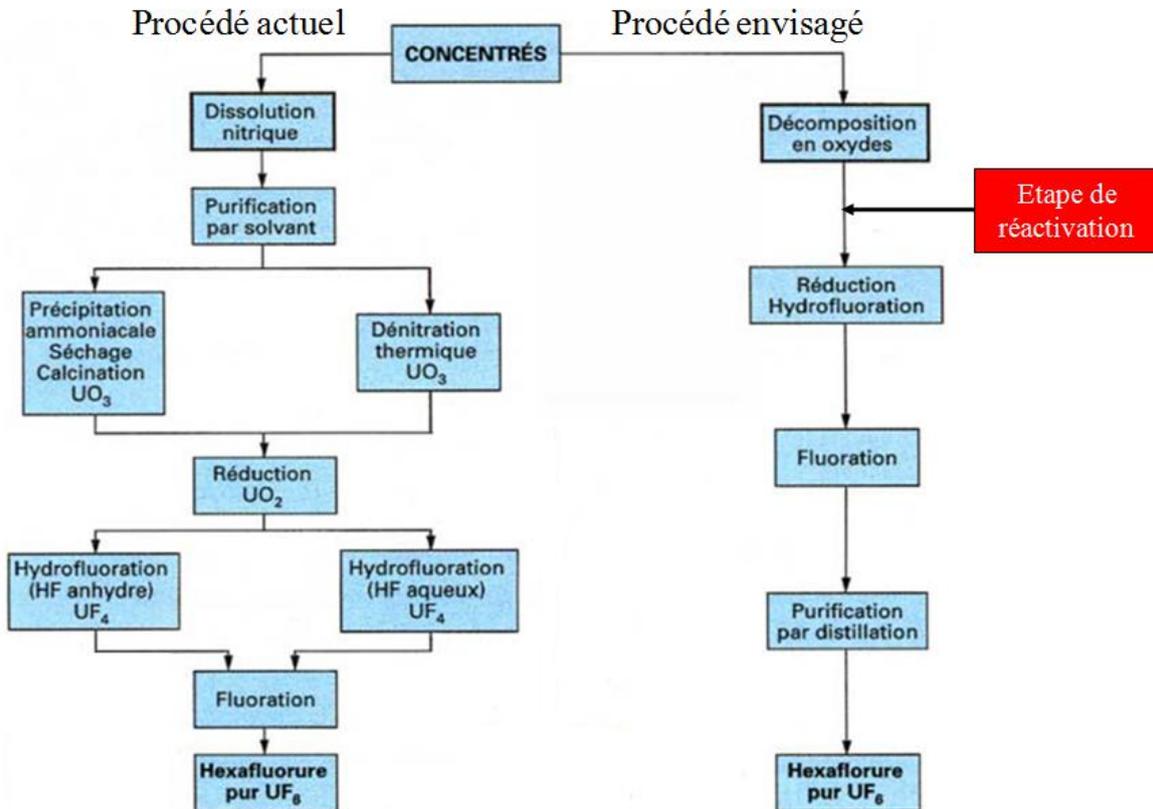
V. Conclusion de l'étude bibliographique

La description du cycle du combustible et en particulier de la partie amont, montre qu'il est nécessaire d'y apporter des modifications notamment en diminuant le nombre d'étapes et la quantité de produits chimiques utilisés. C'est dans cette optique que s'inscrit la nécessité de privilégier la voie sèche pour convertir les concentrés miniers en UF_4 . Cependant, ce procédé nécessite d'y inclure une étape de réactivation des concentrés uranifères.

La littérature montre qu'il existe de multiples procédés permettant d'augmenter plus ou moins la surface spécifique et surtout la réactivité des oxydes d'uranium en hydrofluoration. Cependant, il est à noter que la plupart de ces références sont anciennes et il sera nécessaire de tester ces méthodes en variant certains paramètres afin de les adapter aux conditions industrielles. Certaines méthodes, et notamment celles faisant intervenir des traitements thermiques, ne seront pas explorées du fait de la quantité importante d'énergie qu'elles nécessitent. Les méthodes « chimiques » seront abordées mais leur validation dépendra, en plus de l'augmentation de réactivité induite, des effluents produits et de la teneur des fuites en uranium.

De plus, la variété des composés susceptibles d'être formés durant la réactivation implique qu'il sera nécessaire de bien caractériser les produits issus de la réactivation au niveau structural et microstructural.

FICHE RECAPITULATIVE



Composés susceptibles d'être rencontrés pendant la réactivation :

- Oxydes (UO_2 , UO_3 , U_3O_8)
- Hydrates ($UO_3 \cdot nH_2O$)
- Peroxydes ($UO_4 \cdot 4H_2O$)

Méthodes de réactivation de la littérature :

- Cycles oxydation-réduction
- Passage par certaines formes de UO_3
- Dénitration thermique en lit fluidisé
- Incorporation de sulfates
- Passage par un oxalate
- Traitement au nitrate d'uranyle
- Réactivation mécanique

CHAPITRE II

Caractérisation des concentrés miniers et choix d'une méthode de réactivation

Avant d'entreprendre les essais de réactivation, les concentrés uranifères susceptibles d'être utilisés ont été caractérisés. Ce premier travail a eu pour double objectif de déterminer l'impact de la réactivation sur les caractéristiques structurales et microstructurales des composés et d'expliquer d'éventuelles différences au niveau de la réactivation en fonction de la nature des concentrés miniers. Cette étude a également été réalisée afin de définir les paramètres qui induisent une réactivité plus ou moins importante en hydrofluoration. L'identification des concentrés uranifères selon leur origine est présentée en première partie.

La deuxième partie présente les essais préliminaires réalisés dans le but d'augmenter la réactivité des concentrés en hydrofluoration. Certaines méthodes présentes dans la littérature mais également des procédés innovants ont été testés. Ceci a conduit à un procédé satisfaisant dont l'étude plus détaillée sera décrite dans le chapitre suivant.

I. Caractérisation des concentrés uranifères

Les concentrés uranifères, matière première nécessaire à l'élaboration du combustible nucléaire, proviennent de différentes mines à travers le monde comme la mine Mac Lean au Canada ou Ranger en Australie (Figure 29). Ce sont plus de 40 000 tonnes d'uranium qui sont extraites chaque année de ces mines dont 25% au Canada, 19% en Australie, 13% au Kazakhstan et 8% au Niger.



Figure 29: Provenance des différents concentrés uranifères utilisés

Avant l'exportation de l'uranium vers les usines où sera réalisée l'hydrofluoration, l'uranium se trouve sous forme d'oxyde. C'est sous cette forme que l'uranium est le plus stable et présente peu de chance de se transformer (hydratation, oxydation, etc...), ce qui en fait un composé idéal pour le transport et le stockage. De plus, la densité plus élevée des oxydes et le peu de matières autres que l'uranium qu'ils contiennent, permettent de réduire les coûts de transport.

Après calcination du yellow-cake (Chapitre I), il est possible d'obtenir plusieurs types d'oxydes d'uranium suivant la température et les conditions de calcination. De plus, un même oxyde peut présenter plusieurs différences au niveau de la morphologie suivant le précurseur et le traitement qu'il a subi. A ce jour la méthode de préparation des concentrés uranifères au niveau des mines d'uranium n'est pas uniformisée. Le procédé de préparation dépend du type de minerai, de la méthode d'extraction, de la méthode de purification et de la température de calcination.

De ce fait, différents concentrés uranifères sont susceptibles d'être reçus par Comurhex, et donc d'être réactivés en vue de leur hydrofluoration. La première étape consiste donc à connaître ces différents concentrés tant au niveau de la composition qu'au niveau

microstructural (aire spécifique, densité, porosité, etc...). Une bonne caractérisation de ces concentrés permettra, par la suite, de comprendre les mécanismes entrant en jeu dans le procédé de réactivation.

I.A. Etude de la composition par DRX

Après extraction et traitement chimique, les concentrés uranifères sont calcinés à haute température. Ceci permet, dans la plupart des cas, d'obtenir l'oxyde U_3O_8 . Afin de s'en assurer, les concentrés uranifères en provenance de différentes mines ont été analysés par DRX (Annexe 2). Les résultats obtenus pour chaque concentré ainsi que pour un composé issu de l'usine Malvesy et qui s'est révélé réactif en hydrofluoration (identifié comme étant de l' UO_3) sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Phases identifiées par DRX dans les différents concentrés miniers

Concentré Uranifère	Composition réelle	
	Phase(s) Majoritaire(s)	Phase(s) Minoritaire(s)
MAR 12865	$\alpha-U_3O_8$	$\alpha-(UO_2SO_4)_2(H_2O)_7$
MAC LEAN		-
RANGER		$UO_3 \cdot 0,8H_2O$
OLD 2413		$UO_3 \cdot 2H_2O + UO_3 \cdot 0,8H_2O$
ROSSING		$UO_3 \cdot 0,8H_2O + UO_3 \cdot 2H_2O$
NUFCOR	$\alpha-U_3O_8 + UO_3 \cdot 0,8H_2O$	-
NAVOÏ	$\alpha-U_3O_8 + UO_2$	$UO_3 \cdot 2H_2O$
ZHELTY	UO_2	$UO_3 \cdot 2H_2O$
Malvesy	$UO_3 \cdot H_2O + UO_3 \cdot 0,8H_2O$	$\varphi?$

La plupart des concentrés uranifères se composent majoritairement de $\alpha-U_3O_8$ (pdf 47-1493). Cette phase étant la plus stable [THEI-2000], elle s'avère bien adaptée pour le transport et le stockage de l'uranium. Il n'est donc pas étonnant de la retrouver dans la plupart des concentrés miniers.

Cependant, seul le concentré Mac Lean n'est composé que de la phase α - U_3O_8 . Les concentrés RANGER, OLD 2413 et ROSSING contiennent de faibles quantités de UO_3 à différents degrés d'hydratation (0,8 et 2 molécules d'eau). Le concentré NUF COR contient également $UO_3 \cdot 0,8H_2O$ mais en proportion quasi similaire à α - U_3O_8 . La présence de $UO_3 \cdot nH_2O$ est probablement due à la présence initiale de UO_3 dans le composé qui s'est hydraté. Cette présence initiale est induite par une température de calcination trop faible pour transformer la totalité du concentré en U_3O_8 .

Le concentré MAR 12865 contient, quant à lui, de faibles quantités de sulfate d'uranyle : α - $(UO_2SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (pdf 70-1335) [ZALK-1978]. Cette phase cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres : $a = 11,227(6)\text{\AA}$, $b = 6,790(3)\text{\AA}$, $c = 21,186(10)\text{\AA}$, sa structure a été résolue dans le groupe d'espace $P2_1ca$. L'atome d'uranium est entouré de sept atomes d'oxygène dont deux appartiennent à l'ion uranyle UO_2^{2+} , deux à des molécules d'eau et trois aux groupements sulfates SO_4^{2-} . L'uranium est donc au centre d'un arrangement bipyramidal à base pentagonale. Ces polyèdres sont liés entre eux via les groupements sulfates pour créer un enchaînement qui se développe parallèlement à la direction $[010]$ (Figure 30) conduisant à une structure bidimensionnelle.

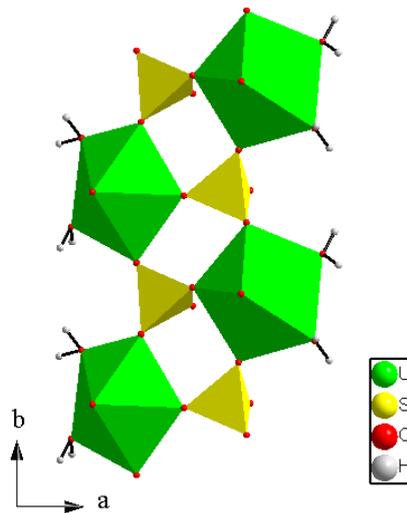


Figure 30: Projection suivant $[001]$ de α - $(UO_2SO_4)_2 \cdot 7H_2O$

Le concentré NAVOÏ est composé, en plus de α - U_3O_8 , de dioxyde d'uranium UO_2 . Cette phase constitue l'essentiel du concentré Zhelty. Il est à noter que ces deux concentrés contiennent également des traces de $UO_3 \cdot 2H_2O$ (pdf 43-0364).

Enfin, le produit provenant de Malvesy, considéré comme une référence du fait de sa réactivité en hydrofluoration, est constitué de différents hydrates d' UO_3 . Ce produit, initialement sous forme UO_3 anhydre, s'est probablement réhydraté au contact de l'air ambiant.

I.B. Mesure de surface spécifique par B.E.T.

Les surfaces spécifiques des différents concentrés uranifères ont été mesurées par la méthode B.E.T. (Annexe 2). Même si ce n'est pas le seul paramètre intervenant dans la réactivité des concentrés uranifères, il s'avère que celle-ci joue un rôle important. En effet, une aire spécifique élevée permet d'avoir une surface de contact solide-gaz plus importante et donc une vitesse de réaction plus élevée. Les mesures ont été réalisées sur chaque concentré uranifère (Figure 31) afin de vérifier l'impact éventuel de ce paramètre sur la réactivation.

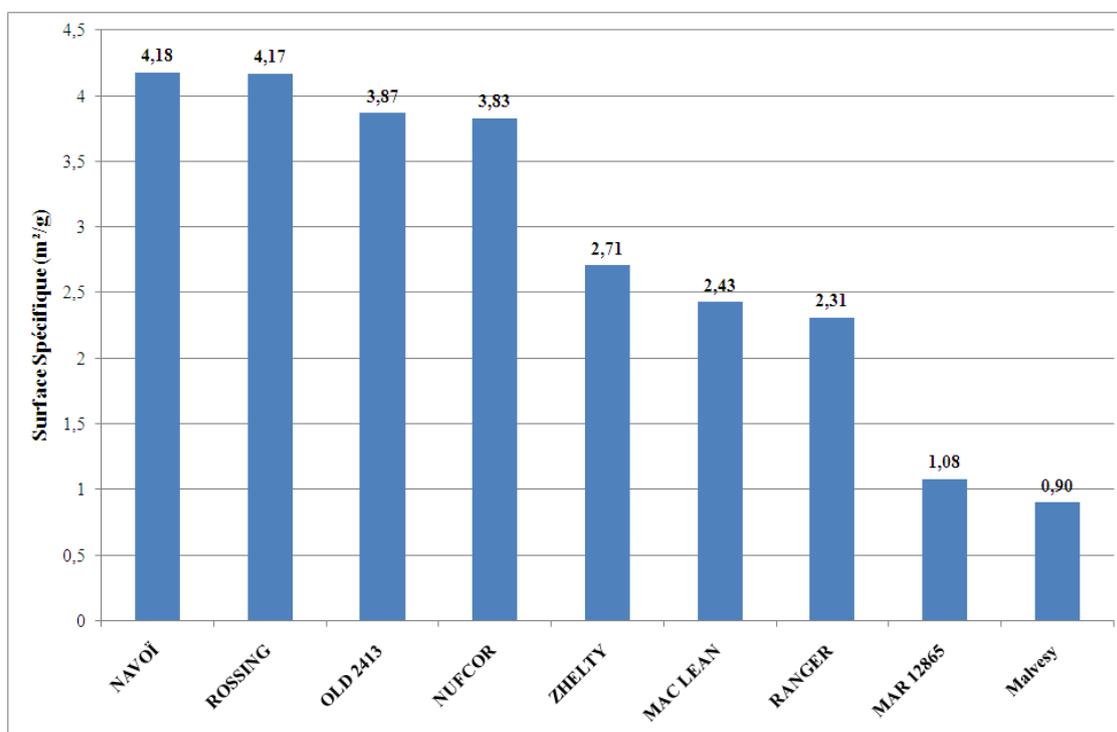


Figure 31: Surfaces spécifiques mesurées pour les différents concentrés uranifères

L'aire spécifique des différents concentrés uranifères est, dans tous les cas, inférieure à 10 m²/g. La surface spécifique la plus faible est obtenue pour UO₃ Malvesy mais la mesure n'est probablement pas représentative de la valeur réelle. En effet, ce composé est connu pour avoir une bonne réactivité en hydrofluoration, il est donc peu probable que son aire spécifique soit aussi faible. La faible valeur d'aire spécifique est vraisemblablement induite par l'hydratation du composé [LAND-1964].

Les concentrés majoritairement composés d'oxyde d'uranium (U₃O₈ ou UO₂), possèdent des aires spécifiques comprises entre 2 et 4 m²/g environ. Ces aires spécifiques s'avèrent être assez faibles et sont probablement induites par le traitement thermique à haute température subi par les concentrés. En effet, il a été montré, dans le cas où le précurseur de U₃O₈ était l'ADU, qu'une augmentation de la température de formation de U₃O₈ conduisait à une surface spécifique plus faible [BIRK-1972]. Cette diminution est surtout la conséquence du phénomène de frittage.

I.C. Etude de la réactivité en hydrofluoration

Les différents concentrés uranifères ont été testés en hydrofluoration afin de vérifier leur réactivité vis-à-vis de la conversion en UF₄ (Annexe 3).

La première étape consiste à réduire les composés en UO₂ sous flux de H₂ avec une montée en température de 40°C/min jusqu'à 600°C. Lorsque la réduction est complète, la température est abaissée à 350°C puis le produit est placé sous flux de HF gazeux. L'hydrofluoration, dont le suivi repose sur la différence de masse entre UO₂ et UF₄, est considérée comme terminée lorsqu'un palier est atteint sur la courbe ATG. Le traitement des données permet ensuite de tracer le taux d'avancement de la réaction d'hydrofluoration en fonction du temps. Il est à noter que deux paramètres sont suivis via ces courbes : le taux de conversion total (qui doit être le plus proche de 100%) et la vitesse de conversion. Cette vitesse de conversion est surtout étudiée sur la première partie de la courbe, c'est-à-dire là où la pente est la plus importante.

Les courbes d'avancement obtenues pour chaque concentré sont représentées Figure 32.

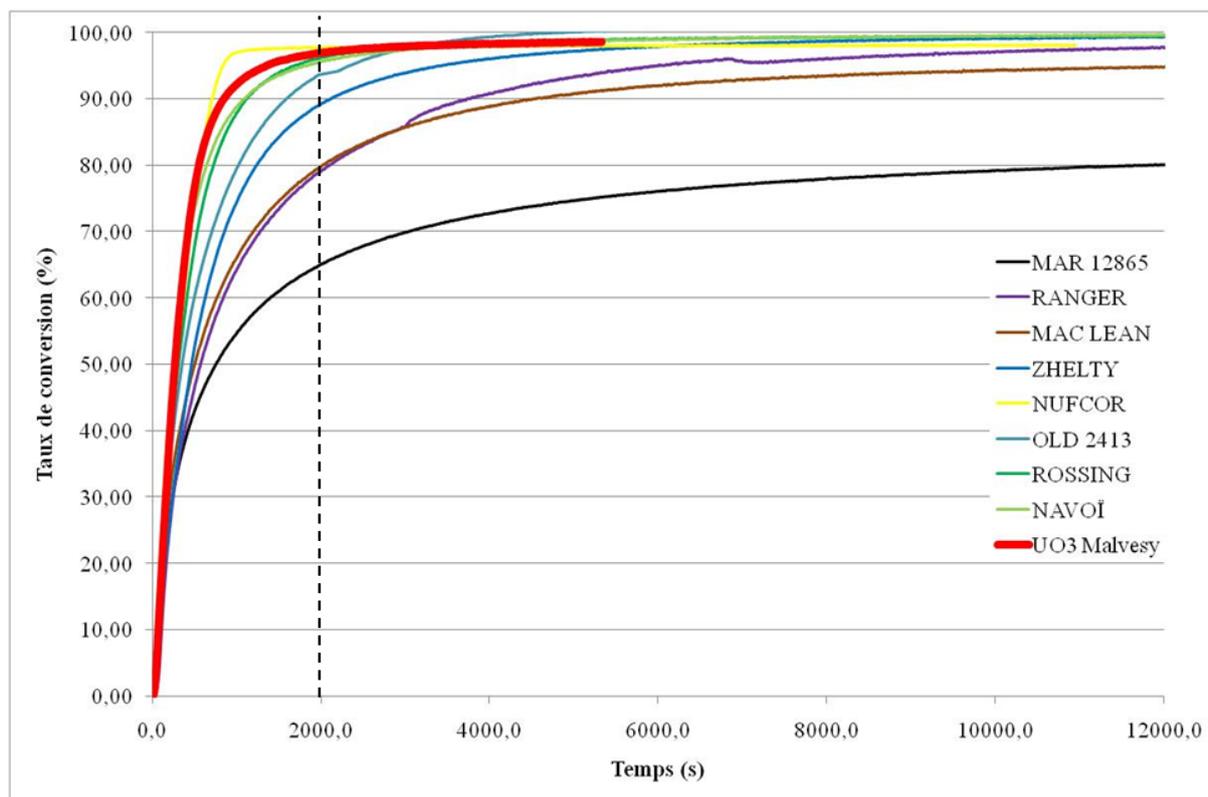


Figure 32: Courbes d'avancement de la réaction d'hydrofluoration pour les différents concentrés miniers

L'UO₃ Malvesy est très réactif en hydrofluoration (98% de conversion en 50 minutes environ) et sert habituellement de référence en matière de réactivité. Le taux et la vitesse de conversion ayant été mesurés sur un composé non réhydraté, ce résultat confirme l'impact de l'hydratation sur la surface spécifique de UO₃. Il est donc fort probable que l'hydratation conduise également à une diminution de la réactivité en hydrofluoration [DELL-1963].

Pour les autres concentrés miniers, la vitesse ainsi que le taux de conversion sont globalement inférieurs à ceux de UO₃ Malvesy. Le concentré MAR 12865 est le plus réfractaire à l'hydrofluoration. Un taux de conversion maximal de seulement 80% est obtenu après 3H20 (12000sec) alors que ce même taux est obtenu après une dizaine de minutes pour l'UO₃ Malvesy. Les autres concentrés miniers, plus réactifs que MAR 12865, ne sont cependant pas convertis assez rapidement pour que cela soit acceptable au niveau industriel.

Pour ces concentrés uranifères, le comportement en hydrofluoration est globalement proportionnel à la surface spécifique. En effet, la vitesse de conversion de UO₂ en UF₄ augmente presque linéairement en fonction de la surface spécifique du concentré de départ (Figure 33).

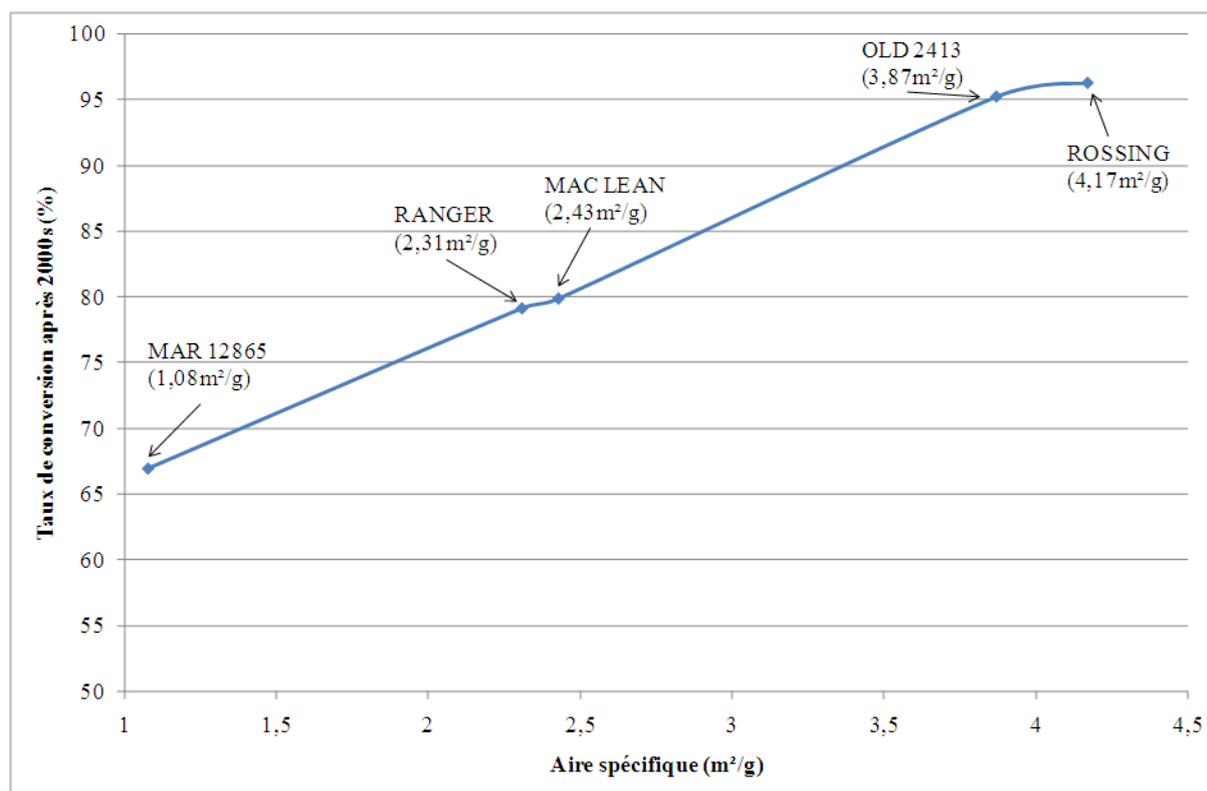


Figure 33: Taux de conversion après 2000s en fonction de l'aire spécifique des concentrés uranifères

Ces résultats montrent donc l'importance de ce paramètre sur la cinétique d'hydrofluoration. Cependant, la vitesse et le taux de conversion du concentré NUF COR s'avèrent plus élevés que pour UO_3 Malvesy malgré une surface spécifique quasi-identique aux autres concentrés uranifères. Ceci indique donc que, même si la surface spécifique est un paramètre très important dans la réaction d'hydrofluoration, ce n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. D'autres facteurs doivent donc être étudiés comme la porosité ou la morphologie du composé.

I.D. Etude de la morphologie par MEB

Afin de comprendre l'impact de la réactivation sur la morphologie des oxydes d'uranium, il est important de bien connaître celle des concentrés uranifères. En effet, il est possible que la morphologie du composé puisse avoir un impact sur la réaction d'hydrofluoration et que le processus de réactivation modifie la morphologie. De plus, ceci

peut permettre de fournir des indices sur les différences de surface spécifique entre les concentrés.

Le concentré MAR 12865, qui possède la surface spécifique et la réactivité la plus faible, est constitué d'un ensemble hétérogène d'agrégats dont la taille varie entre 10 μm et 150 μm (Figure 34a). Ces agrégats sont constitués de petites cristallites sphériques dont la taille est comprise entre 0,1 et 0,4 μm (Figure 34b).

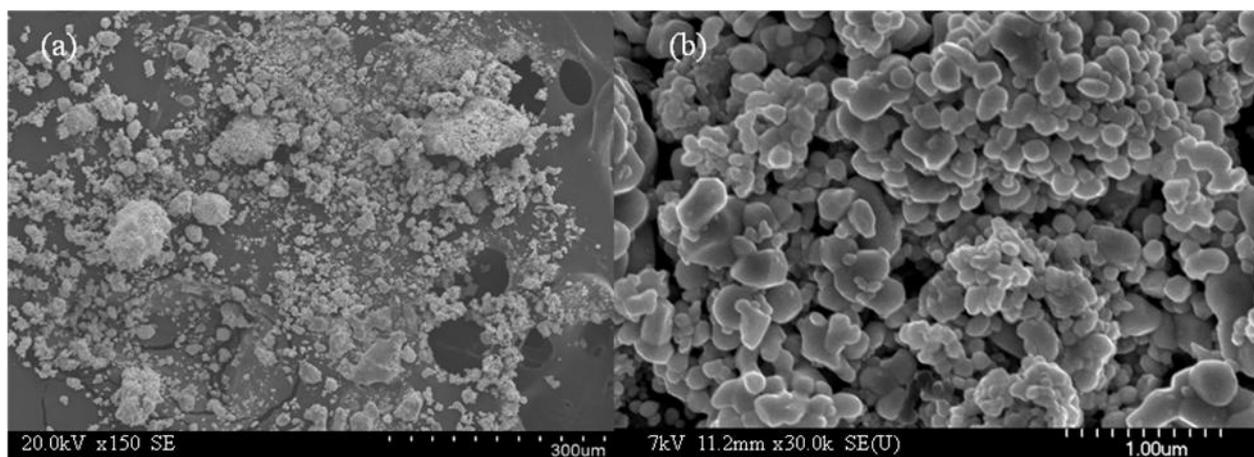


Figure 34: Images en électrons secondaires de MAR 12865 aux grossissements (a) x150 et (b) x30000

Une analyse par Spectroscopie en Dispersion d'Énergie (EDS) a été effectuée dans le but de vérifier la présence de soufre dans le composé. Aucune trace de soufre n'a été détectée en surface des agrégats, quelle que soit leur taille (Figure 35).

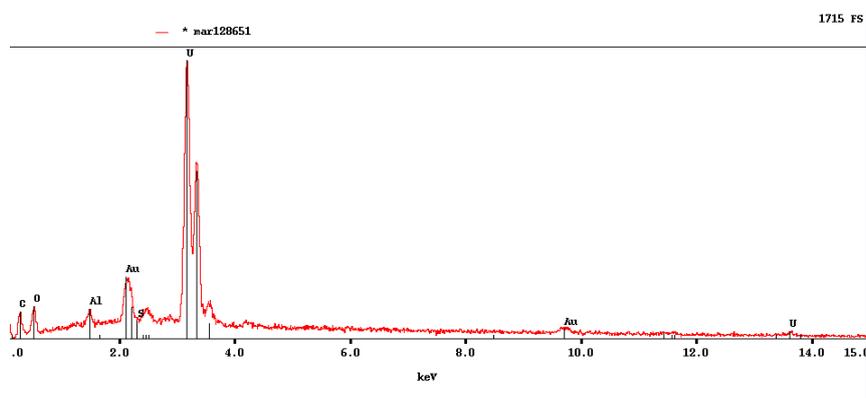


Figure 35: Analyse EDS effectuée sur le concentré MAR 12865

Le résultat de cette analyse n'étant pas en accord avec l'analyse par DRX, une réflexion sur la préparation de l'échantillon avant chaque analyse a permis de formuler une hypothèse concernant la localisation du soufre dans le composé. En effet, lors de la préparation de l'échantillon pour le passage en DRX, celui-ci est préalablement broyé ce qui n'est pas le cas pour l'analyse par MEB. Le soufre, sous forme de sulfate d'uranyle, serait donc présent au cœur des agrégats de U_3O_8 (Figure 36). L'analyse EDS étant une analyse de surface, celle-ci ne permet pas d'observer le sulfate d'uranyle. Cette hypothèse a été confirmée par le broyage de quelques agrégats de grande taille qui a permis de révéler des traces de poudre jaune au cœur des grains de U_3O_8 de couleur noire.

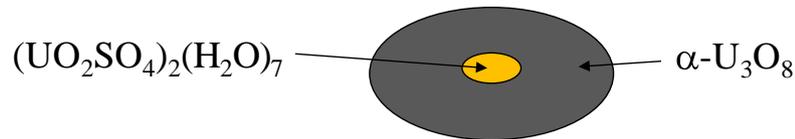


Figure 36: Localisation du sulfate d'uranyle dans MAR 12865

La présence du sulfate d'uranyle au cœur des grains permet de déterminer le précurseur de cet U_3O_8 qui est donc le sulfate d'uranyle. Ceci permet également d'apporter des informations quand à la formation de cet U_3O_8 . En effet, la présence du sulfate au cœur des grains indique que la calcination de ce dernier n'a pas été réalisée à une température assez élevée ou que le temps de présence du concentré à cette température a été trop faible. Une fois le cœur du grain protégé par une couche d'oxyde, la transformation du sulfate en oxyde au cœur des grains ne peut plus avoir lieu.

Les autres concentrés sont également constitués d'agglomérats de taille plus ou moins importante. Il n'apparaît aucune corrélation entre le nombre ou la taille des agglomérats et la surface spécifique ou la réactivité en hydrofluoration.

Ces agglomérats sont, comme dans le cas de MAR 12865, constitués de cristallites sphériques. La taille de ces cristallites est très variable suivant le concentré. En effet, dans le cas du composé Malvesy ou du concentré NUFCOR, elles peuvent mesurer moins de 0,05 μm . Contrairement à la taille des agglomérats, le lien entre taille des cristallites et réactivité

Chapitre II : Caractérisation des concentrés et méthode de réactivation

en hydrofluoration peut être fait dans le cas où les concentrés sont constitués majoritairement du même oxyde (ici U_3O_8). Le classement des concentrés par ordre de réactivité croissante s'avère être inverse à celui de la taille des cristallites (Tableau 6).

Tableau 6: Comparaison entre taille de cristallites et réactivité des concentrés uranifères

Concentré uranifère	Taille des cristallites (μm)	Taux de conversion après 2000s
MAR 12865	0,1 à 0,4	67%
RANGER	0,05 à 0,5	79%
MAC LEAN	0,1 à 0,3	80%
OLD 2413	0,05 à 0,3	95%
ROSSING	0,05 à 0,2	96%

Ceci s'explique par le fait que, lors d'une réaction solide-gaz, le chemin parcouru par un gaz au cœur du grain sera plus petit pour de petites cristallites dans le cas où la répartition poreuse est identique [BULE-1976]. Cette information permet également de comprendre pourquoi les concentrés NUF COR et MALVESY, malgré une surface spécifique moyenne, sont très réactifs en hydrofluoration. En effet, les tailles de cristallites observées pour ces deux concentrés sont inférieures à $0,05 \mu\text{m}$.

A l'issue de ce travail, il apparaît donc qu'il existe une grande variété de concentrés miniers qu'il sera nécessaire de réactiver en vue de l'hydrofluoration. En effet, la composition des concentrés uranifères peut être très différente suivant la provenance. De plus, des composés présentant une composition identique ou très proche peuvent présenter un comportement différent vis-à-vis de l'hydrofluoration du fait de morphologies ou surfaces spécifiques différentes. Ces différences sont induites par une variation du traitement chimique ou thermique subi par le concentré. L'objectif du travail consiste donc à mettre au point un procédé de réactivation robuste, permettant de réactiver tous les concentrés miniers quelle que soit la composition et la microstructure, c'est-à-dire quelle que soit la provenance.

II. Choix des agents de réactivation et méthode appliquée

Divers additifs ont été envisagés afin d'augmenter la réactivité des concentrés miniers comme des acides, des bases et d'autres produits plus originaux. La plupart des méthodes utilisées s'inspirent directement de la littérature et d'autres sont basées sur les caractéristiques de l'agent lui-même comme les produits formés lors de la réduction de U_3O_8 en UO_2 . Tous les essais ont été menés sur U_3O_8 MAR 12865, celui-ci étant le moins réactif en hydrofluoration et servant de référence pour déterminer s'il y a ou non réactivation.

II.A. Réactivation par les acides

D'après les travaux de Dell et Wheeler [DELL-1962], la réactivité de UO_3 vis-à-vis de l'hydrofluoration peut être accrue en présence de soufre. La réduction de UO_3 en UO_2 passant par l'intermédiaire U_3O_8 [PAGE-1974], l'effet de l'addition de soufre sous forme de H_2SO_4 directement aux concentrés a été testée.

Les travaux de Eykens *et al.* [EYKE-1985] ayant montré que la formation d'un oxalate d'uranyle permettait d'obtenir un composé très réactif en hydrofluoration, un traitement de l'oxyde par l'acide oxalique a été effectué.

Les sulfates ou oxalates étant ajoutés sous forme d'acide, la réactivation par de l'acide nitrique a également été effectuée. Ceci permet de vérifier que, s'il y avait réactivation, elle serait induite par l'incorporation des ions sulfates ou oxalates et non par simple « leaching » à l'acide. De plus, ceci a permis de vérifier si les nitrates pouvaient réactiver les oxydes d'uranium.

Afin de vérifier ces hypothèses, 500mg de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans une solution d'acide sulfurique, nitrique ou oxalique dont la concentration est 0,89M. Cette concentration permet d'atteindre un rapport molaire X/U (où X correspond au nombre de mole de sulfate, nitrate ou oxalate) allant jusqu'à 1 tout en évitant d'avoir un excès trop important de solution à éliminer par la suite et en gardant une viscosité assez faible pour maintenir une agitation homogène du mélange. En effet, au niveau industriel, il sera nécessaire de limiter la quantité de déchets générés par la réactivation des concentrés uranifères.

Deux rapports X/U ont été choisis (0,5 et 1) afin de vérifier qu'elle pourrait être l'influence de la quantité d'acide sur une éventuelle réactivation. Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 8 heures puis filtré et séché 70°C pendant une nuit.

II.B. Réactivation par l'urée

L'urée, dont la formule est $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, est connue pour se dégrader thermiquement autour de 150°C en ammoniac gazeux [WYNN-1987] et CO [SCHA-2004]. Il est également possible, en présence d'oxygène et de monoxyde d'azote, de former du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone [KOE-1995].

L'idée d'utiliser ce produit était de permettre sa percolation dans les pores du solide. Ensuite, la formation des gaz au moment de la dégradation thermique devait permettre de créer une ouverture de la porosité. L'augmentation de porosité induirait alors une meilleure réactivité de l'oxyde d'uranium en hydrofluoration.

Afin de vérifier cette hypothèse, 500mg de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans une solution d'urée de concentration 0,89M. Comme dans les autres méthodes testées, des rapports X/U de 0,5 et 1 ont été fixés. Le mélange est à chaque fois agité pendant huit heures.

II.C. Réactivation par le nitrate d'uranyle

Les travaux menés par Hansen et Robertson [HANS-1969], décrits précédemment, ont conduit à réactiver U_3O_8 par addition d'une solution de nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). L'un des avantages de ce procédé est associé au recyclage possible de l'agent pour plusieurs traitements ce qui permet pratiquement de s'affranchir du retraitement des effluents. De plus, le nitrate d'uranyle éventuellement incorporé à U_3O_8 forme UO_3 , réactif en hydrofluoration, à des températures comprises entre 250°C et 350°C [KOZL-2007].

Ce procédé a donc été envisagé. 500mg de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans un bain de nitrate d'uranyle en solution avec une concentration de 0,89M. Comme précédemment, deux rapports X/U ont été testés où X correspond à la quantité d'uranium provenant de la solution de nitrate d'uranyle.

II.D. Réactivation par l'hydroxyde d'ammonium

Dans le procédé actuel, la précipitation de l'uranium sous forme d'ADU (Ammonium DiUranate) de formule $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, est effectuée par bullage d'ammoniac gazeux dans une solution de nitrate d'uranyle. Dans ce cas, le composé obtenu est particulièrement réactif en hydrofluoration.

Le concentré minier a donc été placé dans un bain d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) afin de le réactiver. L'effet de ce traitement pourrait être double :

- la percolation d'hydroxyde d'ammonium dans les pores du solide qui, lors de sa dégradation pendant la réduction, permettrait une ouverture de la porosité

- la formation d'ADU réactif en hydrofluoration

Comme dans les cas testés précédemment, 500mg de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans une solution d'hydroxyde d'ammonium dont la concentration est 0,89M. Des rapports X/U de 0,5 et 1 ont été fixés. Le mélange est à chaque fois agité pendant huit heures.

II.E. Réactivation par le peroxyde d'hydrogène

UO_3 amorphe est, parmi les polymorphes du trioxyde d'uranium connus, celui qui permet d'obtenir l' UO_2 le plus réactif en hydrofluoration [CHAL-1989]. Cette phase amorphe est le plus souvent obtenue par décomposition thermique du peroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ communément noté $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La conversion des concentrés miniers en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par action du peroxyde d'hydrogène paraît donc une voie favorable pour l'obtention d'oxydes plus réactifs en hydrofluoration.

Pour cela, 500mg de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans une solution d'eau oxygénée dont la concentration est 1M. Le mélange est agité jusqu'à obtention d'un produit jaune après huit heures environ. Le produit est ensuite filtré et séché à température ambiante.

Après détermination des agents de réactivation et mise en place d'un protocole d'application pour chacun, leur impact sur le concentré minier et l'augmentation de la réactivité ont été étudiés.

III. Influence des agents de réactivation

Afin d'analyser l'impact des différents additifs chimiques sur les concentrés miniers, la composition du produit, sa morphologie et sa surface spécifique et enfin sa réactivité en hydrofluoration après réactivation ont été étudiés.

III.A. *Détermination de la composition après traitement*

III.A.1. *Etude des phases formées*

La première étape de caractérisation est la détermination des phases constituant le produit après réactivation par les différents additifs chimiques. Ceci est réalisé par DRX (Tableau 7).

Tableau 7: Identification des phases présentes après traitement

Additif utilisé	Composition du produit après réactivation
H ₂ SO ₄	U ₃ O ₈
HNO ₃	U ₃ O ₈
H ₂ C ₂ O ₄	U ₃ O ₈ + UO ₂ C ₂ O ₄ .3H ₂ O
(NH ₂) ₂ CO	U ₃ O ₈
UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	U ₃ O ₈
NH ₄ OH	U ₃ O ₈ + U ₃ (NH ₃) ₂ O ₉ .4H ₂ O
H ₂ O ₂	UO ₄ .4H ₂ O

L'étude montre qu'il n'y a apparemment pas de phase secondaire contenant des sulfates ou nitrates en plus de U₃O₈ dans le cas des acides sulfurique ou nitrique. Il est cependant possible que le soufre ou l'azote se trouve incorporé au sein d'une phase amorphe ou que la quantité soit inférieure à 5% en masse, limite de détection des rayons X. Dans le cas de l'acide oxalique, en revanche, des traces de UO₂C₂O₄.3H₂O (pdf 14-0821) sont détectées. Cette phase est obtenue lorsqu'on ajoute une solution d'acide oxalique saturée à une solution

uranifère [JAYA-1972]. La concentration de la solution d'acide oxalique étant ici élevée, il est logique de retrouver cette phase.

Dans le cas où le concentré minier a été traité par le nitrate d'uranyle ou l'urée, seul U_3O_8 est identifié. Cela implique que, s'il y a bien incorporation de l'urée, celle-ci se trouve incorporée au sein d'une phase amorphe ou que la quantité est inférieure à 5% en masse. Dans le cas du nitrate d'uranyle, ceci est en accord avec les études effectuées par Hansen et Robertson qui obtenaient un taux de nitrate d'uranyle dans U_3O_8 compris entre 3 et 6% [HANS-1969].

Le traitement du concentré minier par l'hydroxyde d'ammonium entraîne, en plus de U_3O_8 , l'apparition d'une phase supplémentaire $U_3(NH_3)_2O_9 \cdot 4H_2O$ (pdf 43-0366). Cette formule ne reflète probablement pas l'aspect structural du composé, nous reviendrons sur l'étude de cette phase dans le paragraphe suivant.

A la différence des essais précédents, l'utilisation de H_2O_2 entraîne un changement de phase complet. En effet, il y a ici conversion totale de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ (pdf 16-0206). L'un des avantages de ce composé est de ne pas contenir d'autre élément que l'uranium, l'oxygène et l'hydrogène. Il n'y a donc pas d'impureté ajoutée ni de gaz à traiter lors de la réduction.

III.A.2. Etude du composé $U_3(NH_3)_2O_9 \cdot 4H_2O$

D'après Cordfunke, ce composé correspond en fait à $(NH_4)_2U_2O_7$ appelé ADU (Ammonium DiUranate) dans l'industrie nucléaire [CORD-1962]. De plus, il existe en réalité plusieurs composés constitués d'ammoniaque, d'uranyle et d'eau dont la formule générale peut s'écrire $xUO_3 \cdot yNH_3 \cdot zH_2O$ [STUA-1969]. Trois composés sont reportés avec différents rapport NH_3/U (Tableau 8). D'après Cordfunke [CORD-1962], une simple variation du rapport NH_4OH/UO_2^{2+} lors de la synthèse suffit pour obtenir ces différentes phases.

Tableau 8: Formules des uranates d'ammonium connus

Composé	Rapport NH ₃ /U
UO ₃ .2H ₂ O	0
3UO ₃ .NH ₃ .5H ₂ O	0,33
2UO ₃ .NH ₃ .3H ₂ O	0,5
3UO ₃ .2NH ₃ .4H ₂ O	0,66

Le diagramme de diffraction X de l'ADU préparé par le SEPA (Service d'Etude de Procédés et Analyses) formé en lit fluidisé (Figure 37) correspond effectivement à la fiche pdf de U₃(NH₃)₂O₉.4H₂O. Des essais ont été menés en ajoutant différentes quantités une solution d'hydroxyde d'ammonium 0,4M à 10 mL d'une solution de nitrate d'uranyle 0,1M. Dans tous les cas, la phase 3UO₃.NH₃.5H₂O est obtenue bien que mal cristallisée (Figure 37). Lors de ces essais, un pH maximum de 8 est obtenu après ajout de 10 mL de NH₄OH.

Des essais ont donc été réalisés afin d'étudier l'influence du pH sur la nature des phases formées. Dans chaque cas, le pH de la solution de nitrate d'uranyle a été augmenté par ajout d'une faible quantité de soude tout en maintenant l'ajout d'hydroxyde d'ammonium de la même manière que précédemment. Lorsque le pH de la solution globale (mélange de nitrate d'uranyle, soude et NH₄OH) est supérieur à 9, il y a formation de la phase 3UO₃.2NH₃.4H₂O.

En revanche, le balayage de toute la gamme de pH n'a pas permis d'obtenir 2UO₃.NH₃.3H₂O par simple précipitation. Seule une synthèse en conditions hydrothermales a permis de la synthétiser sous forme de poudre pure. Pour cela, 2,5mL de nitrate d'uranyle 0,15M, 10mL d'eau et 2,5mL de NH₄OH 0,4M sont placés en bombe hydrothermale de type Anton Paar de 23mL. Celle-ci est placée en étuve à 120°C pendant une semaine puis refroidie lentement à 1°C par heure.

Les diagrammes RX des trois composés $xUO_3.yNH_3.zH_2O$ sont assez proches les uns des autres (Figure 37). Ils présentent également une certaine analogie avec celui de la Métaschoepite (UO₃.2H₂O) où finalement le rapport NH₃/U est de zéro.

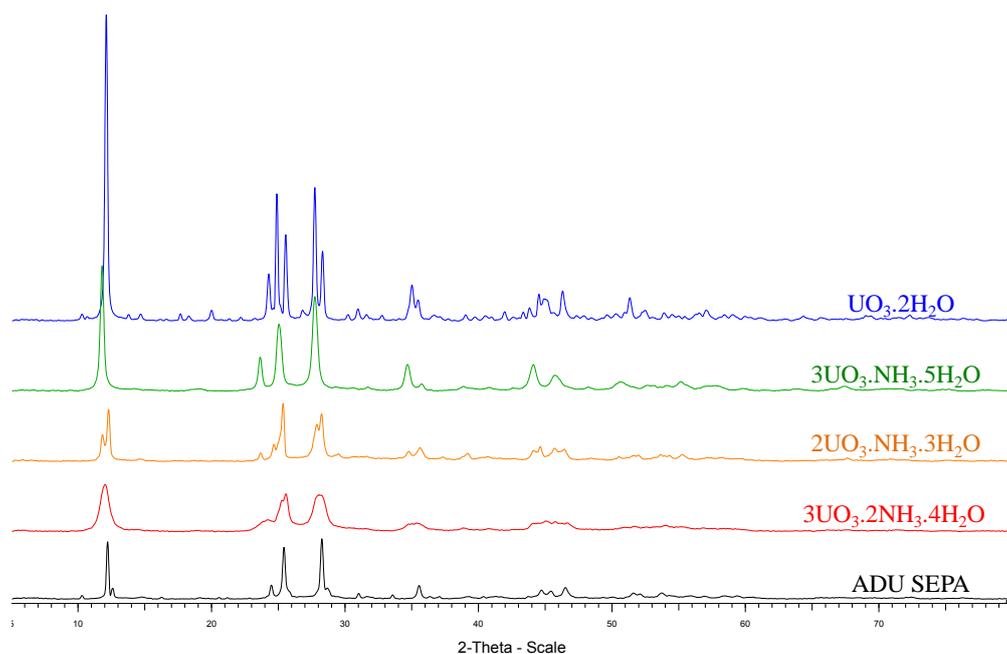


Figure 37: Comparaison des diagrammes RX des différents uranates d'ammonium

La ressemblance des diagrammes de diffraction X de ces composés pourrait indiquer des structures présentant plusieurs points communs et proches de celle de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette idée est renforcée par le fait que, dans chaque cas, le résultat de l'équation $(n\text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O})/n\text{UO}_3$ est de 2, autrement dit les composés peuvent se formuler $\text{UO}_3 \cdot [(2-x)\text{H}_2\text{O}, x\text{NH}_3]$ avec $x = 0 ; 1/3 ; 1/2 ; 2/3$. Comme rappelé dans le chapitre I, la structure de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de feuillets constitués de bipyramides à base pentagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_5$. Ces feuillets ont pour formule $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6]$ et les molécules d'eau sont situées dans les espaces interfeuillets. Il est possible qu'il y ait substitution d'une partie de ces molécules d'eau par des molécules NH_3 ou plus vraisemblablement par des ions NH_4^+ . La compensation de charge est alors assurée par le remplacement d'ion HO^- par des ions O^{2-} dans les feuillets. Selon les cas, ces composés se formuleraient $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6][(\text{H}_2\text{O})_{5-4x}(\text{NH}_3)_{4x}]$ ou $(\text{NH}_4)_{4x}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_{1+4x}(\text{OH})_{6-4x}] \cdot (5-2x)(\text{H}_2\text{O})$. La présence d'ions HO^- a pu être confirmée par spectroscopie infrarouge [DEAN-1961].

Enfin, comme il a déjà été montré dans la littérature, il apparaît que plus le composé contient d'eau, mieux il cristallise [DEBE-1963b]. En effet, les pics de diffraction sont de plus en plus intenses et fins à mesure que le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$ augmente. Ceci est probablement induit par la présence de liaisons hydrogène via les molécules d'eau situées entre les feuillets qui apporteraient une plus grande stabilité structurale. De plus, il a été mis en évidence que

l'azote présent dans le composé pouvait être à la fois sous forme NH_3 et NH_4^+ [URBA-1979]. La proportion de NH_4^+ augmentant avec le pH auquel est obtenu le composé. Au-delà du rapport $\text{N/U} = 0,5$, il n'y aurait plus de NH_3 dans la structure.

Il apparaît qu'un travail plus approfondi est nécessaire afin de mieux connaître ces différentes phases et l'ADU tant au niveau structural que microstructural.

Nous avons envisagé la détermination structurale de la phase la mieux cristallisée ($3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à partir du diagramme de poudre. Le programme JANA 2006 propose une maille orthorhombique de paramètres de maille $a = 7,142\text{\AA}$, $b = 15,061\text{\AA}$, $c = 12,198\text{\AA}$. Les extinctions systématiques indiquent comme groupe d'espace possible Pnna. Une ébauche de la structure a été réalisée mais nous ne sommes pas parvenus à un résultat final satisfaisant, du fait sans doute d'une largeur de pic trop élevée. Cette ébauche a cependant permis de constater de nombreuses similitudes avec la structure de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ notamment concernant la l'arrangement des feuillets.

Devant cet "échec" nous avons abandonné cette étude qui sort un peu de l'objectif de cette thèse, mais il est évident qu'elle mérite d'être reprise ultérieurement.

III.B. Influence du traitement sur la morphologie

Une étude de la morphologie après réactivation a été effectuée par microscopie électronique à balayage afin d'étudier l'influence des additifs sur la taille des cristallites et des agglomérats.

Après traitement par les acides, les cristallites se présentent toujours sous forme de sphères comme dans le concentré minier de départ. Cependant, une seconde morphologie, non sphérique, apparaît dans le cas du traitement à l'acide oxalique. Cette seconde morphologie correspond probablement à celle de l'oxalate d'uranyle mentionné plus tôt (Figure 38).

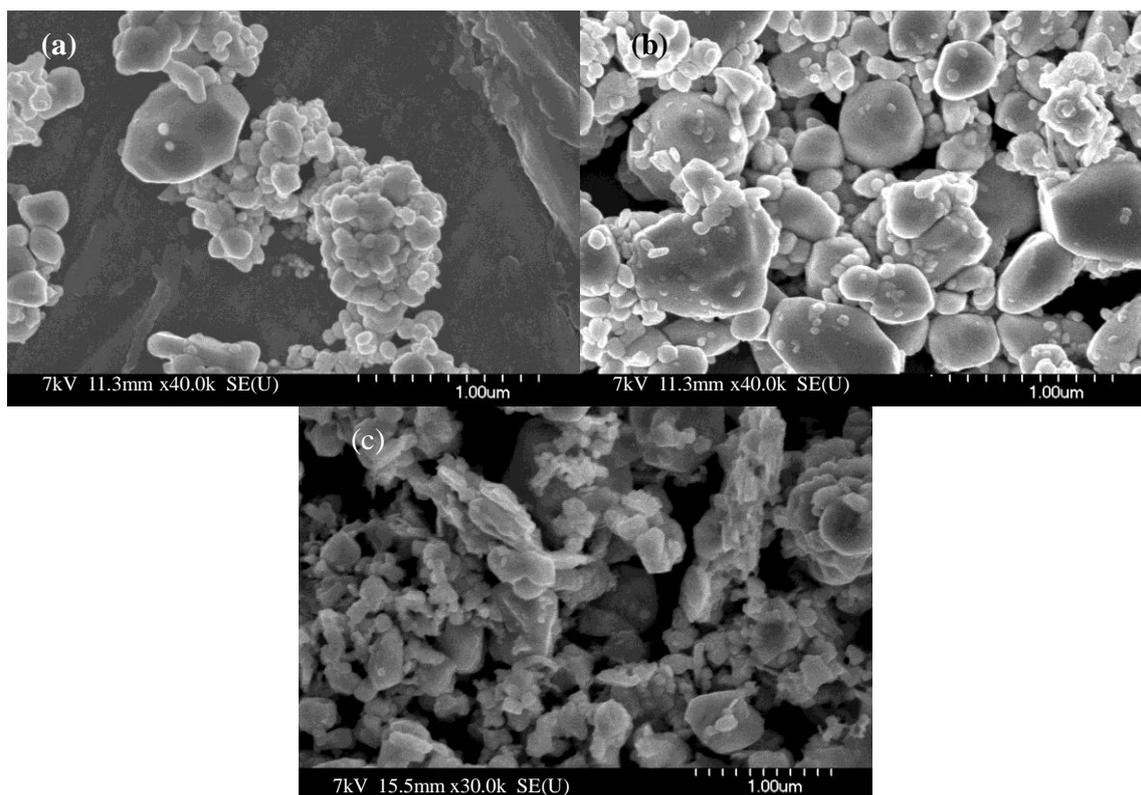


Figure 38: Images en électrons secondaires de U_3O_8 MAR 12865 traité à l'acide sulfurique (a), nitrique (b) et oxalique (c)

La taille des cristallites est comprise entre $0,1 \mu\text{m}$ et $0,5 \mu\text{m}$ mais la proportion de petites cristallites semble plus importante que dans le composé de départ. En revanche, le diamètre des agglomérats a sensiblement diminué après traitement. Leur taille, initialement comprise entre $10 \mu\text{m}$ et $150 \mu\text{m}$, passe à environ $0,5 \mu\text{m}$ après traitement.

En présence d'urée, la quasi totalité des agglomérats de taille importante a disparu et la taille des cristallites n'a pas été modifiée (Figure 39). Ceci est dû au fait que l'urée possède un pH beaucoup plus élevé (environ 5) que les trois acides testés plus tôt. Les cristallites sont donc très peu attaquées et leur taille reste quasi-identique à celle du concentré de départ.

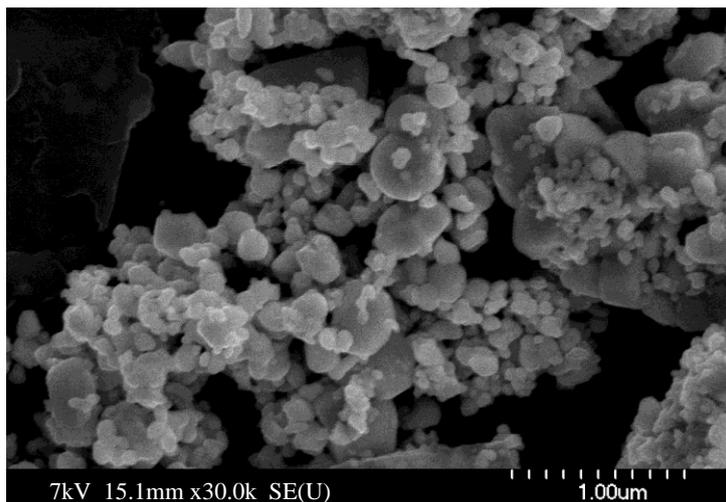


Figure 39: Observation MEB de U_3O_8 MAR 12865 après traitement à l'urée

Les mêmes observations morphologiques peuvent être faites sur le composé après traitement par le nitrate d'uranyle. En effet, il apparaît une forte diminution de la taille des agglomérats (Figure 40). En revanche, comme dans le cas de l'utilisation d'urée, il y a peu, voire pas, de modification en ce qui concerne la taille des cristallites. En effet, bien que le pH de la solution de nitrate d'uranyle soit plus acide, il reste supérieur à 4 ce qui est insuffisant pour « attaquer » les cristallites.

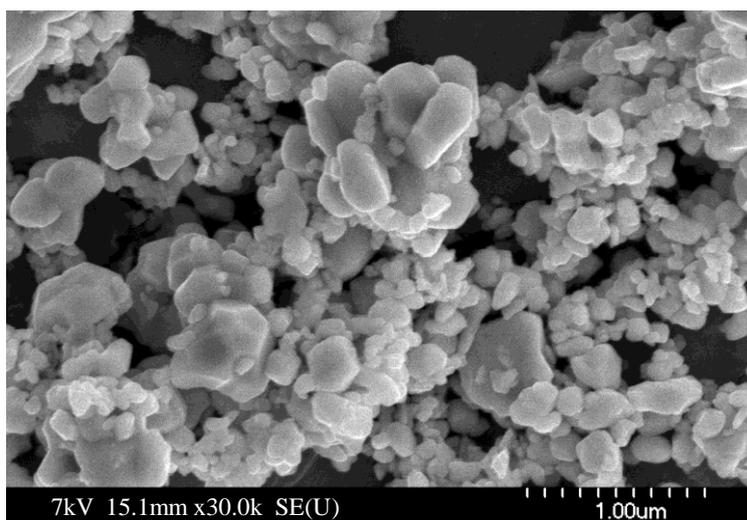


Figure 40: Observation MEB de U_3O_8 MAR 12865 après traitement au nitrate d'uranyle

L'observation de la morphologie du produit issu du traitement à l'hydroxyde d'ammonium montre que ce traitement diminue la taille des agglomérats mais qu'il n'est pas suffisamment efficace pour les casser complètement (Figure 41). Ceci est probablement dû au fait que le milieu est ici basique contrairement aux cas précédemment étudiés.

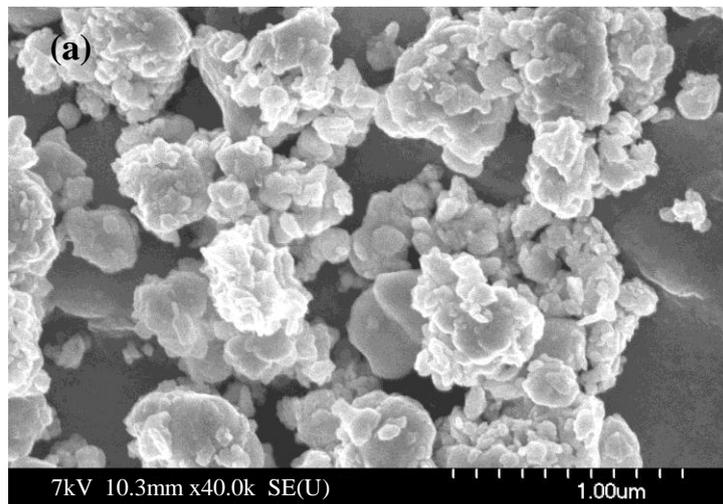


Figure 41: Observation MEB de U₃O₈ MAR 12865 après traitement à l'hydroxyde d'ammonium

Il est à noter que, même s'il reste plus d'agglomérats que lors de l'utilisation de solutions acides, leur taille est sensiblement diminuée par rapport au concentré de départ. En effet, la taille est ici inférieure à 1 µm alors qu'elle est supérieure à 10µm et peut même atteindre plusieurs centaines de µm dans le concentré MAR 12865.

Enfin, le traitement du produit à l'eau oxygénée, en plus d'impliquer un changement de phase, entraîne une variation de morphologie importante (Figure 42). Après traitement à l'eau oxygénée, les sphères initiales ont disparu pour laisser place à de fines aiguilles dont la longueur est d'environ 0,5µm et la largeur inférieure à 0,1µm.



Figure 42: Observation MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865

L'observation par MEB montre donc que le traitement par les différents additifs a pour effet une diminution de la taille des agglomérats voire une désagglomération totale des cristallites. De plus, les solutions les plus acides entraînent une diminution de la taille des cristallites. Un seul additif, l'eau oxygénée, a en revanche provoqué un changement global de la morphologie. En effet, cet additif entraîne le passage de cristallites sphériques à une forme d'aiguille.

III.C. Evolution de la surface spécifique

L'évolution de la morphologie induite par les différents traitements a un impact sur la surface spécifique. En effet, la diminution de la taille des agglomérats observée dans tous les cas va libérer plus de surface accessible aux gaz. Les surfaces spécifiques mesurées après traitement sont présentées dans le Tableau 9.

Dans le cas de l'utilisation des acides sulfurique et oxalique, la surface spécifique est multipliée par trois ou quatre par rapport à celle de l'oxyde de départ ($1,08\text{m}^2/\text{g}$). Cette augmentation est en revanche légèrement moins élevée dans le cas de l'acide nitrique. Ceci est dû à la conservation d'un plus grand nombre de cristallites de grande taille dans le cas de l'acide nitrique que dans le cas de l'acide sulfurique. En effet, en comparant les résultats obtenus par MEB, il apparaît que le nombre de cristallites dont la taille est proche de $0,5\mu\text{m}$ est plus important.

Tableau 9: Surface spécifique des composés après traitement

Additif	Surface spécifique (m ² /g)	
	X/U = 0,5	X/U = 1
H ₂ SO ₄	3,95	2,70
HNO ₃	2,33	1,75
H ₂ C ₂ O ₄	3,66	3,28
(NH ₂) ₂ CO	3,40	3,60
UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	3,17	3,42
NH ₄ OH	6,25	5,90
H ₂ O ₂	> 30	

Une augmentation de la surface spécifique est également observée après utilisation d'urée ou de nitrate d'uranyle. En revanche, le rapport X/U n'a apparemment aucun impact sur l'aire spécifique. Cette augmentation semble donc plutôt liée à la désagglomération provoquée par la mise en suspension et à l'agitation du solide. Il est à noter que cette augmentation est du même ordre de grandeur que celle observée après traitement à l'acide.

Le rapport X/U n'influe également pas sur la surface spécifique du composé traité à l'hydroxyde d'ammonium. En revanche, la surface atteint des valeurs d'environ 6 m²/g, deux fois supérieures à celles obtenues avec les additifs précédents. Ceci peut être induit par la présence de la phase secondaire (U₃(NH₃)₂O₉.4H₂O) qui posséderait une surface spécifique élevée.

Enfin, la conversion de U₃O₈ en UO₄.4H₂O par action de H₂O₂, en plus de provoquer un fort changement de morphologie, a également un impact sur la surface spécifique. L'aire spécifique de UO₄.4H₂O atteint en effet des valeurs de plus de 30 m²/g, cinq à six fois supérieures aux résultats précédents. Ces paramètres sont en faveur d'un composé très réactif en hydrofluoration.

Les évolutions de morphologie combinées aux mesures de surface spécifique permettent d'envisager que les traitements par les différents additifs vont induire une augmentation de réactivité en hydrofluoration. Cependant, l'un de ces additifs montre des

résultats plus encourageants: le peroxyde d'hydrogène. Afin de le confirmer, des tests en hydrofluoration ont été réalisés.

III.D. Tests en hydrofluoration

Cette dernière étape a été menée dans l'objectif de valider l'additif qui sera choisi pour la suite de l'étude. Les résultats des tests sont présentés Figure 43.

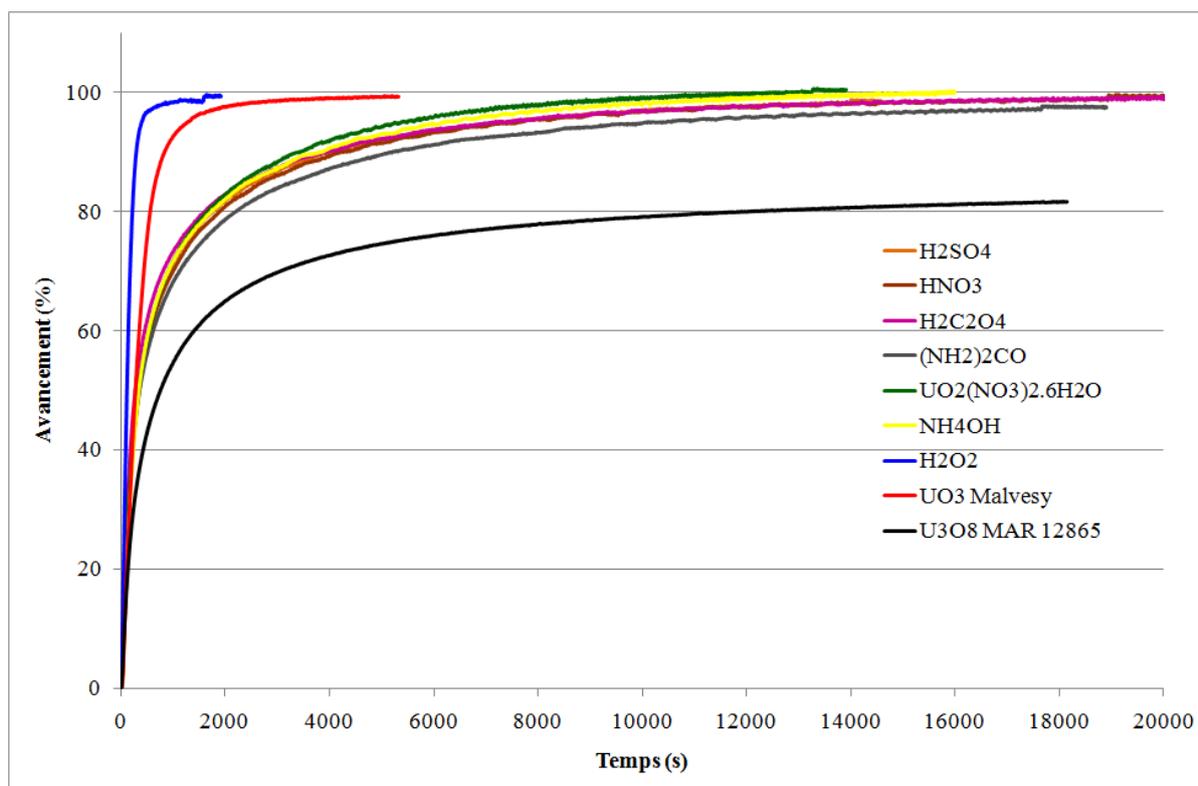


Figure 43: Résultats des tests des produits de réactivation en hydrofluoration

En premier lieu, il apparaît que le traitement par les acides permet bien d'augmenter la réactivité de l'oxyde vis-à-vis de l'hydrofluoration. En effet, le concentré MAR 12865 est converti à 80% environ après 12000 secondes (3h20) alors que ce même taux de conversion est obtenu après un temps proche de 1700 secondes (28min) pour des composés réactivés par les acides. Cependant, la vitesse de conversion reste sensiblement inférieure à celle de UO_3 MALVESY qui est converti à plus de 95% dans le même laps de temps.

De plus, il semble ici que ce ne soit pas le concentré présentant la surface spécifique la plus élevée qui soit le plus réactif. En effet, même si les trois courbes sont très proches, le traitement à l'acide oxalique permet d'obtenir un composé légèrement plus réactif. Cette différence peut être associée à la présence d'oxalate d'uranyle qui est, comme mentionné dans le chapitre I, très réactif en hydrofluoration.

Enfin, le composé réactivé à l'acide nitrique est le moins réactif. Ceci peut être lié à la taille des particules légèrement plus élevée. En effet, l'acide fluorhydrique va mettre plus de temps pour parvenir au cœur des cristallites et la cinétique de conversion sera plus lente.

L'urée semble également réactiver en partie U_3O_8 . En effet, le taux et la vitesse de conversion sont supérieurs à ceux du concentré de départ mais restent bien inférieurs aux valeurs atteintes par l' UO_3 MALVESY. De plus, la vitesse de la réaction d'hydrofluoration est du même ordre de grandeur que celle obtenue après traitement aux acides. En effet, 80% de UO_2 est converti en UF_4 après 1700 secondes (contre 2000 seconde pour les acides).

Le bain de nitrate d'uranyle permet également d'augmenter la réactivité du composé en hydrofluoration. Cette augmentation ne suffit cependant pas, comme dans les autres cas, pour valider le procédé. En effet, même réactivé, la cinétique d'hydrofluoration reste inférieure à celle de UO_3 MALVESY, la référence et la limite minimum à atteindre.

Le produit obtenu après traitement à l'hydroxyde d'ammonium est bien converti à 100% en UF_4 et un taux de conversion de 80% est atteint en 1700 secondes ce qui est du même ordre de grandeur que les additifs testés jusqu'ici. Ceci reste donc insuffisant pour une application industrielle.

D'après ces résultats, l' UO_2 issu de la réduction du peroxyde d'uranyle est très réactif en hydrofluoration. 80% du produit est converti en UF_4 après seulement 240 secondes (4min). Ceci est supérieur à l' UO_3 MALVESY ainsi qu'à toutes les méthodes testées précédemment. L'eau oxygénée peut donc être envisagée pour des usages industriels comme agent permettant la réactivation des oxydes d'uranium.

III.E. Quantification des fuites en uranium

Afin de valider définitivement un procédé de réactivation, il est nécessaire de mesurer les fuites en uranium, c'est-à-dire la quantité d'uranium dans le filtrat.

Les fuites en uranium ont donc été mesurées par ICP-AES (Annexe 2) pour chaque additif (Tableau 10).

Tableau 10: Fuites en uranium associées à chaque additif

Additif	Fuites en uranium
H ₂ SO ₄	6,9g/L
HNO ₃	5,6g/L
H ₂ C ₂ O ₄	5,6g/L
(NH ₂)CO	4g/L
NH ₄ OH	7mg/L
H ₂ O ₂	16mg/L

La limite maximum à ne pas dépasser afin que le procédé soit viable au niveau industriel est de 20mg/L. En plus de performances moyennes au niveau de la réactivation, les fuites en uranium lors de l'utilisation d'acide ou de l'urée sont très élevées. Leur utilisation n'est donc pas envisageable.

L'utilisation de NH₄OH et H₂O₂ semble en revanche beaucoup plus intéressante concernant ce paramètre. En effet, les fuites en uranium sont dans les deux cas inférieures à la limite fixée de 20mg/L. Ces faibles taux peuvent être expliqués par le fait que l'uranium éventuellement dissout va précipiter sous forme d'ADU en présence d'hydroxyde d'ammonium et sous forme UO₄.4H₂O en présence de H₂O₂.

III.F. Pureté de UO₄.4H₂O

Les résultats de réactivation étant très satisfaisants avec l'eau oxygénée, l'étude a été approfondie notamment en ce qui concerne la pureté du produit obtenu. Le taux de décontamination obtenu lors de la conversion de U₃O₈ en UO₄.4H₂O a été suivi sur cinq impuretés présentes dans le concentré MAR 12865 initial. Les mesures ont été faites par ICP-AES et comparées aux taux initiaux dans le concentré de départ (Tableau 11).

Tableau 11: Résultat du dosage des impuretés dans U₃O₈ MAR 12865 et UO₄.4H₂O

Impuretés dosées	MAR 12865 (ppm/U)	UO ₄ .4H ₂ O (ppm/U)
Mo	1394,35	39,70
V	45,10	27,13
W	171,71	22,13
Zr	31,68	28,42
SO ₄ ²⁻	4714,95	1468,2

Une forte diminution du taux de molybdène, tungstène et sulfate est observé après conversion en peroxyde d'uranyle. En plus de réactiver les concentrés uranifères, cette méthode permet donc de purifier, en partie, le concentré avant l'hydrofluoration. Il est à noter toutefois que cette purification n'est pas équivalente pour tous les éléments. En effet, dans le cas du zirconium, une diminution beaucoup plus faible est observée.

Il apparaît donc que l'eau oxygénée permet, en plus de réactiver les concentrés uranifères et de limiter les fuites en uranium, d'obtenir un produit final de plus grande pureté.

IV. Conclusion

L'étude préalablement menée sur la caractérisation des concentrés uranifères a montré qu'il existe une grande variété de composés qui devront être réactivés en vue de leur hydrofluoration. Leurs différences se situent au niveau structural mais également microstructural (surface spécifique, morphologie, etc...).

Suite à cette caractérisation, la détermination d'une méthode de réactivation a été effectuée en se basant sur le concentré le moins réactif en hydrofluoration. Des résultats très encourageants ont été obtenus en utilisant le peroxyde d'hydrogène qui permet à la fois de réactiver et de purifier le concentré uranifère tout en limitant les fuites en uranium à des valeurs acceptables.

Chapitre II : Caractérisation des concentrés et méthode de réactivation

La suite de l'étude consiste donc à vérifier que cette méthode peut être appliquée à tous les concentrés miniers afin de la valider au niveau industriel. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la conversion et l'étude de l'impact de la variation des paramètres expérimentaux sont développées dans la suite de ce travail.

FICHE RECAPITULATIVE

Les différents concentrés uranifères traités par Comurhex

Concentré Uranifère	Composition réelle		Classement selon la réactivité
	Phase(s) Majoritaire(s)	Phase(s) Minoritaire(s)	
MAR 12865	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	$\alpha\text{-(UO}_2\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7$	9
MAC LEAN		-	8
RANGER		$\text{UO}_3.0,8\text{H}_2\text{O}$	7
OLD 2413		$\text{UO}_3.2\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_3.0,8\text{H}_2\text{O}$	5
ROSSING		$\text{UO}_3.0,8\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	4
NUFCOR	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_3.0,8\text{H}_2\text{O}$	-	1
NAVOÏ	$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_2$	$\text{UO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	3
ZHELTY	UO_2	$\text{UO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	6
Malvesy	$\text{UO}_3.\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_3.0,8\text{H}_2\text{O}$	$\varphi?$	2

Influence des agents de réactivation

Additifs utilisé	Aire spécifique moyenne après réactivation (m^2/g)	Fuites en U	Classement de la réactivité
H_2SO_4	3,3	6,9 g/L	5
HNO_3	2	5,6 g/L	6
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,5	5,6 g/L	4
Urée	3,5	4 g/L	7
Nitrate d'uranyle	3,3	7m g/L	2
NH_4OH	6	16m g/L	3
H_2O_2	>30	6,9 g/L	1

CHAPITRE III

Etude de la réactivation par le peroxyde d'hydrogène

Afin de valider le procédé de réactivation par l'eau oxygénée, sa robustesse et sa fiabilité ont été testées au travers de l'étude de la conversion de différents types de concentrés uranifères. De plus, il est indispensable d'aborder la compréhension du mécanisme de conversion pour permettre de maîtriser au mieux les différentes étapes du procédé mais également de comprendre quel est le paramètre influençant le plus la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration.

Ensuite, une étude des différents paramètres intervenant dans la conversion permettra de vérifier si le procédé est acceptable d'un point de vue économique et environnemental en apportant par exemple des améliorations qui permettront de diminuer la quantité de réactif ou en augmentant leur concentration.

Une étude systématique des paramètres les plus importants a donc été effectuée dans ce sens. Cette étude a porté sur la réaction de conversion en elle-même mais également sur le produit final qui, il ne faut pas l'oublier, doit garder une bonne réactivité en hydrofluoration.

Les différents paramètres étudiés sont donc :

- La méthode de synthèse. Différentes méthodes de conversion ont été testées dans le but de vérifier s'il serait possible de convertir U_3O_8 en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en utilisant très peu de solution ce qui permettrait d'éliminer tout effluent liquide.

- La nature de l'oxyde de départ. Ceci permettra de vérifier s'il est avantageux de disposer d'un oxyde sous forme de U_3O_8 , UO_2 ou UO_3 avant la conversion et donc d'éventuellement inclure une étape de calcination avant la conversion

- La concentration en peroxyde d'hydrogène. L'augmentation de la concentration des solutions permettrait de diminuer sensiblement la quantité d'effluents liquides à retraiter. Cependant, il est nécessaire de vérifier que cela n'est pas d'incidence sur la conversion ou la réactivité du composé final.

- Le temps de murissement. Il est possible que le fait de laisser le produit dans le bain de H_2O_2 après sa formation ait une incidence sur sa réactivité et/ou sur les fuites en uranium. Au niveau industriel, cela permettrait de connaître également l'impact d'un temps de séjour du produit dans la solution trop long.

- La température de conversion. La température est un paramètre qui influence généralement la cinétique des réactions chimiques. Ce paramètre a donc été étudié afin de vérifier s'il pouvait avoir un impact important sur la réaction de conversion.

- La « concentration » en uranium. La « concentration » en uranium correspond à la masse d'uranium solide placé dans l'eau oxygénée exprimée en mg/L et pas à la concentration en uranium dissout dans la solution. Comme pour la concentration en eau oxygénée, l'augmentation de la concentration en uranium permettra au niveau industriel de diminuer la quantité d'effluents liquides à retraiter. Cependant, il est possible qu'une concentration de solide trop importante entraîne des difficultés qu'il est nécessaire de déterminer.

- La quantité d'acide ajoutée. Certains concentrés uranifères réfractaires à la conversion en $UO_4 \cdot 4H_2O$ nécessiteront l'ajout d'acide comme nous le verrons par la suite. Il est donc nécessaire de déterminer la quantité minimale à ajouter et de connaître l'impact de la quantité d'acide ajoutée sur la réaction de conversion et le produit final.

I. Etude des mécanismes de conversion

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les premiers essais de conversion ont été réalisés sur le concentré U_3O_8 MAR 12865 avec une concentration en eau oxygénée de 1M. Durant la conversion de cet échantillon en $UO_4 \cdot 4H_2O$, le pH se stabilise à 2 et aucune variation n'est observée durant la réaction. Il est à noter que des essais à différentes valeurs de pH ont été effectués. Les tests ont rapidement montré que, au-delà de pH 2,5, il n'y a plus de conversion. Il s'avère donc que le pH de la réaction n'a pas besoin d'être ajusté et que la conversion se déroule naturellement dans les conditions optimales.

La première étape de ce travail a consisté à identifier le mécanisme général de conversion de l'oxyde. Deux mécanismes peuvent être envisagés pour la conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$. Soit la peroxydation démarre en surface des grains et migre jusqu'au cœur, soit elle se déroule en deux étapes : dissolution de U_3O_8 puis précipitation de $UO_4 \cdot 4H_2O$.

Une analyse par spectroscopie Raman *in situ* a été effectuée durant la conversion (Figure 44). Elle a permis, en premier lieu, de montrer que la réaction passe par une étape de dissolution de U_3O_8 . En effet, après 30 minutes, il y a apparition d'une raie vers 878 cm^{-1} qui correspond à l'ion UO_2^{2+} . La raie correspondant à UO_2^{2+} est habituellement observée entre 870 et 875 cm^{-1} [BURN-1992] mais il est cependant possible que la traversée de la paroi du réacteur par le laser induise un léger décalage des raies.

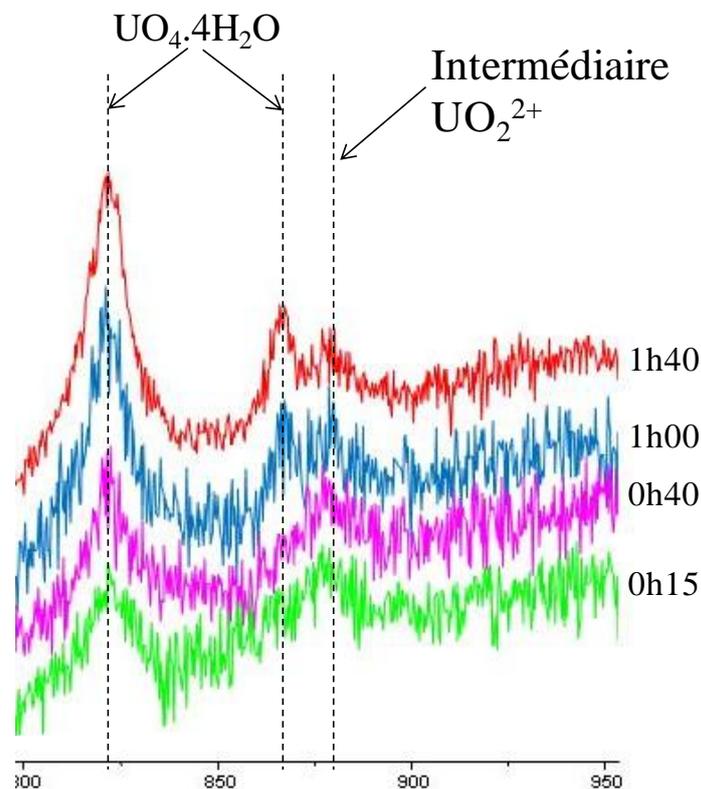


Figure 44: Analyse du mélange réactionnel par spectroscopie Raman

Les ions UO_2^{2+} réagissent ensuite avec l'eau oxygénée et précipitent sous forme de $UO_4 \cdot 4H_2O$. La conversion s'effectuerait donc en deux étapes bien distinctes :

1 - dissolution de U_3O_8

2 - précipitation du peroxyde d'uranyle.

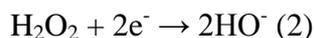
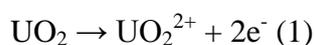
Pour la suite de l'étude, il semble important de connaître ces deux étapes.

I.A. Etude de la réaction de peroxydation

I.A.1. Equation de dissolution

La littérature étant inexistante, l'étude théorique des mécanismes réactionnels s'est appuyée sur les mécanismes mis en jeu dans les systèmes UO_2/H_2O_2 et Fe/H_2O_2 .

D'après Eary et Cathles [EARY-1983], l'oxydation et la dissolution de UO_2 en présence de H_2O_2 s'effectue en plusieurs étapes. La première est l'adsorption de H_2O_2 en surface de UO_2 . Une réaction d'oxydo-réduction (équation 1 et 2) puis une réaction rapide de dissociation des espèces se déroulent alors.



Une autre étude menée sur le système Fe/H_2O_2 [LAAT-2004] a montré que l'oxydation du Fer (II) en Fe(III) par H_2O_2 fait intervenir la formation de radicaux libres intermédiaires selon le mécanisme rapporté ci-dessous (Figure 45).

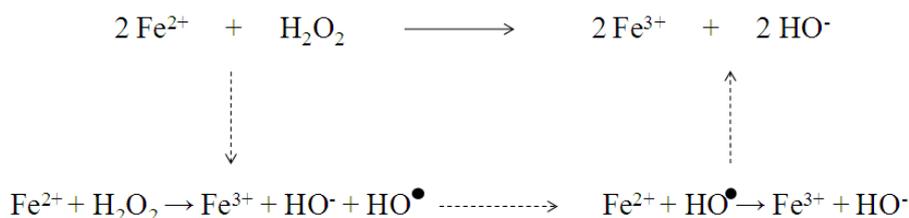


Figure 45: Réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) par H_2O_2 [LAAT-2004]

La réduction de l'eau oxygénée permet donc d'oxyder deux ions Fe^{2+} . Ce mécanisme, transposé au système $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ implique une réaction en deux étapes où l'eau oxygénée va oxyder un atome d'uranium. Il est donc nécessaire pour cela que l'uranium se trouve dans un état d'oxydation intermédiaire entre UO_2 et UO_2^{2+} , c'est-à-dire au degré d'oxydation (V). Dans le mécanisme proposé (Figure 46), il a été supposé que celui-ci existait sous forme de UO_2^+ en solution [KEEC-2008].

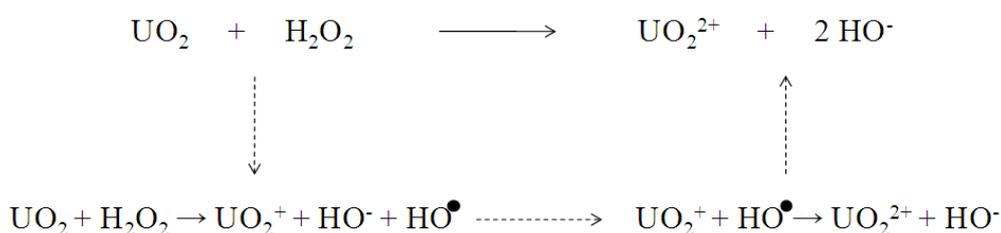


Figure 46: Réaction d'oxydation de UO_2 en UO_2^{2+}

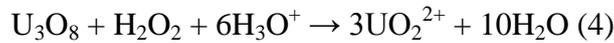
Au regard de ce mécanisme, l'oxydation et la dissolution d'une mole de dioxyde d'uranium nécessite donc une mole d'eau oxygénée.

Dans le cas de UO_3 , l'uranium se trouve déjà au degré d'oxydation VI. L'action de l'eau oxygénée se traduit donc par une attaque acide (l'eau oxygénée étant un acide faible [PASC-1960]) et par la dissolution du composé sans réaction d'oxydation de l'uranium (équation 3).



Dans le cas de U_3O_8 , les deux phénomènes (oxydation et dissolution) ont lieu. Le peroxyde d'hydrogène va donc apporter les ions H_3O^+ nécessaire à la dissolution et participer à l'oxydation de l'uranium qui n'est pas au degré d'oxydation VI. En effet, U_3O_8 est constitué

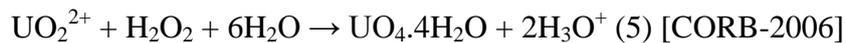
soit d'un ion U^{6+} et deux ions U^{5+} , soit de deux ions U^{6+} et d'un ion U^{4+} . Dans les deux cas, une mole d'eau oxygénée est nécessaire pour oxyder la totalité de l'uranium d'une mole de U_3O_8 en U(VI). L'équation de réaction suivante peut donc être proposée:



A l'issue de cette étude, il apparait que quel que soit l'oxyde d'uranium de départ, la réaction avec H_2O_2 conduit à la consommation de deux moles de H_3O^+ ou à la production de deux moles de HO^- par mole d'uranium.

I.A.2. Equation de précipitation

La précipitation des ions uranyle sous forme de peroxyde est bien connue et est utilisée pour précipiter l'uranium à l'issue du procédé PUREX. Le peroxyde d'uranyle est principalement préparé par addition d'eau oxygénée à une solution de nitrate d'uranyle selon la réaction suivante :



La combinaison des équations de réaction de dissolution/oxydation et de précipitation permet d'expliquer pourquoi, lors du premier essai de conversion, aucune variation de pH n'est observée. En effet, la première étape consomme deux ions H_3O^+ (ou produit deux ions HO^-) par atome d'uranium tandis que la précipitation de $UO_4 \cdot 4H_2O$ produit deux ions H_3O^+ . L'équilibre entre consommation et production de H_3O^+ pendant la réaction va maintenir le pH constant.

Plusieurs références indiquent qu'il est nécessaire d'avoir une certaine concentration en H_2O_2 dans le milieu [CLAR-2004] voire même qu'un certain rapport H_2O_2/U doit être atteint [SATT-2001] pour qu'il y ait précipitation du peroxyde d'uranyle. Il est donc indispensable d'apporter le peroxyde d'hydrogène en excès dans le milieu.

I.A.3. Réaction globale

La détermination des réactions globales pour chaque oxyde permet de calculer le rapport H_2O_2/U minimum nécessaire pour atteindre un taux de conversion en $UO_4.4H_2O$ de 100%. Les équations globales et le rapport H_2O_2/U sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12: Réactions de conversion et rapport H_2O_2/U pour chaque oxyde

Réaction	Rapport H_2O_2/U
$UO_2 + 2H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow UO_4.4H_2O$ (6)	2
$U_3O_8 + 4H_2O_2 + 8H_2O \rightarrow 3UO_4.4H_2O$ (7)	4/3
$UO_3 + H_2O_2 + 3H_2O \rightarrow UO_4.4H_2O$ (8)	1

L'oxydation de l'uranium consommant de l'eau oxygénée, il est logique d'en consommer moins pour UO_3 . Cependant, ces rapports H_2O_2/U minimaux ne peuvent être respectés en conditions expérimentales car l'eau oxygénée se dégrade naturellement suivant la réaction $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$ [PASC-1960].

I.A.4. Etude cinétique

➤ Détermination du taux de conversion $U_3O_8/UO_4.4H_2O$ par UV-Visible

La méthode mise en place dans le but de déterminer le taux de conversion et d'évaluer la cinétique de réaction utilise la spectroscopie UV-Visible en réflexion et implique l'utilisation d'une sphère d'intégration ou d'une mante religieuse. Cette méthode se base essentiellement sur la différence de couleur des solides U_3O_8 et $UO_4.4H_2O$. En effet, U_3O_8 , de couleur noire, absorbe beaucoup dans le visible ce qui induit alors des valeurs de réflectance faibles. Inversement, $UO_4.4H_2O$ étant jaune, il absorbe peu la lumière et les valeurs de réflectance sont donc plus élevées. Ceci laisse présager que dans le cas où le produit contient à la fois U_3O_8 et $UO_4.4H_2O$, des valeurs de réflectance intermédiaires seront obtenues.

Les étalons ont été préparés en mélangeant U_3O_8 pur et $UO_4.4H_2O$ pur (préparé par précipitation à partir de nitrate d'uranyle) en proportion molaire entre 0 et 100% par pas de 10% (Figure 47).

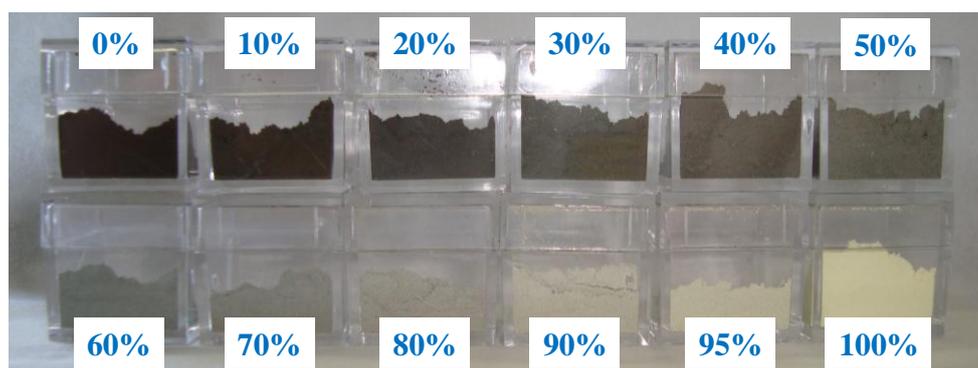


Figure 47: Etalons préparés pour la détermination du taux de conversion de U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$

La réflectance des étalons est ensuite mesurée par UV-Visible. Le report du $\ln(\text{Réflectance})$ en fonction du taux de conversion conduit à une droite (Figure 48). Cette droite étalon permet ensuite, dans le cas d'un échantillon inconnu, d'associer la réflectance à un taux de conversion de U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$. Il est à noter qu'une précision de 0,2% est obtenue sur la mesure de réflectance.

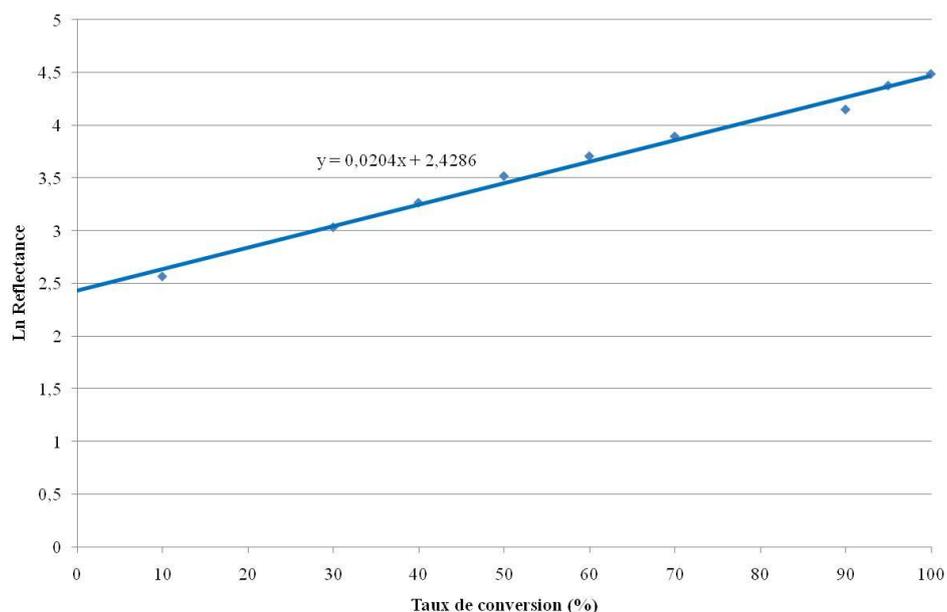
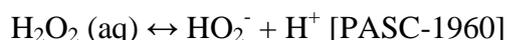


Figure 48: Droite d'étalonnage présentant $\ln(\text{réflectance}) = f(\text{Taux de conversion})$

En effectuant des prélèvements à un instant t durant la conversion puis en déterminant le taux de conversion via cette méthode, il est également possible d'évaluer la cinétique de la réaction de conversion.

➤ Cinétique de conversion suivant la concentration en H_2O_2

L'eau oxygénée est un acide faible dont la constante de dissociation est de 10^{-12} :



La cinétique de la réaction de conversion a été étudiée en fonction de deux paramètres : la concentration de la solution d'eau oxygénée et la température.

La concentration en H_2O_2 , en plus de modifier le contenu du milieu réactionnel, va donc influencer son pH. En effet, plus la concentration en H_2O_2 augmente, plus le pH est faible (Figure 49). A des concentrations supérieures à 4 mol/L (environ 11%) le pH diminue linéairement avec la concentration jusqu'à 17,6 mol/L (50%).

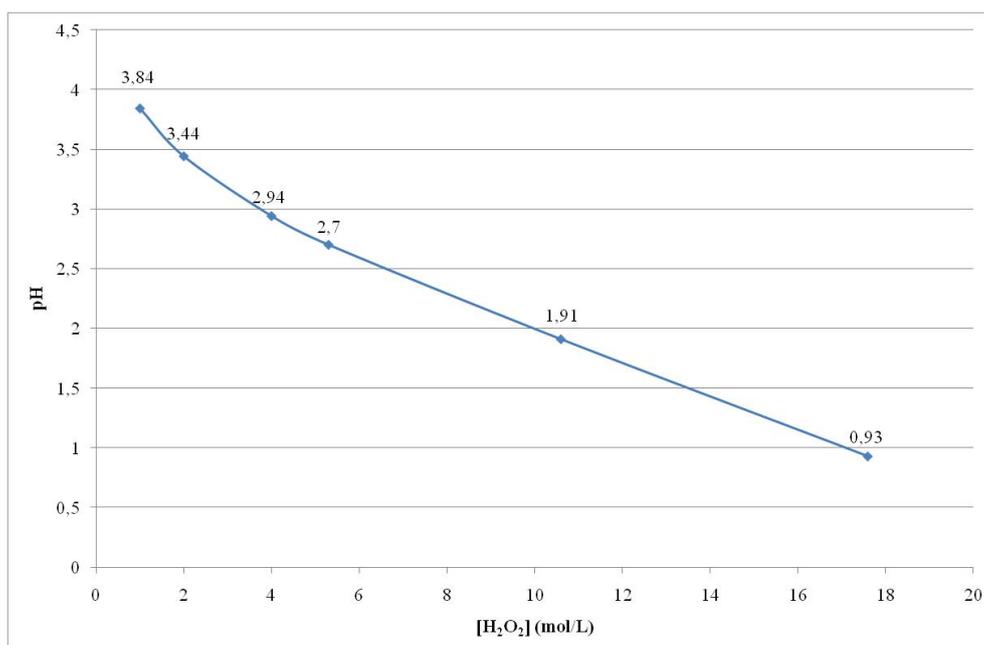


Figure 49: pH de solutions de peroxyde d'hydrogène mesuré en fonction de la concentration

Compte tenu du mécanisme réactionnel précédemment décrit, la concentration de la solution va donc directement influencer la réaction de conversion et plus précisément la cinétique de dissolution de U_3O_8 et d'oxydation de U^{4+} en UO_2^{2+} , ces deux réactions consommant des ions H_3O^+ .

Les synthèses ont été réalisées à partir du composé U_3O_8 MAR 12865. La masse de U_3O_8 utilisée est de 0,5g et la quantité d'eau oxygénée versée de 10 mL. Il est bien évidemment impossible de faire varier la concentration sans modifier d'autres paramètres. En effet, un changement de concentration s'accompagne soit d'un changement de rapport H_2O_2/U soit d'une augmentation de la « concentration » en U_3O_8 dans le milieu. Pour des raisons pratiques, il a été choisi de garder le même rapport solide/liquide car un volume trop faible pourrait également entraîner une différence au niveau de l'agitation.

Dès l'ajout de la solution de H_2O_2 à U_3O_8 , une violente diminution du pH par rapport à celui de la solution initiale est observée. Dans chaque cas, les valeurs de pH diminuent d'environ 47% (Tableau 13). Cette diminution peut-être associée à la dissolution du sulfate d'uranyle présent initialement dans le concentré MAR 12865. En effet, cette phase est très soluble dans les milieux aqueux. Les ions uranyle passés en solution précipitent alors immédiatement sous forme d' $UO_4 \cdot 4H_2O$ et cette réaction, comme vu précédemment, produit des ions H_3O^+ qui vont acidifier le milieu. La réaction globale est donc :



Tableau 13: pH de la solution d'eau oxygénée avant et après ajout de U_3O_8

Concentration de H_2O_2 (mol/L)	Concentration de H_2O_2 (%)	pH H_2O_2	pH $H_2O_2 + U_3O_8$	Diminution du pH (%)
1	2,8	3,84	2,02	47,40
2	5,7	3,44	1,82	47,09
4	11,3	2,94	1,57	46,60
5,3	15	2,7	1,44	46,67
10,6	30	1,91	1,02	46,60
17,6	50	0,93	0,49	47,31

Aucune variation de pH n'est plus observée ensuite durant la réaction de transformation de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ quelle que soit la concentration (et donc le pH) de la solution de H_2O_2 . Ce résultat montre que cette réaction s'auto entretient. A l'équilibre, la production et la consommation d'ions H_3O^+ sont égales et constantes comme montré précédemment (équation 7).

Afin de suivre le déroulement de la réaction, des mesures cinétiques par UV-visible ont été effectuées pour trois concentrations en H_2O_2 (2,8%, 11,3%, 30%) afin de déterminer quelle pouvait être l'influence du changement de concentration sur la cinétique de conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ (Figure 50).

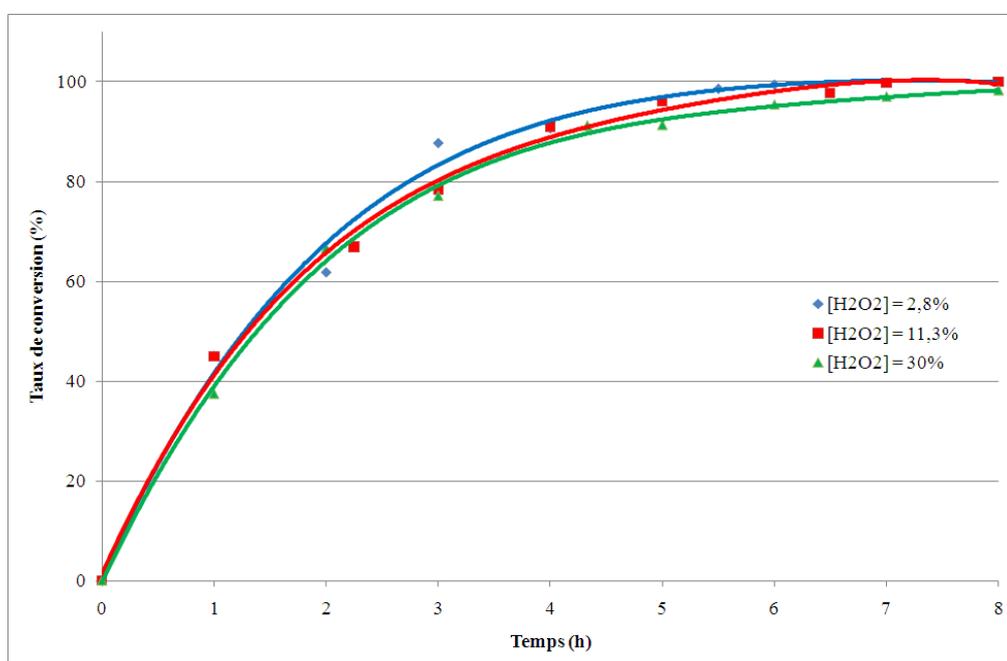


Figure 50: Etude cinétique de la conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ suivant la concentration de H_2O_2

Il apparaît que l'augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une faible diminution de la vitesse de réaction. Ceci s'avère étonnant étant donnée la forte diminution du pH accompagnant l'augmentation de la concentration. En effet, la dissolution de U_3O_8 devrait en être favorisée. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées afin d'expliquer ce résultat :

- Diminution de la vitesse de précipitation de $UO_4 \cdot 4H_2O$ en milieu fortement acide, c'est-à-dire à forte concentration en H_2O_2 . Cependant, cette hypothèse a rapidement pu être

écartée en ajoutant une solution de H_2O_2 à une solution de nitrate d'uranyle acidifiée à pH inférieur à 1 par ajout d'acide nitrique concentré. Dans ce cas, la précipitation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est immédiate.

- Augmentation de la viscosité du peroxyde d'hydrogène avec la concentration qui causerait un ralentissement de la migration des ions H_3O^+ au sein de la solution et donc une limitation de la dissolution de U_3O_8 , ce qui aurait pour conséquence un ralentissement de la conversion.

- A des valeurs de pH trop faibles, c'est-à-dire à concentration en H_2O_2 élevée, il y aurait redissolution de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formé qu'il faudrait ensuite reprécipiter ce qui ralentirait la conversion.

- Une forte concentration en H_2O_2 permettrait d'augmenter considérablement la vitesse de précipitation. L'uranium précipiterait alors dès sa dissolution et le peroxyde d'uranyle se formerait à la surface des grains de U_3O_8 . La surface des grains serait alors petit à petit recouverte de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ce qui diminuerait la surface de contact entre U_3O_8 et la solution et donc limiterait la vitesse de conversion. Cette hypothèse permettrait également d'expliquer pourquoi, dans le cas où la concentration en H_2O_2 est très élevée (30%), le taux de conversion final n'atteint pas tout à fait 100%. Cette hypothèse semble la plus logique, car un phénomène identique a déjà été observé pour la dissolution de UO_2 qui se trouvait ralentie à cause de la précipitation de peroxyde d'uranyle [CLAR-2005]. De plus, lorsque la taille des agglomérats de U_3O_8 est très élevée (de l'ordre du millimètre, une fine couche de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se forme en surface et U_3O_8 situé au cœur n'est pas converti (Figure 51).



Figure 51: Photo d'un grain de U_3O_8 d'environ 1mm de diamètre entouré d'une couche de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

➤ Cinétique suivant la température

La réaction de conversion étant une dissolution-précipitation, l'augmentation de la température devrait améliorer la cinétique en particulier celle de la partie dissolution [CASA-2008]. Les essais sont réalisés sur 0,5g de U_3O_8 MAR 12865 dans H_2O_2 1M avec une concentration en uranium de 50g/L.

Afin de vérifier cette hypothèse, la cinétique de la réaction a été suivie par UV-Visible comme précédemment (Figure 52).

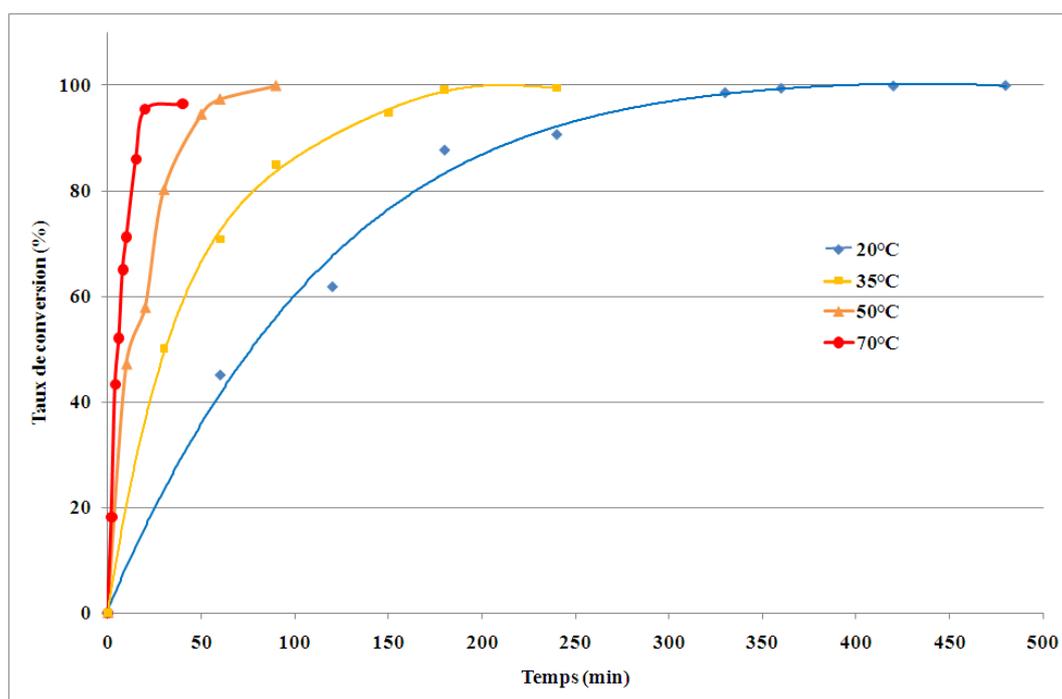


Figure 52: Cinétique de la réaction de conversion de U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$ suivant la température

La vitesse de conversion augmente effectivement de façon significative avec la température. La conversion est de 100% pour un temps de 8h à température ambiante et moins d'une heure à 70°C. Il est à noter qu'à cette température, la conversion n'est cependant pas totale même avec un rapport $H_2O_2/U = 4$, l'eau oxygénée se dégradant trop vite. Il est cependant possible de pallier à ce problème en n'ajoutant pas la totalité de l'eau oxygénée en début de réaction. En effet, l'ajout du peroxyde d'hydrogène sur toute la durée de la conversion permet d'atteindre 100% de conversion même à des rapports $H_2O_2/U < 4$.

Des températures supérieures à 70°C ont également été testées mais la dégradation de l'eau oxygénée devient alors trop importante et le taux de conversion s'effondre rapidement.

Ces températures ne pourront donc pas être appliquées au niveau industriel surtout pour des raisons économiques.

➤ Cas des concentrations en uranium plus élevées

Afin de réduire les coûts de production et limiter au maximum la quantité d'effluents liquides, il est nécessaire de limiter le volume en concentrant ceux-ci et en diminuant au maximum le rapport solution/solide. L'une des solutions est d'augmenter ce que nous appelons la concentration en uranium. Les concentrations en uranium testées ici sont situées entre 50 et 250g/L. Dans chaque cas, une masse variable de U_3O_8 MAR 12865 est placée dans de l'eau distillée puis un volume d'eau oxygénée 30% est ajouté de manière à avoir un volume total de 10mL et un rapport $H_2O_2/U = 2$ (Tableau 14).

Tableau 14: Quantité de réactifs utilisés suivant la concentration en uranium voulue

[U] (g/L)	m(U_3O_8) (g)	V(H_2O) (mL)	V(H_2O_2 30%) (mL)
50	0,5896	9,6	0,4
100	1,1792	9,2	0,8
150	1,7689	8,8	1,2
200	2,3585	8,4	1,6
250	2,9481	8	2

A faible concentration en uranium, l'eau oxygénée est toujours ajoutée en totalité dès le début de la conversion. A très haute concentration (250g/L), lorsque toute l'eau oxygénée est ajoutée en une seule étape, une augmentation de la température du milieu réactionnel conduit à l'évaporation quasi-totale de la solution et à la décomposition de l'eau oxygénée. Le taux de conversion de U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$ est alors très faible.

Une méthode permettant d'éviter cet échauffement est d'ajouter l'eau oxygénée en plusieurs fois. Différentes vitesses d'ajout ont été testées et il s'avère que pour avoir un taux de conversion de 100% et éviter toute dégradation de H_2O_2 ou évaporation de la solution, il est nécessaire de ne pas ajouter plus de 1/8 du volume d'eau oxygénée toutes les heures.

De plus, le suivi du pH entre chaque ajout d'eau oxygénée a permis de confirmer le mécanisme de dissolution-précipitation annoncé plus tôt (Figure 53).

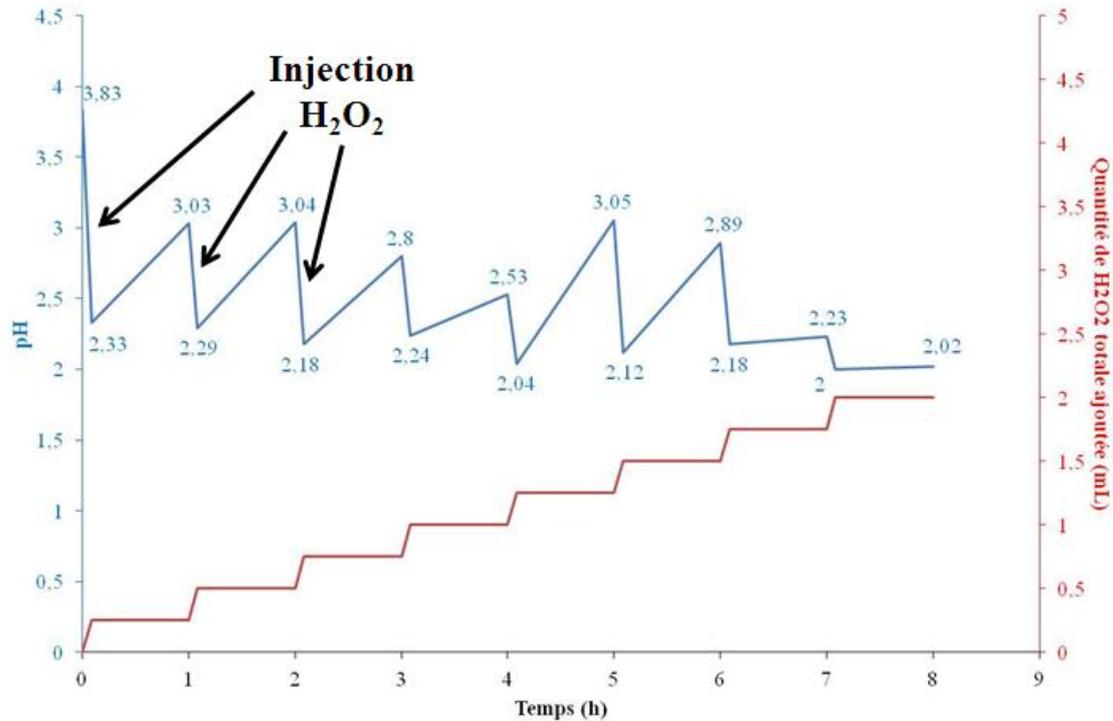


Figure 53 : Suivi pHmétrique de la réaction de conversion à concentration en uranium élevée

A chaque ajout d'eau oxygénée, il y a précipitation des ions uranyle ce qui participe à la création d'ions H_3O^+ puis, lorsque toute l'eau oxygénée est consommée, la lente dissolution de U_3O_8 va consommer les ions précédemment créés d'où une augmentation du pH. Ce mécanisme est confirmé par le dernier ajout après lequel le pH n'augmente plus car la totalité de U_3O_8 a été converti en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dans la suite du travail, lors de l'étude de l'influence de la concentration en uranium, 1/8 de la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour convertir le produit a été versé toutes les heures pendant 8 heures afin de garder le même mode opératoire pour chaque concentration en uranium testée.

Il est donc possible d'influencer fortement la cinétique de conversion en modifiant la température. En revanche, la concentration de l'eau oxygénée ne modifie que très peu la cinétique malgré la variation de pH qui l'accompagne. Il semble, concernant ce paramètre,

qu'un autre paramètre limite la conversion car un pH plus acide devrait améliorer la vitesse de conversion (en particulier au niveau de la dissolution). Enfin, la cinétique de conversion à haute concentration en uranium sera limitée par la vitesse d'ajout de l'eau oxygénée.

I.B. Influence du concentré uranifère sur la conversion

Afin de confirmer le mécanisme proposé et de vérifier la robustesse du procédé, des essais ont été effectués sur tous les concentrés miniers disponibles. Les essais se sont avérés concluants pour tous les concentrés constitués de UO_3 ou UO_2 . En revanche, lorsque la phase principale est U_3O_8 , la conversion s'avère impossible sauf dans le cas de U_3O_8 MAR 12865. Lors de ces essais non concluants, la non formation de $UO_4 \cdot 4H_2O$ est associée à l'augmentation du pH de 2 à 4.

Notons que les oxydes convertis facilement par action de H_2O_2 sont UO_2 et UO_3 , plus solubles que U_3O_8 et que U_3O_8 MAR 12865 présente la particularité de contenir du sulfate d'uranyle mis en évidence par diffraction des rayons X. Des expériences ont été conduites dans le but de dissocier l'influence de la présence d'ions uranyle dans le milieu (action de la dissolution) de celle de la présence d'ions sulfate. L'ensemble des expériences réalisées et les résultats auxquels elles ont conduit sont reportés dans le Tableau 15. Il est à noter que le concentré U_3O_8 MAC LEAN sera par la suite la référence concernant les concentrés non convertibles par simple action de H_2O_2 .

Tableau 15: Tests de conversion effectués pour l'étude du rôle du sulfate d'uranyle

Opération	Conversion de U_3O_8
Lavage du concentré MAR 12865 Elimination du sulfate d'uranyle	Non
Ajout de sulfate d'uranyle à MAC LEAN	Oui
Ajout de sulfate de magnésium à MAC LEAN	Non
Ajout de nitrate d'uranyle à MAC LEAN	Non
Ajout de nitrate d'uranyle ET de sulfate de magnésium à MAC LEAN	Oui

A l'issue de ces tests, il apparaît que c'est bien le sulfate d'uranyle qui permet la conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$. En effet, l'ajout d'ions uranyle seuls ou de sulfates seuls,

ne permet pas de convertir U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$. La présence de ces deux éléments s'avère donc être indispensable à la conversion.

I.C. Rôle du sulfate d'uranyle dans la conversion

Ce résultat a permis d'affiner le mécanisme réactionnel et de proposer les différentes étapes. Le sulfate d'uranyle étant très soluble, les ions UO_2^{2+} et SO_4^{2-} passent rapidement en solution. Les ions UO_2^{2+} libérés précipitent sous forme de $UO_4 \cdot 4H_2O$, libérant ainsi des ions H_3O^+ . Ces ions H_3O^+ , créés dès le début de la conversion, vont contribuer à démarrer la dissolution de U_3O_8 et à former de nouveaux ions UO_2^{2+} qui vont à leur tour précipiter sous forme de $UO_4 \cdot 4H_2O$, libérant ainsi de nouveaux ions H_3O^+ et ainsi de suite, formant ainsi un cycle (Figure 54). L'uranyle permettrait donc simplement d'apporter suffisamment de protons nécessaires à la dissolution de U_3O_8 .

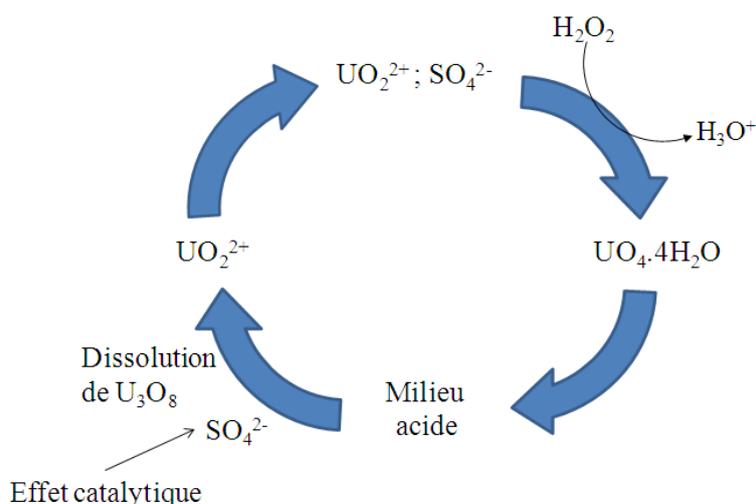


Figure 54: Cycle de conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$

L'impact des ions sulfate est en revanche moins bien compris. Il est possible qu'ils permettent de favoriser la dissolution de U_3O_8 en formant des complexes UO_2SO_4 [FOLC-1983] de même que l'ajout de carbonates facilite la dissolution de UO_2 dans le peroxyde d'hydrogène [GOLD-2006]. Notons que la présence de complexes UO_2CO_3 ou UO_2SO_4 va ralentir l'étape de précipitation en $UO_4 \cdot 4H_2O$.

Une autre hypothèse trouvée dans la littérature concerne le rôle favorable des sulfates sur l'étape d'oxydation. En effet, il a été montré que l'oxydation du Fer(II) et Fer(III) par H₂O₂ est plus rapide en présence d'ions SO₄²⁻ que d'ions Cl⁻ [TRUO-2004]. Ce phénomène serait induit par la formation de complexes fer-sulfate ou par la formation de radicaux libres (Tableau 16). Il pourrait être transposé au présent système mais aucune étude complémentaire n'a été menée en ce sens.

Tableau 16: Réactions pouvant intervenir dans le système Fe(II) - H₂O₂ - SO₄²⁻ [TRUO-2004]

	Reaction	Constant
I	$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons FeSO_4$	$2.29 \times 10^1 M^{-1}$ (I=0.1 M)
II	$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons FeSO_4^+$	$3.89 \times 10^2 M^{-1}$ (I=0.1 M)
III	$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons Fe(SO_4)_2^-$	$4.47 \times 10^3 M^{-2}$ (I=0.1 M)
IV	$H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^-$	$3.47 \times 10^1 (I=0.1 M)$
V	$H_2SO_4 + HO^\bullet \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H^+ + H_2O$	$1.4 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$
VI	$HSO_4^- + HO^\bullet \rightarrow SO_4^{\bullet-} + H_2O$	$3.5 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$
VII	$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} + HO^\bullet$	$6.6 \times 10^2 s^{-1}$
VIII	$SO_4^{\bullet-} + HO^- \rightarrow SO_4^{2-} + HO^\bullet$	$1.4 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$
IX	$SO_4^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + HO_2^\bullet$	$1.2 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$
X	$SO_4^{\bullet-} + HO_2^\bullet \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + O_2$	$3.5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
XI	$SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	$3.0 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$
XII	$SO_4^{\bullet-} + 1 e \rightarrow SO_4^{2-}$	$E^\circ = 2.43 V$

Cette étude montre donc qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter forcément des sulfates mais un complexant au milieu et qu'il devrait être possible de remplacer le sulfate d'uranyle par de l'acide sulfurique, celui-ci fournissant également des ions H₃O⁺. Ceci a été testé avec U₃O₈ MAC LEAN et la conversion a bien lieu.

Une étude concernant la quantité d'acide sulfurique ajoutée au milieu réactionnel a donc été réalisée. Cette étude a deux objectifs : déterminer quelle est l'influence de la quantité d'acide sulfurique ajoutée sur la formation de UO₄.4H₂O et fixer la quantité minimum permettant de convertir U₃O₈ en UO₄.4H₂O.

Chapitre III : Etude de la réactivation par le peroxyde d'hydrogène

Dans chaque cas, le concentré utilisé est U_3O_8 MAC LEAN, la concentration en uranium est de 50 g/L, la concentration de la solution d'acide sulfurique est 0,89M et la concentration de la solution de H_2O_2 est de 1 mol/L. Enfin, le rapport H_2O_2/U est fixé à 4.

Tableau 17: Essais réalisés sur l'influence de la quantité de sulfate

N° de test	Rapport molaire S/U	$[SO_4^{2-}]$ dans le milieu (mol/L)
S1	1	0,2092
S2	0,5	0,1068
S3	0,25	0,0534
S4	0,1875	0,0352
S5	0,125	0,0267

L'augmentation de la quantité d'acide sulfurique devrait permettre d'améliorer la vitesse de dissolution de U_3O_8 . En revanche, une augmentation de la quantité de sulfate dans le milieu ralentirait la précipitation de $UO_4 \cdot 4H_2O$ et la diminution du pH favoriserait la redissolution de $UO_4 \cdot 4H_2O$ [FOLC-1983] ce qui aurait une influence néfaste sur la cinétique de conversion.

Le temps de conversion et le pH du milieu réactionnel ont dans un premier temps été mesurés en fonction du rapport S/U (Figure 55).

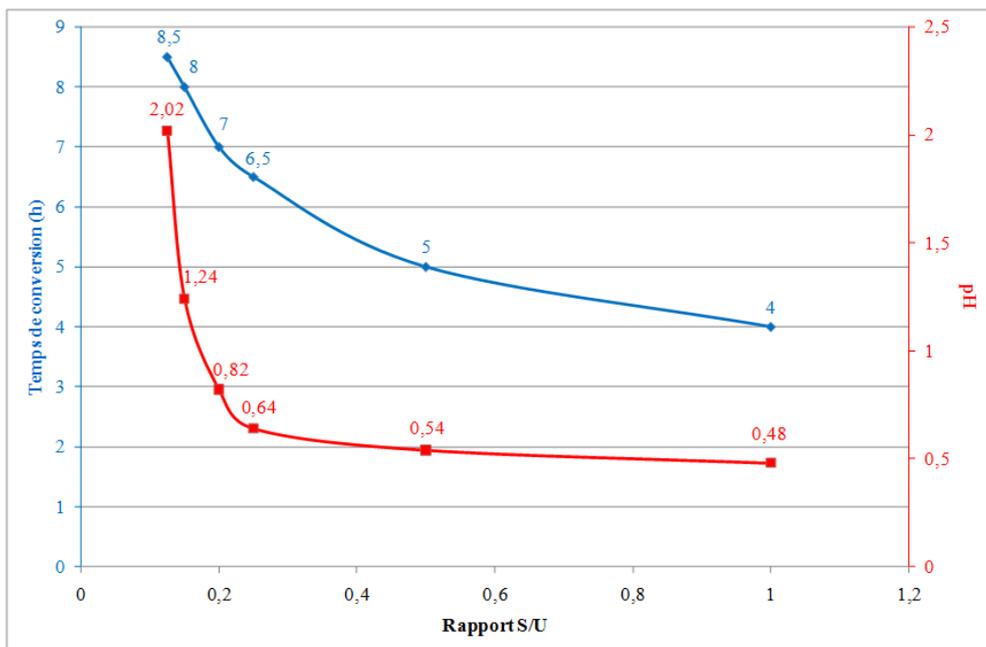


Figure 55: Temps de conversion et pH suivant le rapport S/U

Logiquement, l'augmentation du rapport S/U et donc l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique, entraîne une diminution du pH. Dans le cas du rapport S/U minimum (0,125), le pH est d'environ 2, ce qui correspond au pH mesuré dans le cas de la conversion de MAR 12865 dans les mêmes conditions. Ceci montre bien que l'ajout d'acide sulfurique permet de se remettre dans les bonnes conditions pour convertir les concentrés uranifères. De plus, il apparaît que, dans ces conditions, le temps de conversion est proche de celui nécessaire pour convertir MAR 12865.

Cependant, les sulfates résiduels dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peuvent poser ensuite problème car durant la réduction de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en UO_2 avant hydrofluoration, les sulfates résiduels sont généralement éliminés sous forme de H_2S qui contribue fortement à la corrosion des fours LC où est effectuée la réduction. Bien qu'il soit possible d'en éliminer une bonne partie en lavant le composé final à l'eau, nous avons quand même testé une autre alternative.

Afin d'éviter l'ajout d'ions difficiles à éliminer par la suite, l'utilisation d'un acide organique, qui se dégraderait lors de la calcination, semble être une bonne alternative. L'utilisation de l'acide oxalique permettrait d'éviter le phénomène de corrosion, celui-ci se dégradant essentiellement sous forme de CO_2 . Dans cette optique, l'utilisation de cet acide semble adaptée de par ces capacités complexantes avec l'uranium.

L'utilisation d'acide oxalique en supplément de H_2O_2 a permis de convertir le concentré MAC LEAN en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Contrairement à l'acide sulfurique, le rapport $\text{C}_2\text{O}_4/\text{U}$ n'a pas d'impact sur la vitesse de conversion. En effet, dans tous les cas, la conversion totale de U_3O_8 en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nécessite environ 15h. Le temps de conversion est donc ici doublé par rapport à celui nécessaire lors de l'utilisation de H_2SO_4 . En revanche, la quantité d'acide nécessaire est moins importante avec un rapport $\text{C}_2\text{O}_4/\text{U}$ minimum de 0,05. Ce phénomène peut être expliqué par la nature plus complexante de cet acide par rapport à l'acide sulfurique. Les ions oxalate vont permettre de dissoudre plus facilement U_3O_8 mais vont fortement ralentir la précipitation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et donc la libération d'ions H_3O^+ . Ceci va alors induire une diminution de la vitesse de conversion.

L'ajout d'acide complexant en supplément de l'eau oxygénée permet donc de convertir tout les concentrés miniers en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'acide sulfurique semble être le meilleur candidat car il permet une conversion plus rapide malgré une quantité minimum nécessaire plus importante et le risque de présences d'ions sulfate dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

II. Optimisation du procédé de conversion

Une étude systématique de chaque paramètre intervenant lors de la conversion a été effectuée afin d'optimiser le procédé au travers des objectifs suivants :

- (i) Qualité du produit du point de vue de sa réactivité en hydrofluoration et de sa pureté.
- (ii) Minimisation de la quantité de réactifs utilisée
- (iii) Minimisation des fuites en uranium.

L'étude a été menée sur le concentré U_3O_8 MAR 12865, celui-ci étant convertible sans autre ajout que H_2O_2 . L'influence de l'ajout d'un complexant (acide sulfurique ou oxalique) a été testée sur le concentré U_3O_8 MAC LEAN, initialement réfractaire à la conversion.

II.A. Mode opératoire de synthèse

La première étape, dans le cadre de la réactivation par le peroxyde d'hydrogène, a été de choisir le mode opératoire de synthèse du peroxyde d'uranyle à partir des oxydes d'uranium. Trois procédés ont été envisagés :

- Evaporation d'une solution de peroxyde d'hydrogène au contact de l'oxyde de départ
- Pulvérisation d'une solution de H_2O_2 concentrée en faible quantité sur l'oxyde de départ et élimination du surplus de liquide lors du séchage
- Mise en suspension du concentré uranifère dans une solution de H_2O_2 suivie d'une étape de filtration et de séchage.

Chaque méthode a été testée afin de déterminer celle utilisée par la suite pour faire varier les paramètres réactionnels.

II.A.1. Description des protocoles expérimentaux

- Conversion par « évaporation »

Dans cette méthode, 10 mL de peroxyde d'hydrogène de concentration de 1M (2,8%) sont ajoutés à 0,5g de U_3O_8 MAR 12865 placés dans un bécher. Le mélange est agité pendant une heure afin de bien homogénéiser le milieu. Le mélange est ensuite laissé à température ambiante pendant une semaine environ, temps nécessaire à l'évaporation totale de la solution.

Bien que cette méthode, offre l'avantage de conduire à un produit entièrement converti sans produire d'effluent, elle présente un inconvénient majeur pour sa mise en place à l'échelle industrielle associée à un temps de conversion et de stockage en cuve à évaporation trop long. Les résultats obtenus par cette méthode seront tout de même comparés aux deux autres méthodes.

- Conversion par « pulvérisation »

La méthode par pulvérisation nécessite, contrairement à l'évaporation, d'utiliser une solution en H_2O_2 très concentrée. La méthode consiste à pulvériser le peroxyde d'hydrogène en fines gouttelettes sur le solide uranifère agité par des pales. Dans ce cas, 0,5g de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans un réacteur et mis en mouvement par un agitateur à pales. 1mL d'une solution de H_2O_2 à 30% est pulvérisé finement sur la poudre grâce à une buse de pulvérisation. Le mélange forme alors une boue de couleur grise qui est laissée sous agitation pendant une heure et placée à l'étuve à 70°C afin d'être séchée pendant une nuit.

Le principal avantage de cette méthode est la faible quantité de solution utilisée pendant la conversion. De plus, le séchage de la boue formée permet d'évacuer le surplus d'humidité et donc d'éviter la formation d'effluents à retraiter. Enfin, le temps nécessaire à la formation du produit est beaucoup plus court que pour la méthode précédente.

- Conversion par « filtration »

La méthode par filtration consiste à convertir U_3O_8 en $UO_4.4H_2O$ directement dans le milieu peroxyde et à évacuer mécaniquement le surplus de solution. Pour cela, 0,5g de U_3O_8 MAR 12865 sont placés dans un bécher et 10 mL de H_2O_2 1M sont ajoutés. Le mélange est

laissé sous agitation pendant huit heures, temps nécessaire à la conversion totale de l'oxyde en peroxyde. Il est ensuite filtré et laissé à température ambiante jusqu'à séchage complet.

Industriellement, cette méthode semble la plus facile à appliquer. En effet, sa mise en place aurait un coût plus faible que les deux autres méthodes car elle repose sur le principe d'un réacteur parfaitement agité déjà utilisé dans le milieu industriel. De plus, lors de la filtration du produit, un lavage peut être effectué afin d'éliminer les éventuelles impuretés.

II.A.2. Comparaison des composés obtenus

La comparaison des diagrammes de diffraction X (Figure 56) des composés obtenus montre que le produit obtenu par l'évaporation et filtration correspond à $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alors que $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par pulvérisation. La formation de cette dernière phase est induite par le séchage à 70°C effectué après pulvérisation [WALE-1974].

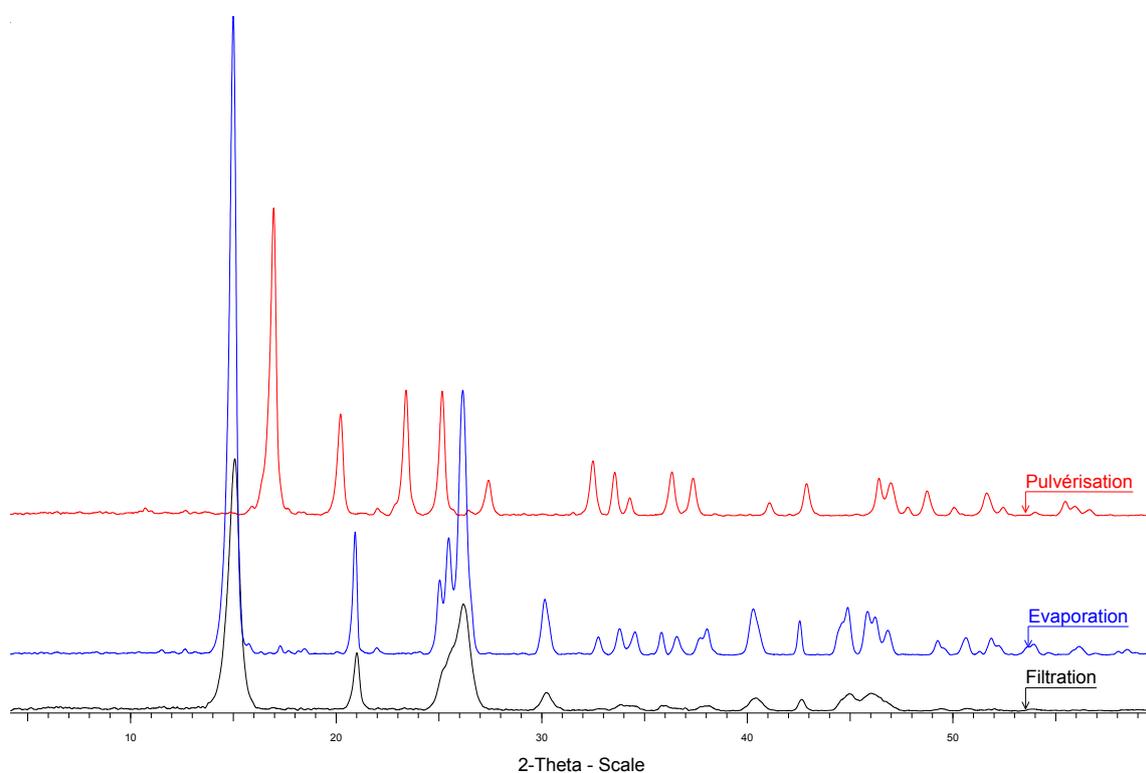


Figure 56: Diagramme DRX des phases obtenues selon les trois méthodes de synthèse

Notons que le diagramme de diffraction du produit obtenu par évaporation présente des raies plus étroites et plus intenses caractéristiques d'un produit mieux cristallisé. Ceci résulte de la cinétique de réaction beaucoup plus lente par évaporation que par filtration.

Les sulfates présents initialement dans le concentré uranifère (sous la forme α - $(\text{UO}_2\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [ZALK-1978] se retrouvent sous forme de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [VLCE-2009] dans le composé final lors de la conversion par pulvérisation ou évaporation (Figure 57). En revanche, aucun sulfate n'apparaît lors de la conversion par filtration.

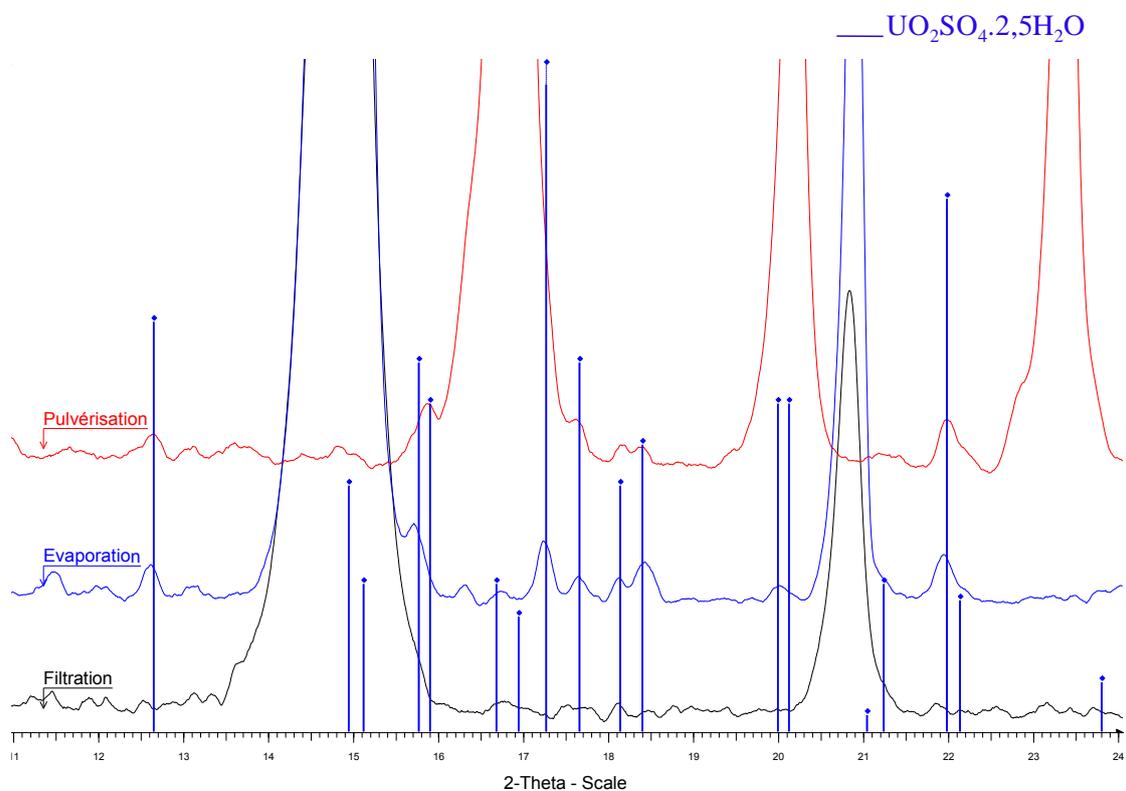


Figure 57: Observation de la phase secondaire dans les produits issus de l'évaporation et de la pulvérisation

Ce résultat confirme les précédentes observations (Chapitre II) et montre l'intérêt de la filtration associant conversion et purification des concentrés uranifères.

Tous les produits formés se présentent sous forme d'aiguilles. Dans le cas de la filtration et de l'évaporation, les aiguilles ont une longueur d'environ 500 nm et une largeur proche de 50 nm (Figure 58a). De plus, elles semblent peu agglomérées. Dans le cas de

l'évaporation, les aiguilles sont plus courtes et plus larges et sont très agglomérées (Figure 58b). Cette forte agglomération est probablement liée à l'absence d'agitation durant la formation du peroxyde d'uranyle.

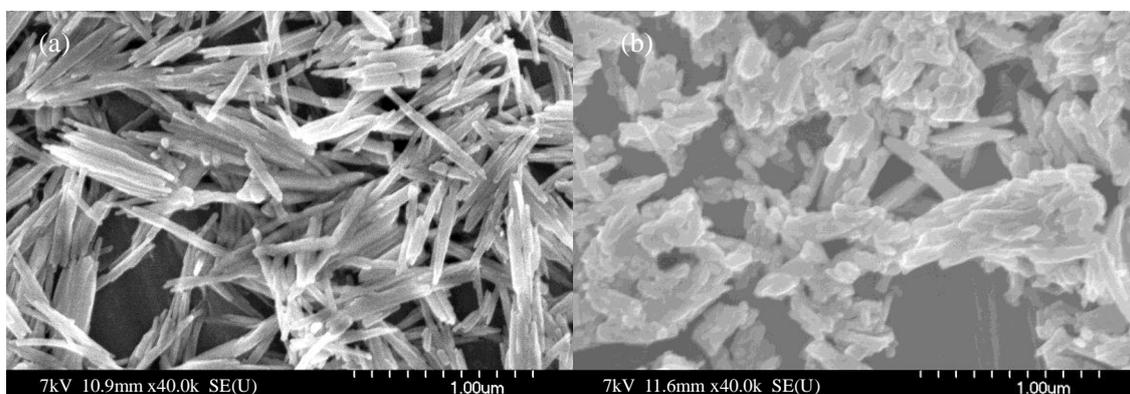


Figure 58: Images MEB du produit obtenu par filtration (a) et évaporation (b)

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode BET et la répartition poreuse par la méthode BJH (Annexe 2). Il s'avère que les valeurs de ces deux paramètres sont fortement influencées par la méthode de synthèse.

Les résultats montrent que la surface spécifique est fortement liée à la cinétique de réaction et que plus la méthode permettant d'obtenir le peroxyde d'uranyle est lente, plus la surface spécifique diminue (Figure 59).

D'après les valeurs obtenues, la méthode de filtration offre l'avantage, en plus de contribuer à purifier le concentré uranifère, de conduire à des produits ayant les aires spécifiques les plus élevées. La très faible aire spécifique du produit obtenu par évaporation peut s'expliquer par le fait que les cristallites sont très agglomérées dans le composé.

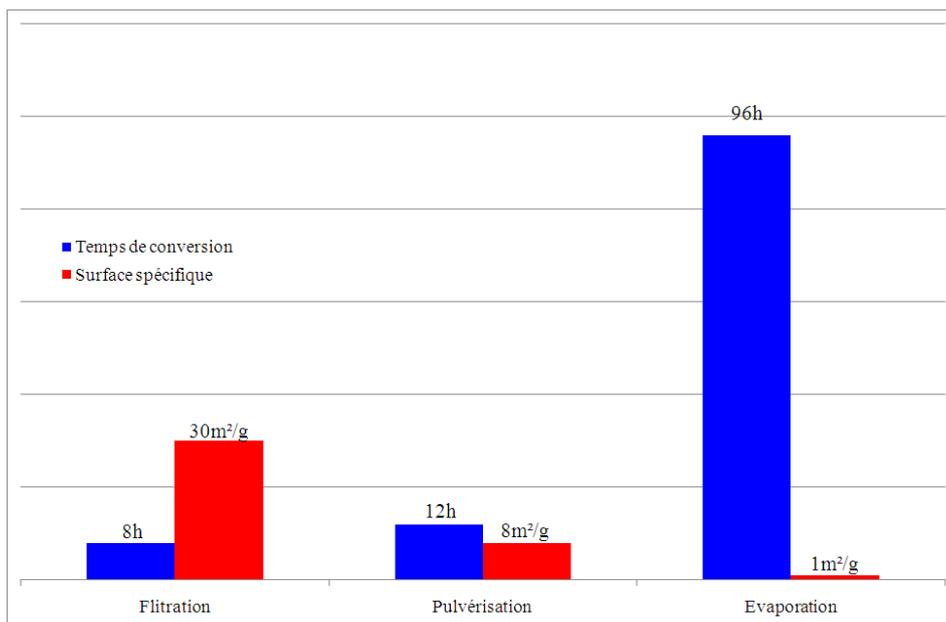


Figure 59: Temps de conversion et surface spécifique selon la méthode de conversion

Les mesures de répartition poreuse montrent également des différences suivant la méthode de synthèse (Figure 60).

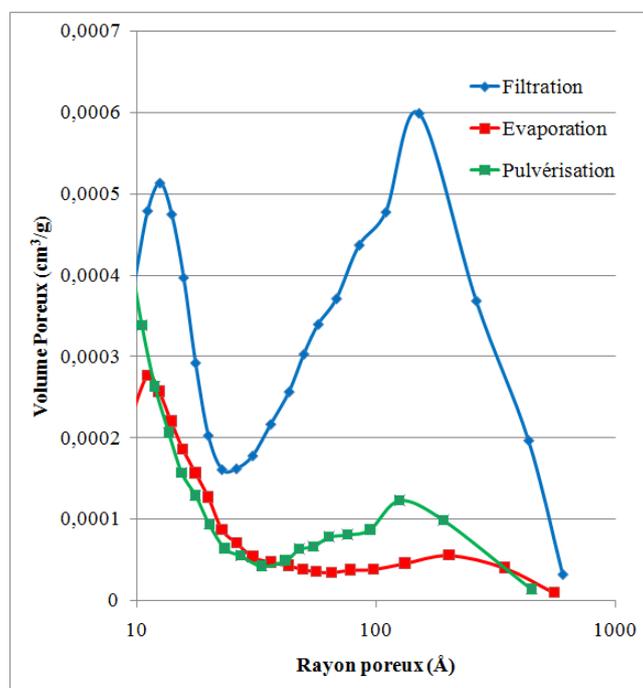


Figure 60: Répartition de la porosité suivant la méthode de synthèse

Dans les trois cas, deux familles de pores sont observées : l'une centrée sur une valeur de rayon poreux de 12\AA et l'autre sur 200\AA . Les courbes obtenues sont en accord avec les valeurs de surface spécifique mesurées pour les trois composés. Les composés ayant l'aire spécifique la plus élevée possèdent un nombre de pores élevé en particulier dans le cas de la filtration.

Des trois méthodes testées, il apparait donc que la méthode par filtration est la plus avantageuse du point de vue de la surface spécifique et de la purification. Afin de valider la méthode pour la suite des travaux, les produits ont été testés en hydrofluoration afin de comparer leur réactivité (Figure 61).

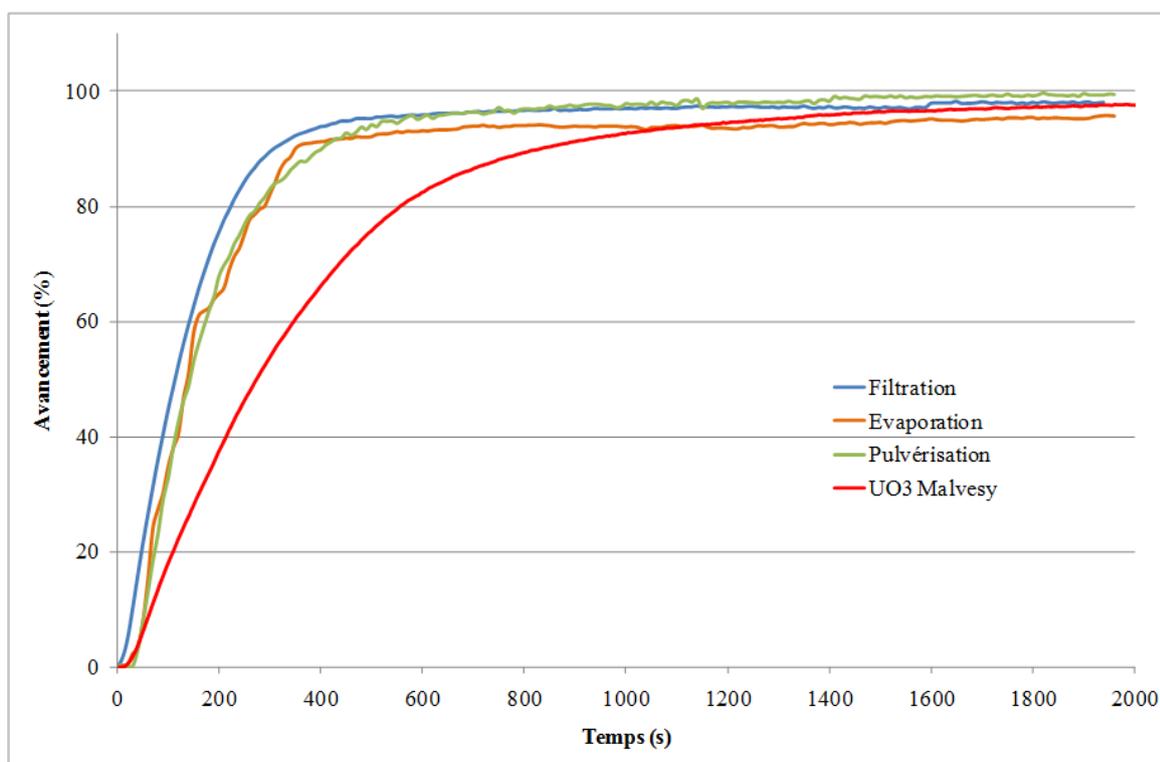


Figure 61: Test en hydrofluoration en fonction de la méthode de synthèse

D'après ces résultats, il semble que la méthode par filtration permette d'obtenir un produit légèrement plus réactif en hydrofluoration. Il faut cependant noter que, quelle que soit la méthode utilisée pour synthétiser le peroxyde d'uranyle, la réactivité est plus élevée que celle de UO_3 Malvesy. De plus, il apparait que la différence de surface spécifique des trois produits n'influence que très peu la réactivité. Il est probable que la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

est due à sa morphologie originale et que, lors de la réduction en UO_2 , la surface spécifique devienne presque identique pour les trois produits.

Afin de vérifier cette hypothèse, les composés $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formés par évaporation et filtration ont été calcinés à 300°C jusqu'à former UO_3 amorphe [WHEE-1964] dont la surface spécifique a été mesurée. L'aire spécifique de UO_3 issu du composé obtenu par évaporation est d'environ $5 \text{ m}^2/\text{g}$ tandis que celle de UO_3 amorphe ex $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ filtré est d'environ $17 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique diminue donc lors de la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ possédant une forte aire spécifique au départ et elle augmente dans le cas contraire. Il est possible qu'à plus haute température, les surfaces spécifiques convergent vers une valeur commune lors de l'obtention de UO_2 .

La méthode de synthèse n'influe donc pas directement sur la réactivité du produit malgré les variations de morphologie et de surface spécifique. En revanche, la filtration permet d'obtenir des produits de plus grande pureté et plus rapidement, ce qui est un atout au niveau industriel. Cette méthode a donc été validée et utilisée pour la suite de l'étude.

II.B. Relation oxyde / morphologie / réactivité

La caractérisation des concentrés uranifères a montré qu'ils contenaient soit UO_2 , soit UO_3 hydraté ou non, soit le plus souvent U_3O_8 . La conversion en peroxyde doit donc pouvoir être effectuée sur ces trois oxydes. Les tests réalisés sur trois concentrés miniers de composition différente (U_3O_8 MAR 12865, UO_2 ZHELTY, UO_3 MALVESY) ont montré que tous les échantillons étaient convertis en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par action de H_2O_2 1M.

Une étude du taux de conversion par UV-Visible montre que, dans les conditions expérimentales choisies, huit heures sont nécessaires pour convertir U_3O_8 et quatre pour UO_2 . Dans le cas de UO_3 , des analyses intermédiaires du produit par DRX montrent que celui-ci s'hydrate pour former $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durant la conversion en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui est complète après trois heures. Il est logique d'observer un temps de conversion plus court pour UO_3 , celui-ci est en effet plus soluble d'une part et, d'autre part, il contient l'uranium au degré d'oxydation VI ce qui évite l'étape d'oxydation. Le temps de conversion plus élevé pour U_3O_8 est surtout induit par sa plus grande stabilité et sa faible solubilité.

L'étude de la surface spécifique montre que celle-ci est fortement influencée par la nature de l'oxyde de départ. Dans ce cas, plus le composé est converti rapidement, plus la surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a tendance à diminuer (Figure 62).

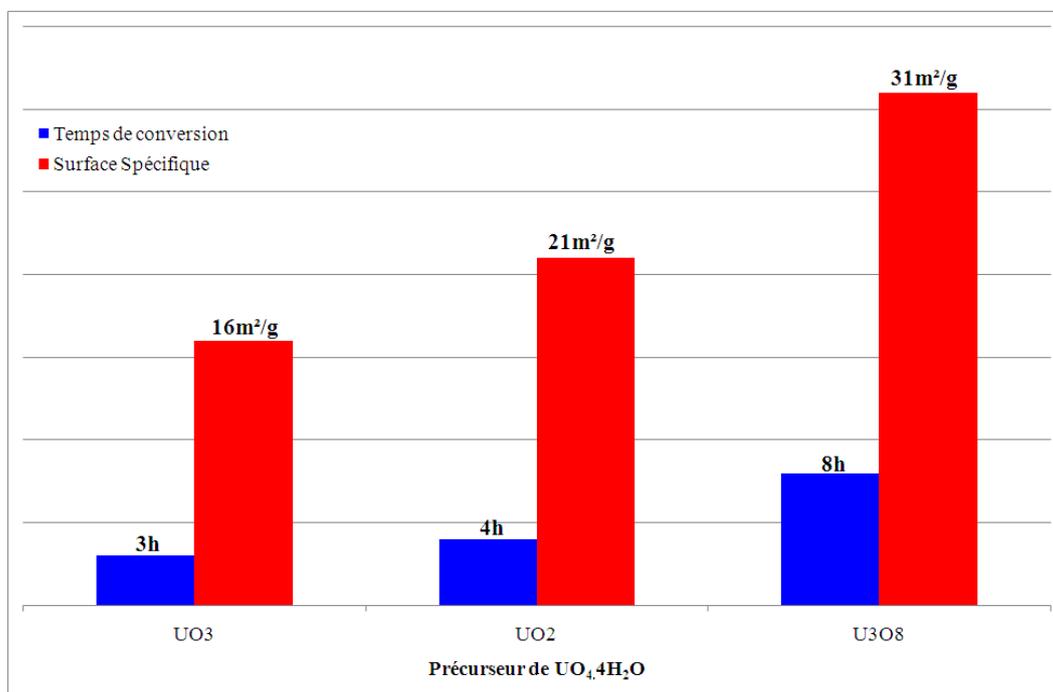


Figure 62: Temps de conversion et surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ selon la nature du précurseur

Ceci peut être expliqué par les différences morphologiques (Figure 63). Dans le cas où le réactif est UO_2 , le peroxyde d'uranyle formé se présente sous forme de « plaquettes » qui vont former des agrégats dont la taille est supérieure à 500nm. $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex UO_3 présente une morphologie ovoïde présageant un début de formation d'aiguilles. Le composé obtenu à partir de U_3O_8 forme des aiguilles comme observé précédemment. Cependant, malgré une taille de particules plus élevée dans le cas de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex UO_2 , la surface spécifique est légèrement plus élevée que celle de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex UO_3 . Ceci peut résulter d'une plus forte agglomération des particules dans le cas de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex UO_3 . La surface spécifique va donc dépendre de deux phénomènes : la taille des particules et leur agglomération. Un temps de conversion plus lent peut permettre d'obtenir des cristallites de taille plus élevée mais pas forcément de diminuer la surface spécifique.

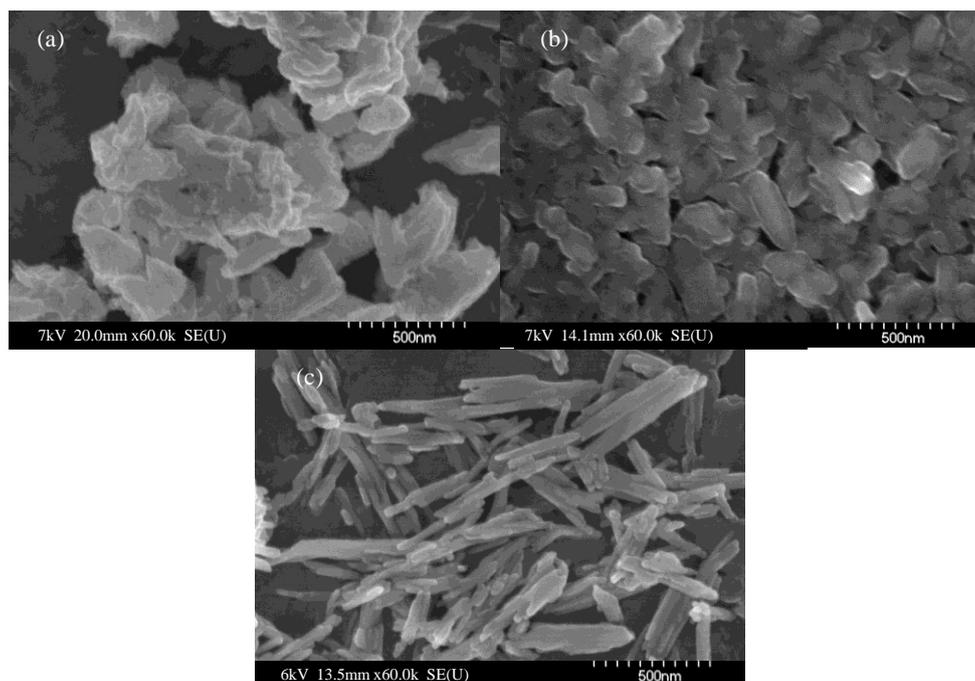


Figure 63: Morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant le précurseur : UO_2 (a), UO_3 (b), U_3O_8 (c)

L'influence de la morphologie et de la surface spécifique sur la réactivité en hydrofluoration a été étudiée (Tableau 18). Dans tous les cas, la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est proche de celle de UO_3 MALVESY, ce qui est l'objectif recherché. Les variations au niveau des vitesses de conversion montrent que la réactivité semble davantage dépendre de la taille des particules et/ou de leur morphologie plutôt que de la surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La morphologie la plus adaptée est donc la forme d'aiguilles mises en évidence pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 .

Tableau 18: Taux de transformation en UF_4 après 10 min selon le précurseur de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Oxyde de départ	Taux de formation de UF_4 après 10 min (%)
UO_2	75
UO_3	81
U_3O_8	93
UO_3 MALVESY	83

II.C. Influence des paramètres expérimentaux sur la microstructure et la réactivité de $UO_4 \cdot 4H_2O$

Les différents paramètres expérimentaux vont plus ou moins influencer la morphologie et donc la réactivité de $UO_4 \cdot 4H_2O$ en hydrofluoration. L'évolution de la taille et de la forme des cristallites a été observée et des mesures de surface spécifique ont été effectuées. Pour terminer, des tests en hydrofluoration ont permis de définir précisément les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir le produit le plus réactif.

II.C.1. Influence de la composition du milieu réactionnel

➤ **Influence des ions en présence**

Il est possible d'obtenir $UO_4 \cdot 4H_2O$ par ajout d'eau oxygénée à une solution de nitrate d'uranyle. Obtenu de cette manière, le peroxyde d'uranyle tétrahydraté (lavé ou non à l'eau déminéralisée) se présente sous forme de sphères dont le diamètre varie entre 50 et 150 nm (Figure 64a). En revanche, dans le cas où le produit est obtenu à partir de U_3O_8 , il se présente sous forme d'aiguilles comme vu précédemment (Figure 64b).

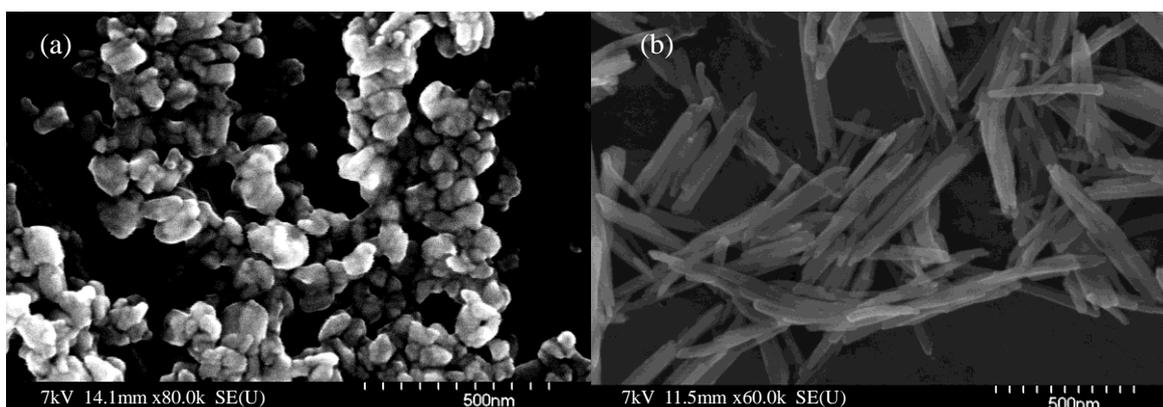


Figure 64: Images MEB de $UO_4 \cdot 4H_2O$ ex nitrate d'uranyle (a) et de $UO_4 \cdot 4H_2O$ ex U_3O_8 MAR 12865 (b)

Une première hypothèse expliquant la différence de morphologie concerne la méthode d'obtention elle-même. En effet, dans le cas de la synthèse à partir de U_3O_8 , $UO_4 \cdot 4H_2O$ est formé lentement ce qui favorise la formation d'aiguilles. En revanche, la précipitation

instantanée lors de la formation à partir de nitrate d'uranyle provoque une cristallisation immédiate du composé sous forme de petites cristallites sphériques.

La seconde hypothèse concerne le milieu dans lequel est formé le peroxyde d'uranyle. En effet, dans le cas où le précurseur est le nitrate d'uranyle, le milieu est saturé en nitrates. Cette présence de nitrates peut influencer la morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Afin de déterminer si cette morphologie est induite par la méthode de synthèse (précipitation directe) ou par la présence de nitrates, $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé à partir d'une solution de sulfate d'uranyle. Pour cela, une solution de peroxyde d'hydrogène 1M est ajoutée en excès à une solution de sulfate d'uranyle 0,5M. Le composé précipite immédiatement et est filtré. Aucun lavage n'est effectué sur le produit qui est séché à température ambiante afin d'obtenir $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'observation par MEB montre alors que $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme d'aiguilles (Figure 65). Celles-ci possèdent une longueur d'environ $1 \mu\text{m}$ et une largeur comprise entre $0,2$ et $0,3 \mu\text{m}$.

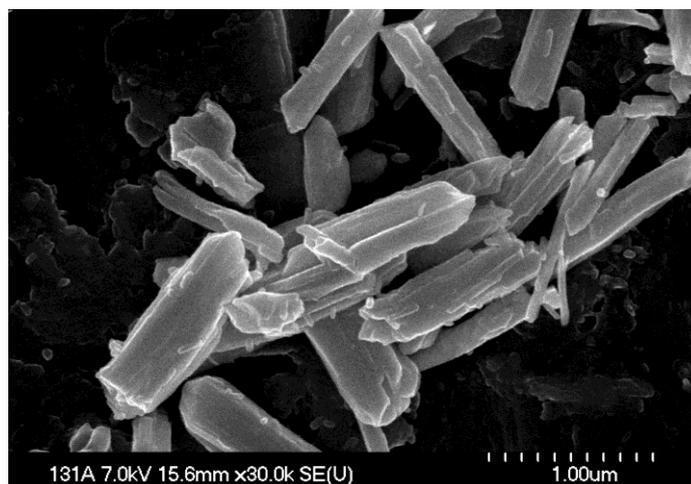


Figure 65: Image MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex sulfate d'uranyle

La comparaison avec le composé obtenu à partir de U_3O_8 Mac Arthur montre que ces aiguilles ont une taille plus élevée ce qui tend à prouver que la présence des sulfates favorise le développement des aiguilles. En revanche, leur formation semble être inhibée lorsque le milieu réactionnel contient une quantité de nitrates élevée.

Des différences au niveau de la surface spécifique ont également été observées. La surface spécifique mesurée pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formé à partir de nitrate d'uranyle est de $12 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle est environ deux à trois fois plus faible que celle mesurée pour un composé dont le précurseur est U_3O_8 et qui peut atteindre jusqu'à $30 \text{ m}^2/\text{g}$. De plus, des mesures de porosité montrent une répartition poreuse différente selon la méthode de synthèse (Figure 66).

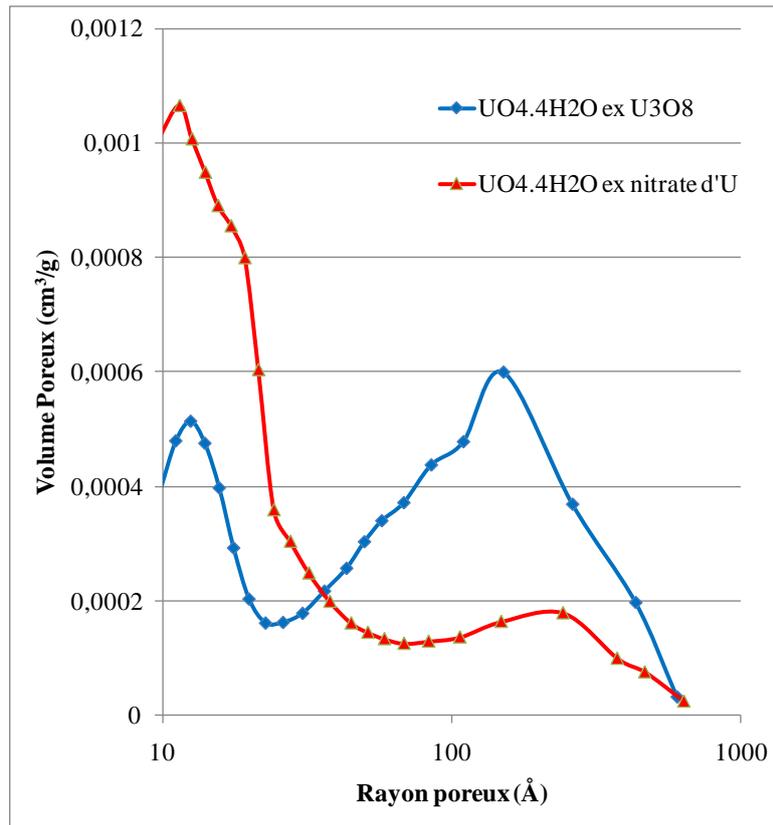


Figure 66: Répartition poreuse de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 et ex nitrate d'uranyle

Dans les deux cas, deux familles de pores sont observées principalement autour des valeurs de rayon poreux de 10 Å et 150 Å . Dans le cas du produit dont le précurseur est U_3O_8 , le volume poreux est réparti de façon quasiment égale entre les deux familles. En revanche, dans le cas où le précurseur est le nitrate d'uranyle, la majeure partie du volume poreux est représentée par des pores de petite taille dont le rayon est d'environ 10 Å . Ceci pourrait expliquer la différence de surface spécifique entre les deux composés.

La réactivation pouvant être également effectuée en présence d'ions oxalates, la morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu à partir de U_3O_8 MAC LEAN en présence d'acide oxalique a également été observée (Figure 67).

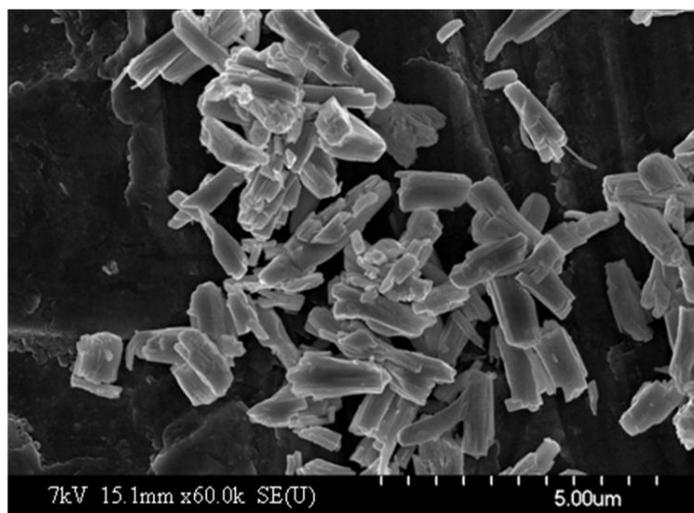


Figure 67: Morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu en présence d'ions oxalates (rapport $\text{C}_2\text{O}_4/\text{U} = 0,25$)

Le composé se trouve plutôt sous forme de parallélépipèdes dont la taille est très élevée par rapport aux aiguilles. Même au rapport minimum ($\text{C}_2\text{O}_4/\text{U} = 0,05$), ceux-ci ont une longueur pouvant atteindre $1\mu\text{m}$ et une largeur comprise entre 300 et 500nm.

Les différents composés ont ensuite été testés en hydrofluoration (Figure 68) afin de vérifier l'impact de ces différentes morphologies sur la réactivité.

Apparemment, la présence de nitrates et la conservation des sphères que cela entraîne, a un impact négatif sur la réactivité du produit final. De même, la présence d'oxalate contribuant à la formation de particules de taille élevée entraîne une réactivité plus faible du peroxyde d'uranyle formé qui sera moins réactif que celui formé à partir de U_3O_8 MAR 12865, c'est-à-dire en présence de sulfates. Ceci conforte l'hypothèse que le paramètre déterminant quand à la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration est la morphologie. Cependant, il est à noter que, même si $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ final ne possède pas la forme d'aiguilles, le taux et la vitesse de conversion restent satisfaisants dans le cas où le précurseur est le nitrate d'uranyle.

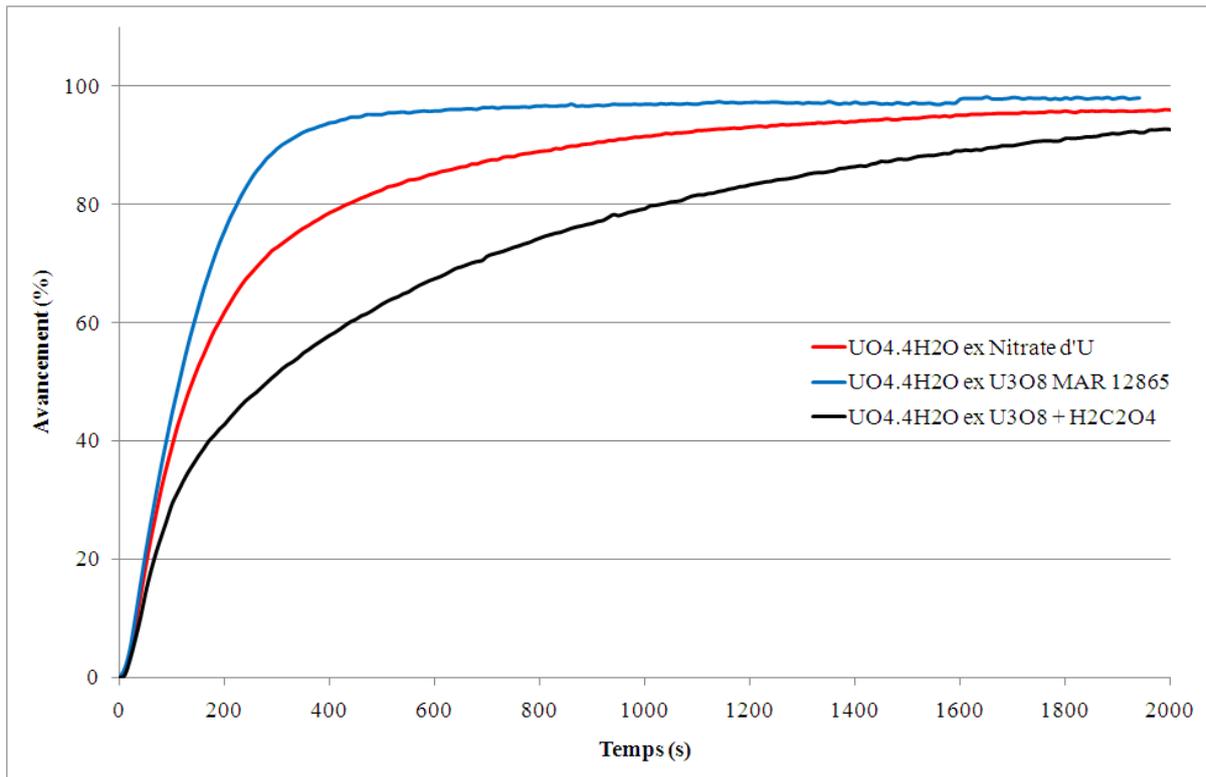


Figure 68: Réactivité de $UO_4.4H_2O$ suivant les ions en présence lors de la conversion

Il apparaît donc que certaines espèces présentes dans le milieu réactionnel vont fortement influencer la morphologie du peroxyde d'uranyle. Les sulfates ont tendance à induire la formation d'aiguilles, les nitrates celle de sphères et les oxalates celle de parallélépipèdes de taille élevée. Ceci aura alors un impact direct sur la réactivité en hydrofluoration.

➤ **Influence de la quantité d'acide sulfurique lors de conversion**

Comme vu précédemment, il pourra être nécessaire d'ajouter de l'acide à l'eau oxygénée pour convertir les oxydes réfractaires à la peroxydation.

Les mesures de surface spécifique montrent une décroissance lorsque le rapport S/U augmente (Figure 69). En effet, au rapport S/U minimum, la surface spécifique de $UO_4.4H_2O$ est d'environ $20m^2/g$ et elle chute jusqu'à $11m^2/g$ pour un rapport de 1.

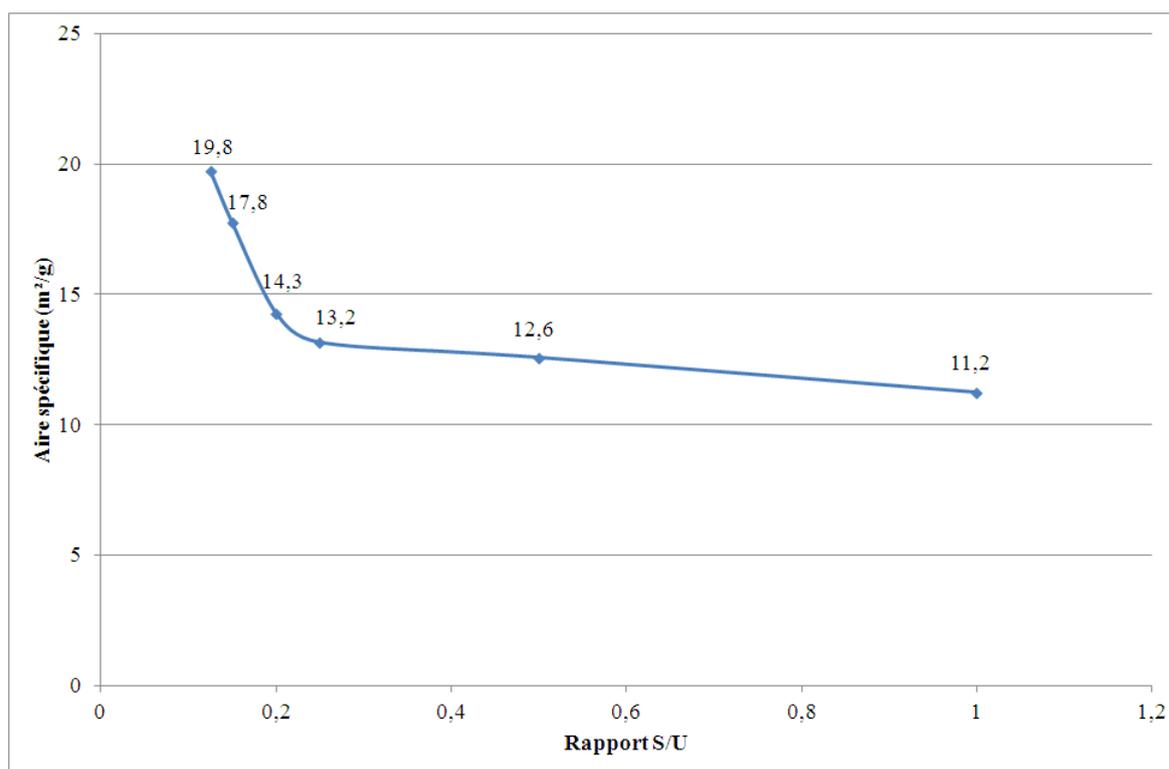


Figure 69: Surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant le rapport S/U

Cette diminution d'aire spécifique peut être associée à un changement au niveau de la morphologie comme le montre les images MEB (Figure 70).

Lorsque le rapport S/U augmente, la taille des aiguilles de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ augmente fortement. Leur longueur peut atteindre $3,5\mu\text{m}$ et leur largeur $0,5\mu\text{m}$ au rapport S/U = 1. La diminution de surface spécifique peut donc être associée directement à l'augmentation de la taille des cristallites.

D'après la littérature, la taille des cristallites a tendance à augmenter quand la concentration des espèces en solution augmente [YANQ-2001] ou le pH diminue [HELL-1998]. Dans notre cas, lorsque la quantité d'acide sulfurique augmente, la dissolution de U_3O_8 est favorisée et la concentration en ions UO_2^{2+} plus importante. L'accumulation de ces deux paramètres va alors provoquer une croissance cristalline plus importante.

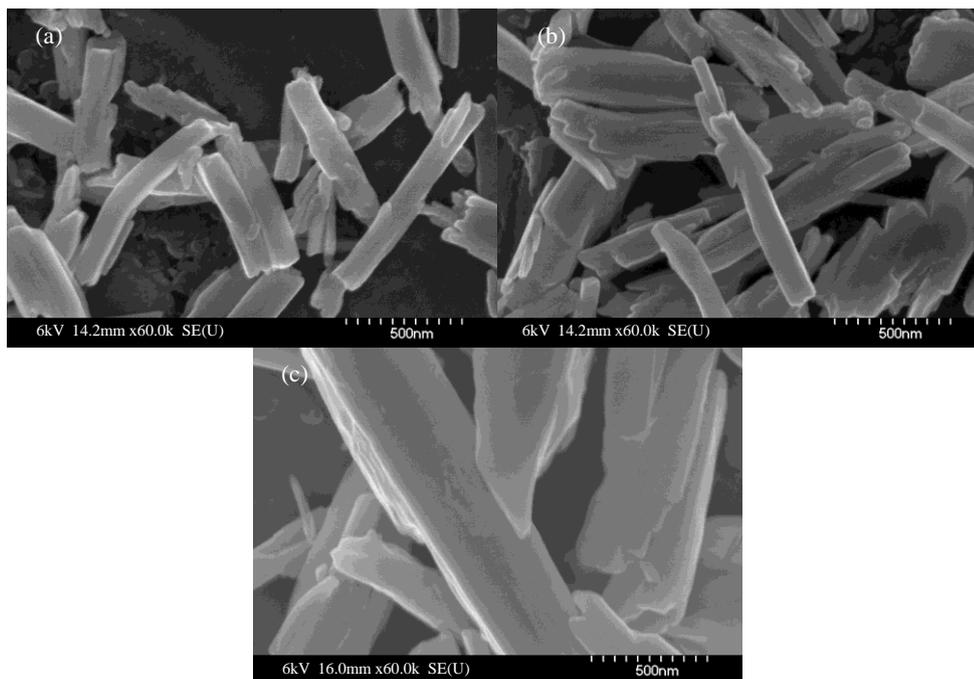


Figure 70: Morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ selon un rapport S/U de 0,2 (a), 0,5 (b) et 1 (c)

Afin de vérifier l'impact de la taille des cristallites sur la réaction d'hydrofluoration, des tests ont été réalisés (Figure 71).

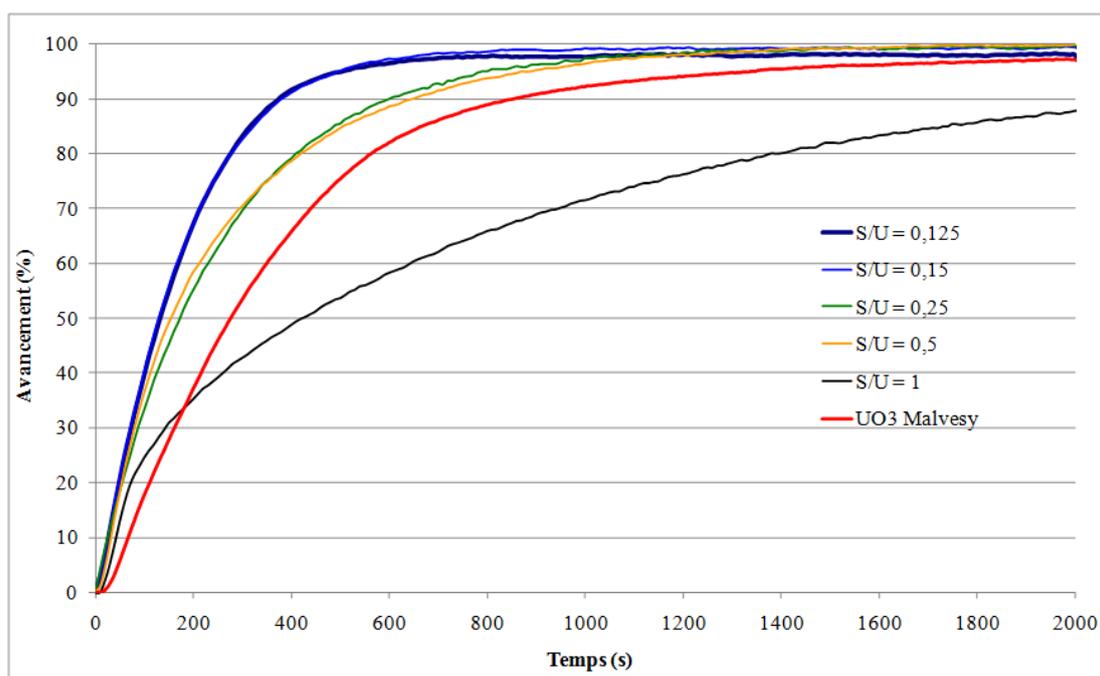


Figure 71: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration suivant le rapport S/U

La taille des cristallites, influencée par la quantité de H_2SO_4 utilisé pour la conversion, influe fortement sur la réactivité en hydrofluoration. Plus la taille des cristallites est élevée, moins le produit est réactif. Pour un rapport S/U de 1, la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ passe même sous celle de UO_3 MALVESY. L'hydrofluoration étant une réaction solide-gaz, plus la taille des cristallites augmente, moins il y aura de surface de réaction pour une masse donnée et plus le gaz mettra de temps pour atteindre le cœur des aiguilles. Ceci va alors fortement ralentir la conversion de UO_2 en UF_4 .

➤ Influence de la quantité d'acide oxalique lors de la conversion

Malgré des résultats décevants au niveau de la réaction de conversion en peroxyde, des analyses du produit final ont été effectuées afin de déterminer quel est l'impact de la quantité d'acide oxalique sur le produit formé.

Les mesures de surface spécifique ont montré, dans tous les cas, des valeurs très faibles pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par rapport à celles obtenues pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ synthétisé en présence d'acide sulfurique (Figure 72).

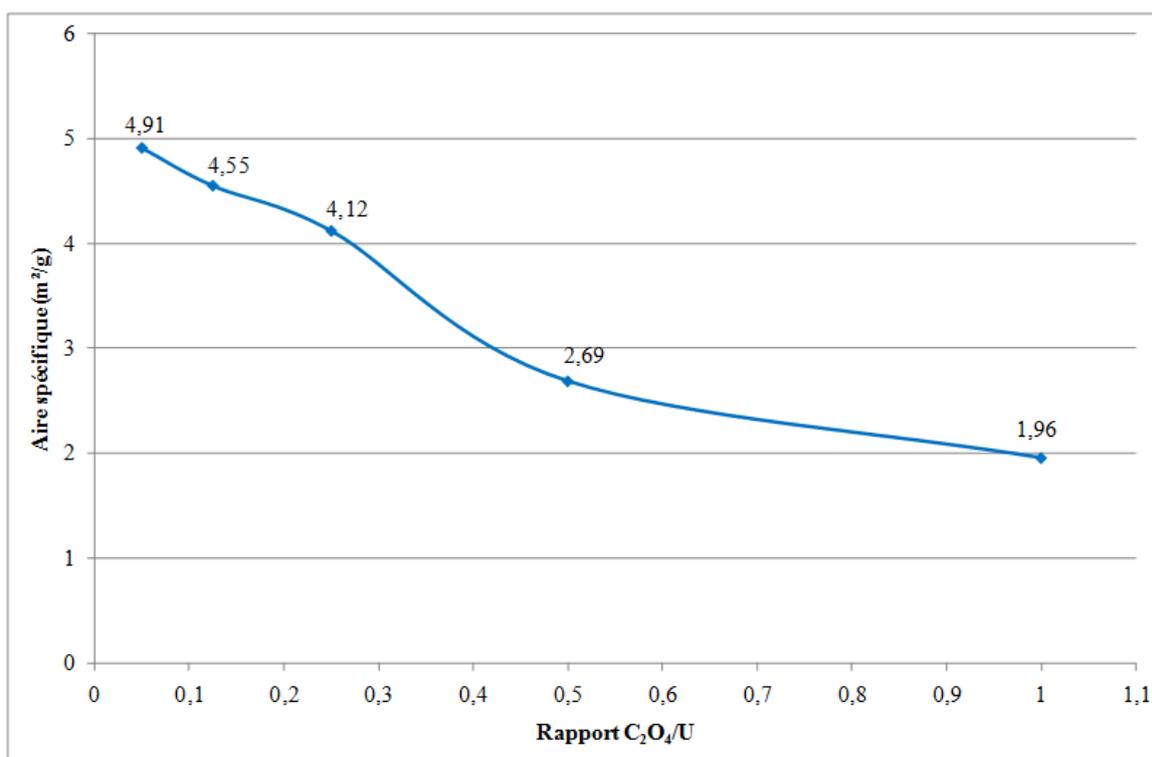


Figure 72: Surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant le rapport $\text{C}_2\text{O}_4/\text{U}$

Pour le rapport C_2O_4/U minimum, la surface spécifique est inférieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ce qui est très faible par rapport aux valeurs mesurées dans les cas précédents. De plus, cette surface a encore tendance à diminuer lorsque le rapport acide oxalique/uranium augmente pour tomber sous les $2 \text{ m}^2/\text{g}$ au rapport de 1.

L'observation de la morphologie par MEB montre ensuite que la morphologie de $UO_4 \cdot 4H_2O$ est ici différente de celle habituellement observée (Figure 73). En effet, le peroxyde d'uranyle ne se trouve plus sous forme d'aiguilles mais sous forme de parallélépipèdes. De plus, leur taille va augmenter avec le rapport C_2O_4/U . Ces observations sont donc parfaitement en accord avec la diminution de surface spécifique.

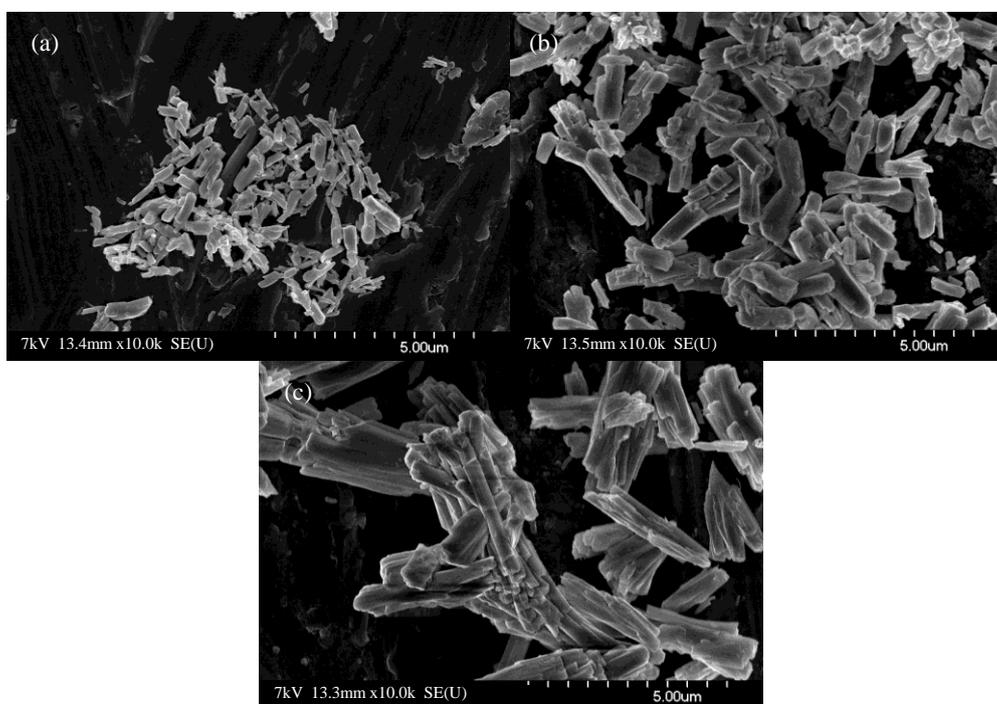


Figure 73: Morphologie de $UO_4 \cdot 4H_2O$ obtenu avec des rapports C_2O_4/U de 0,05 (a), 0,25 (b), 0,5 (c)

Cette morphologie entraîne une réactivité moindre en hydrofluoration (Figure 74). Seul le produit formé au rapport minimum possède une réactivité supérieure à UO_3 MALVESY. De plus, l'augmentation de la quantité d'acide oxalique dans le milieu entraîne une diminution de la réactivité. Cette diminution de la réactivité peut être, comme dans le cas de l'acide sulfurique, associée à l'augmentation de la taille de cristallite.

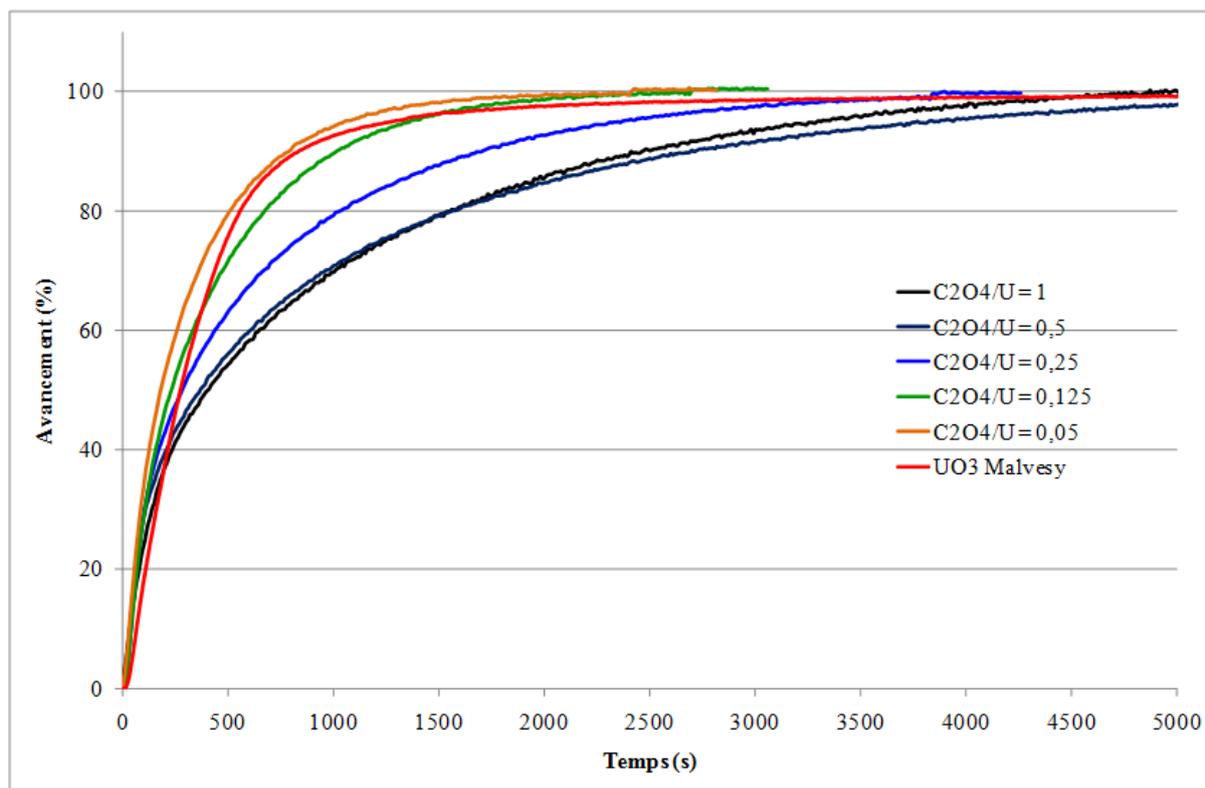


Figure 74: Réactivité en hydrofluoration selon le rapport C_2O_4/U

Malgré un taux de conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ de 100% atteint grâce à l'utilisation de l'acide oxalique, cet additif ne pourra probablement pas être retenu au niveau industriel. En effet, un temps de conversion plus long ainsi que l'obtention de produits moins réactifs vont induire une préférence pour l'acide sulfurique.

II.C.2. Influence de la concentration de H_2O_2

Comme vu précédemment, la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène va influencer le pH du milieu réactionnel et, plus faiblement, la cinétique de conversion. Il était donc important de vérifier si ce paramètre a une influence sur la microstructure de $UO_4 \cdot 4H_2O$.

Les surfaces spécifiques du peroxyde formé sont comprises entre $15 \text{ m}^2/\text{g}$ et $30 \text{ m}^2/\text{g}$ environ (Figure 75).

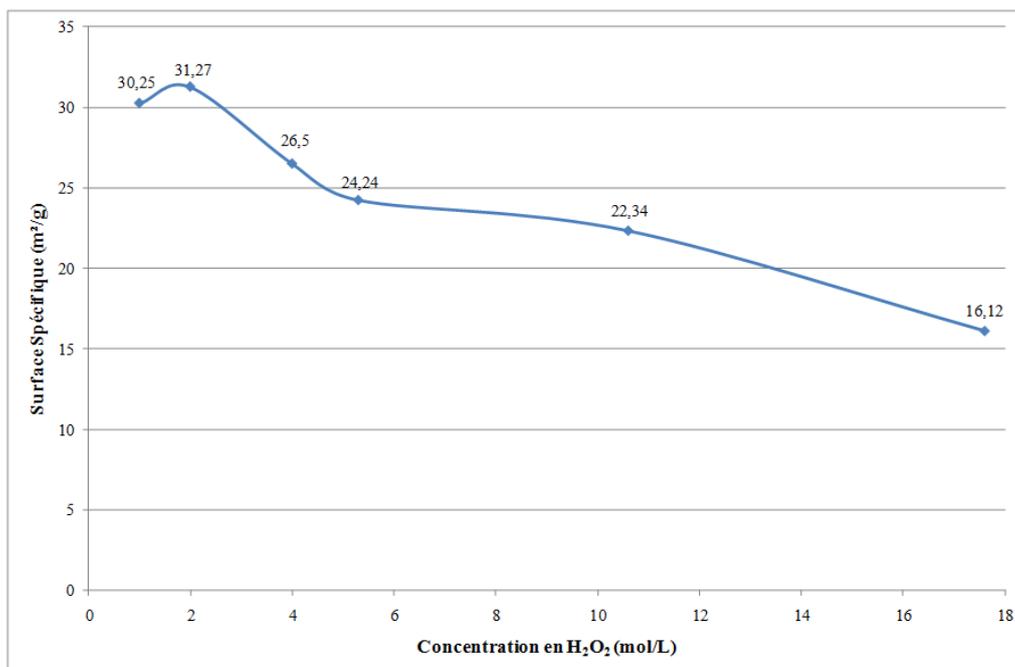


Figure 75: Surface spécifique de $UO_4 \cdot 4H_2O$ selon la concentration de la solution de H_2O_2

Pour des valeurs de concentration supérieures à 2 mol/L (5,7%), la surface spécifique du peroxyde obtenu diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution d'eau oxygénée. Ceci est en accord avec des informations de la littérature sur d'autres systèmes où il est montré, par exemple, que la surface spécifique de Al_2O_3 augmente lorsque le pH de formation augmente [HELL-1998].

La diminution de la surface spécifique peut également être liée à l'augmentation de taille des cristallites. En effet, dans la littérature, il a été montré que, plus la concentration des réactifs augmente, plus la taille des cristallites formées est élevée et donc, plus l'aire spécifique diminue [YANQ-2001]. Afin de vérifier cette possibilité, des analyses MEB ont été effectuées sur les différents composés (Figure 76 a et b).

Dans tous les cas, la forme d'aiguilles habituellement observée est conservée. Cependant, ces images montrent que la taille des cristallites, en particulier la largeur, augmente avec la concentration en H_2O_2 . De plus, il semble que l'agglomération des aiguilles a également tendance à croître. Ceci est parfaitement en accord avec la diminution de surface spécifique observée.

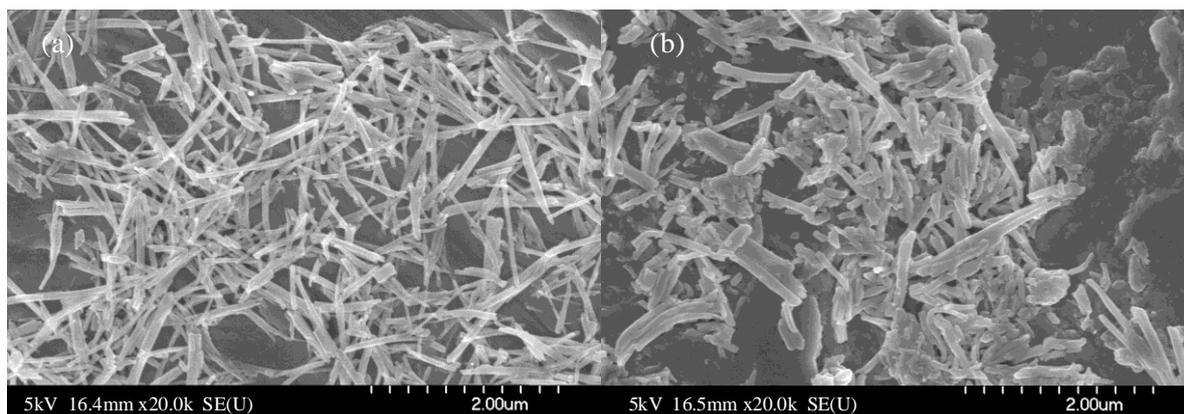


Figure 76: Images MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu à partir de concentrations en H_2O_2 de 2,8% (a) et 30% (b)

Les tests en hydrofluoration (Figure 77) montrent que plus la concentration en peroxyde d'hydrogène est faible, plus le peroxyde est réactif. Ceci est surtout expliqué par la différence de taille des cristallites. Cependant, quelle que soit cette concentration, la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reste supérieure à celle de UO_3 MALVESY hormis pour une concentration en eau oxygénée de 50%. L' $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formé à cette concentration réagit très rapidement en début de réaction mais cette réactivité s'atténue beaucoup plus rapidement que celle des autres produits et n'atteint pas un taux aussi élevé.

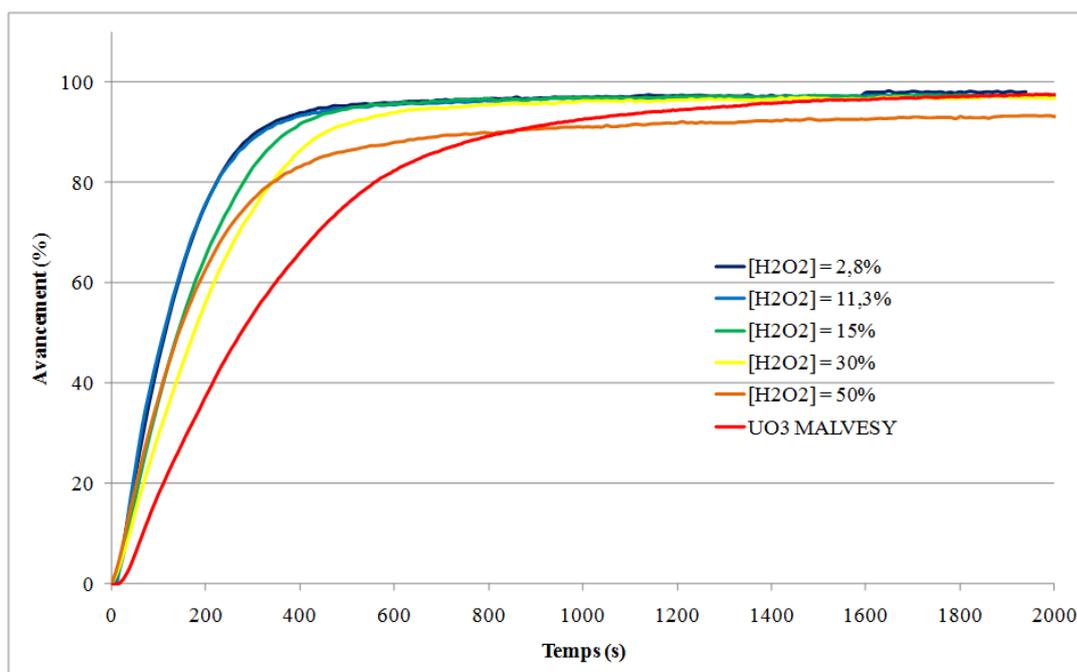


Figure 77: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration pour différentes concentrations en H_2O_2

II.C.3. Temps de murissement

On désigne par temps de murissement le temps durant lequel le solide, même transformé en peroxyde, va rester dans la solution de H_2O_2 . Le murissement démarre donc au moment où l'eau oxygénée est totalement ajoutée et se termine lorsque le solide est filtré. Les temps testés ici se situent entre 8h (minimum pour atteindre 100% de conversion avec MAR 12865) et 48h. La synthèse est effectuée avec une concentration en H_2O_2 de 1M.

La surface spécifique du composé diminue légèrement lorsque le temps de murissement augmente (Figure 78).

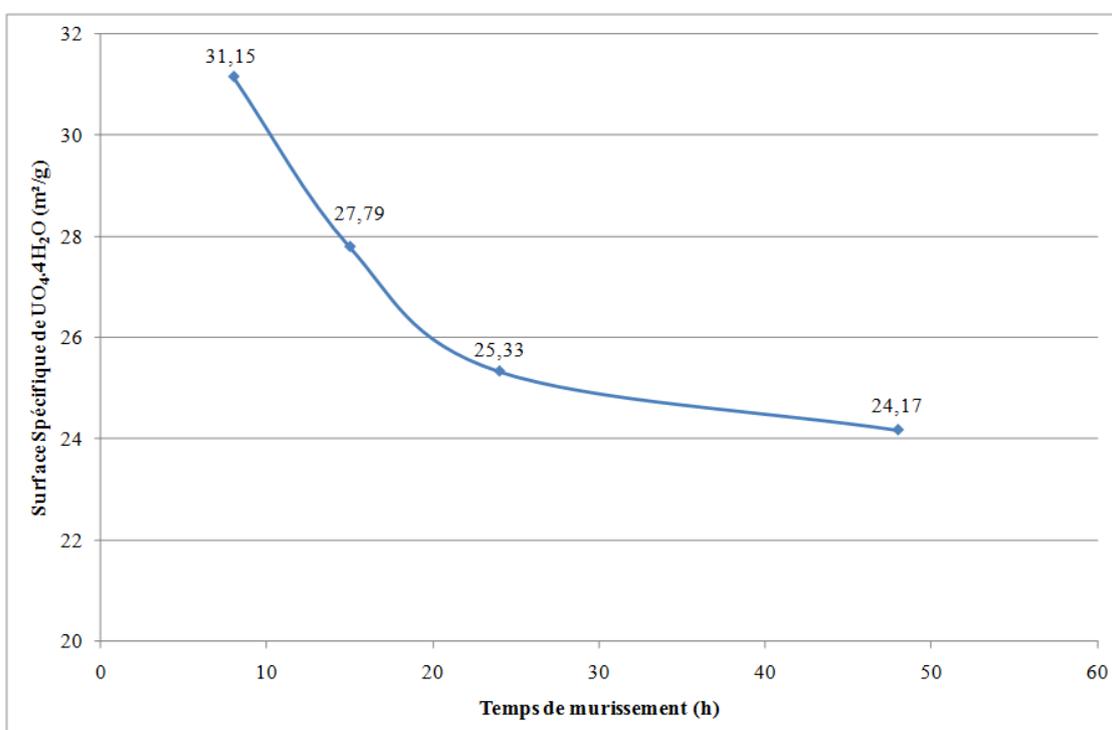


Figure 78: Surface spécifique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction du temps de murissement

Cette diminution peut être associée à une meilleure cristallinité du solide. Des dissolutions-précipitations successives lorsque le milieu n'est plus constitué que de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et H_2O_2 pourraient être à l'origine de l'obtention de cristallites de taille légèrement plus importante mises en évidence par MEB (Figure 79).

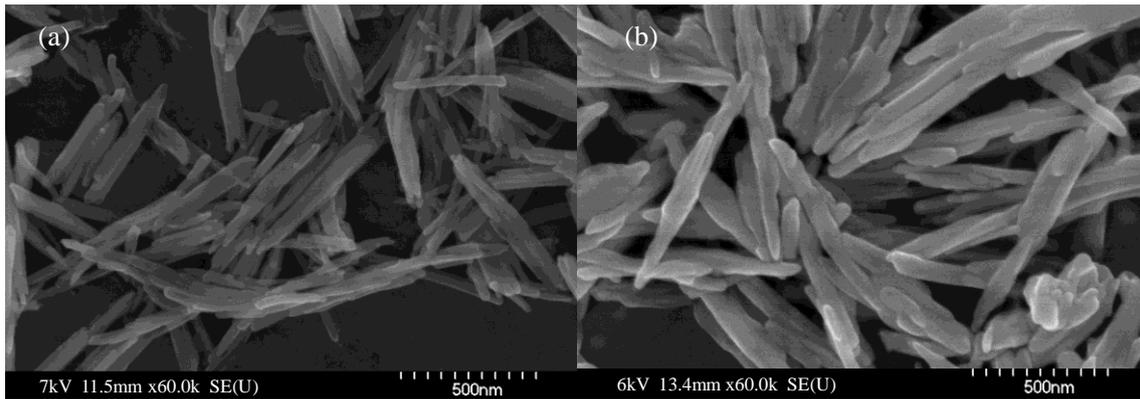


Figure 79: Observation MEB de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ après un temps de murissement de 8h (a) et 48h (b)

En effet, entre 8h et 48h, une légère augmentation de la taille des aiguilles est observée. Ceci est en accord avec la faible différence de surface spécifique observée.

Les tests en hydrofluoration confirment également ces résultats (Figure 80). En effet, plus le temps de murissement est grand, moins la réactivité est importante. Il est à noter cependant que dans tous les cas, la réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reste supérieure à celle de UO_3 MALVESY.

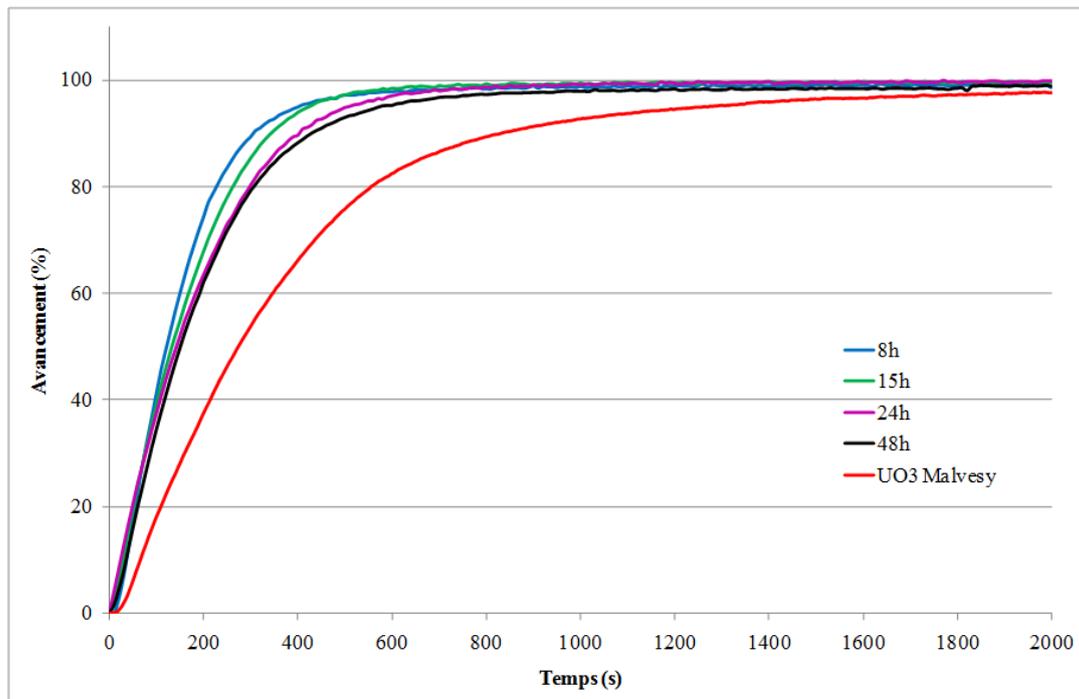


Figure 80: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration suivant le temps de murissement

II.C.4. Température et concentration en uranium

La température et la concentration en uranium influencent fortement la cinétique de conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$. Toutefois, ces deux paramètres n'ont pas d'influence sur la réactivité en hydrofluoration. Cependant, l'étude des produits formés a fourni des indications permettant de montrer quel est le paramètre déterminant pour la réactivité en hydrofluoration.

Prenons l'exemple de la concentration en uranium. Son augmentation induit une forte diminution de la surface spécifique (Figure 81).

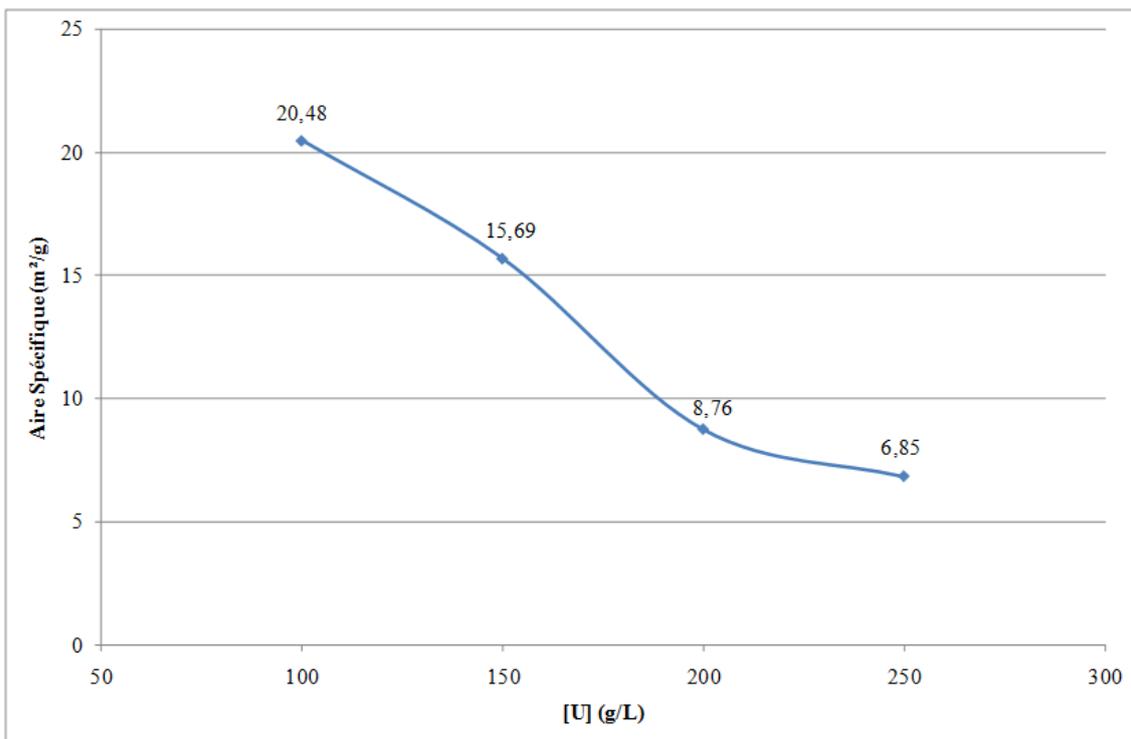


Figure 81: Surface spécifique de $UO_4 \cdot 4H_2O$ suivant la concentration en uranium

Cette diminution de surface spécifique est quasiment linéaire par rapport à la concentration en uranium dans le milieu.

Afin de voir si cette décroissance est induite par une augmentation de la taille des cristallites ou par une plus grande agglomération de celles-ci, les composés ont été observés par MEB (Figure 82).

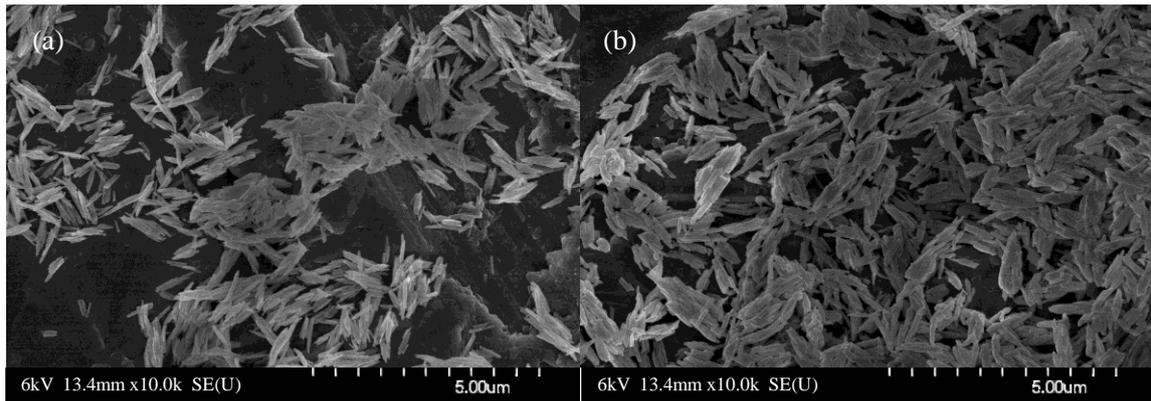


Figure 82: Morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formé à une concentration en uranium de 100g/L (a) et 250g/L (b)

La différence de taille des aiguilles est très faible par rapport à la différence de surface spécifique. La diminution de surface est donc vraisemblablement surtout induite par une plus grande agglomération des aiguilles lorsque la concentration en uranium augmente. Ceci semble logique car en augmentant la concentration en uranium, la distance entre les particules qui vont précipiter est beaucoup moins importante d'où l'augmentation de leur agglomération.

Ces éléments vont permettre de montrer l'influence de la surface spécifique et/ou de la taille des cristallites sur la réactivité en hydrofluoruration (Figure 83).

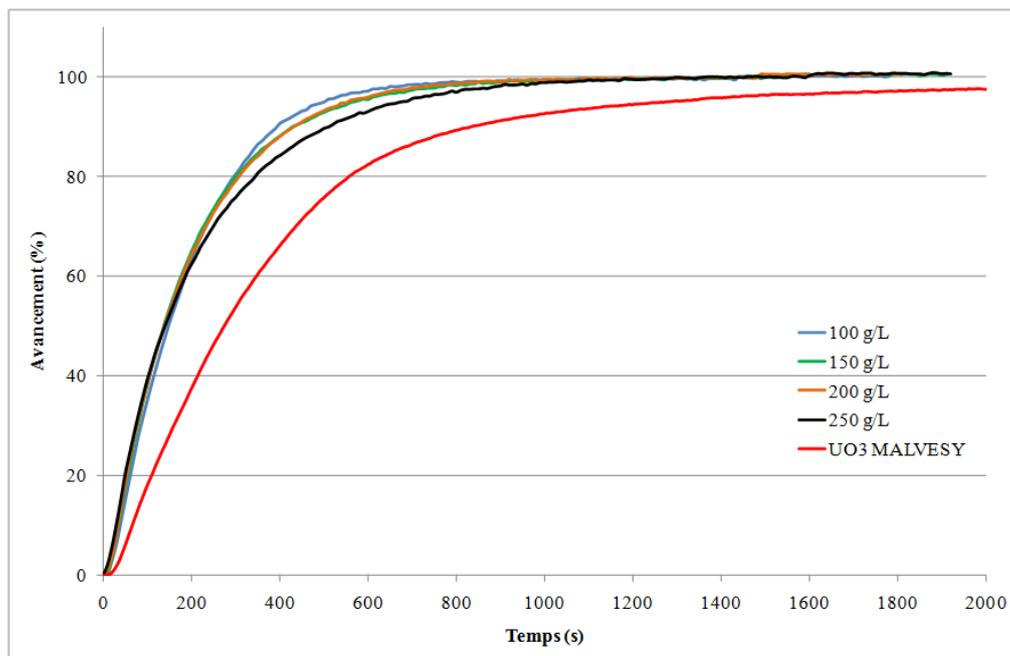


Figure 83: Réactivité de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoruration suivant la concentration en uranium

Ces résultats montrent donc bien que le paramètre déterminant la réactivité du produit final est la taille des cristallites. Dans le cas de la variation de concentration en uranium, la taille des aiguilles varie peu et la vitesse d'hydrofluoration est quasi identique. Ceci montre bien que l'aire spécifique joue peu sur la réactivité et qu'elle est fortement dépendante de l'agglomération des aiguilles. Lors de la réduction, la diminution de taille des cristallites induit une désagglomération et une réactivité identique.

II.C.5. Conclusion

L'étude de l'impact des différents paramètres sur la morphologie et la réactivité de $UO_4 \cdot 4H_2O$ a permis de montrer que les paramètres déterminant pour la réactivité en hydrofluoration sont la morphologie et la taille des cristallites. Des cristallites en forme d'aiguilles et de largeur la plus faible possible favorisent grandement la réactivité en hydrofluoration.

L'étude des différents paramètres expérimentaux a montré que pour obtenir ce type d'aiguilles, la concentration de la solution d'eau oxygénée, le temps de murissement et la quantité d'acide sulfurique ajoutée doivent être les plus faibles possibles. La concentration en uranium et la température n'ont en revanche aucun impact sur la réactivité.

II.D. Influence des paramètres expérimentaux sur la pureté de $UO_4 \cdot 4H_2O$

II.D.1. Devenir des impuretés durant la conversion

Il est important de connaître l'influence de l'eau oxygénée sur les impuretés afin de voir s'il est possible de modifier certains paramètres réactionnels pour améliorer leur élimination. Trois cas ont été testés : (i) l'impureté est sous forme d'oxyde donc insoluble dans l'eau, (ii) l'impureté se trouve sous forme de sulfate ou nitrate et est soluble dans l'eau, (iii) l'impureté est liée à l'uranium. Dans chaque cas, la concentration de l'eau oxygénée ajoutée aux composés est 1M. Les résultats obtenus pour les impuretés choisies précédemment sont résumés dans le Tableau 19.

Tableau 19: Etude du devenir des impuretés lors de la conversion

Impureté	Observations après action de H₂O₂
Impuretés insolubles dans l'eau	
MoO ₃	Dissolution complète
WO ₃	Dissolution partielle et précipitation de WO ₃
V ₂ O ₅	Dissolution partielle et précipitation d'une phase amorphe
ZrO ₂	Aucune dissolution ni réaction
Impuretés solubles dans l'eau	
MoCl ₅	Pas de précipitation
VOSO ₄	Précipitation d'une partie du vanadium sous forme de phase amorphe
ZrO(NO ₃) ₂	Pas de précipitation
Mixtes U-Impuretés	
UMoO ₆	formation de UO ₄ .4H ₂ O seul
UWO ₆	Formation de UO ₄ .4H ₂ O + WO ₃
U ₂ V ₂ O ₁₁	Formation de UO ₄ .4H ₂ O + phase amorphe

Il s'avère que le molybdène, quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve dans le concentré, est soluble dans l'eau oxygénée ce qui explique le fort taux de décontamination observé lors des premiers essais (Chapitre II).

Dans le cas du tungstène, une partie précipite sous forme de WO₃, ce qui n'est pas le cas lors de la conversion de U₃O₈ MAR 12865 où il se trouve en très faible quantité. Ces essais ont été réalisés sur une masse plus importante et il est possible que la limite de solubilité soit atteinte et donc qu'il précipite.

En revanche, le vanadium précipite, quelles que soient les conditions, sous forme de phase amorphe. Ceci est en accord avec les résultats précédents obtenus par ICP-AES qui montre que l'on ne décontamine pas en vanadium. Il est fort probable que cette phase amorphe soit du type VO(O₂).nH₂O [BUTL-1994].

Enfin, le cas du zirconium est différent. S'il est sous forme oxyde dans le concentré, il n'y a aucune réaction avec l'eau oxygénée. En revanche, s'il est sous forme de sel soluble, il ne reprécipite pas avec UO₄.4H₂O. Les valeurs obtenues par ICP-AES (Chapitre II) montrent

qu'il n'y a pas décontamination en zirconium donc celui-ci se trouve probablement sous forme d'oxyde. Ceci est logique car pour former U_3O_8 , les concentrés miniers sont calcinés à haute température ce qui conduit à l'obtention d'oxydes pour la plupart des éléments.

II.D.2. Influence des paramètres expérimentaux

➤ Concentration de la solution de H_2O_2

La quantité d'impuretés résiduelles dans $UO_4 \cdot 4H_2O$ selon la concentration de la solution d'eau oxygénée a été mesurée par ICP-AES (Figure 84).

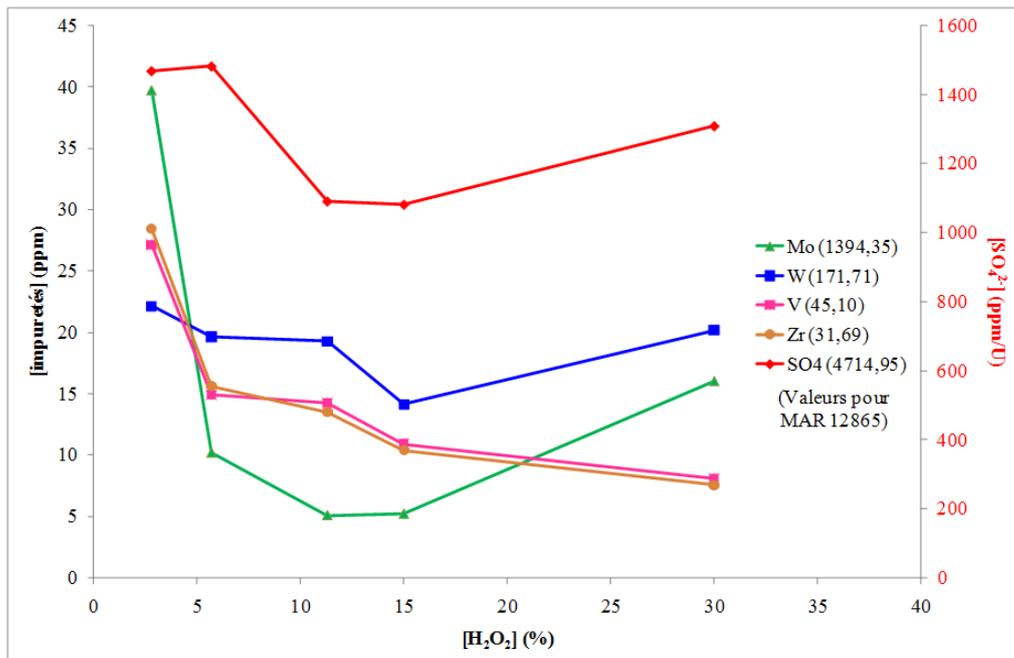


Figure 84: Taux d'impuretés en fonction de la concentration en H_2O_2

Concernant le molybdène, le tungstène et les sulfates, une diminution importante est observée après réactivation avec des facteurs de décontamination (qui correspond à la concentration de l'élément avant décontamination sur la concentration après décontamination) de 35, 8 et 3 respectivement à concentration de H_2O_2 de 1M. De plus, une augmentation de la concentration en H_2O_2 induit une diminution des impuretés dans le milieu. Ceci pourrait être

dû à une augmentation de la dissolution des impuretés, quelle que soit leur forme, résultant d'une diminution du pH qui accompagne l'augmentation de concentration.

Cependant, il semble qu'à concentration élevée en eau oxygénée (30%), il y ait de nouveau augmentation du taux des trois impuretés citées précédemment. A forte concentration, la limite de solubilité de complexes mettant en jeu les impuretés pourrait être atteinte ce qui entrainerait la précipitation de peroxyde de molybdène ou tungstène.

L'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène permet donc d'augmenter la pureté de $UO_4 \cdot 4H_2O$ formé jusqu'à une certaine limite. Au-delà, il y a reprecipitation des impuretés avec le peroxyde d'uranyle.

➤ Temps de murissement

Le temps de murissement a un faible impact sur la réactivité mais va jouer un rôle plus important sur la pureté du produit final comme le montrent les analyses suivantes (Figure 85).

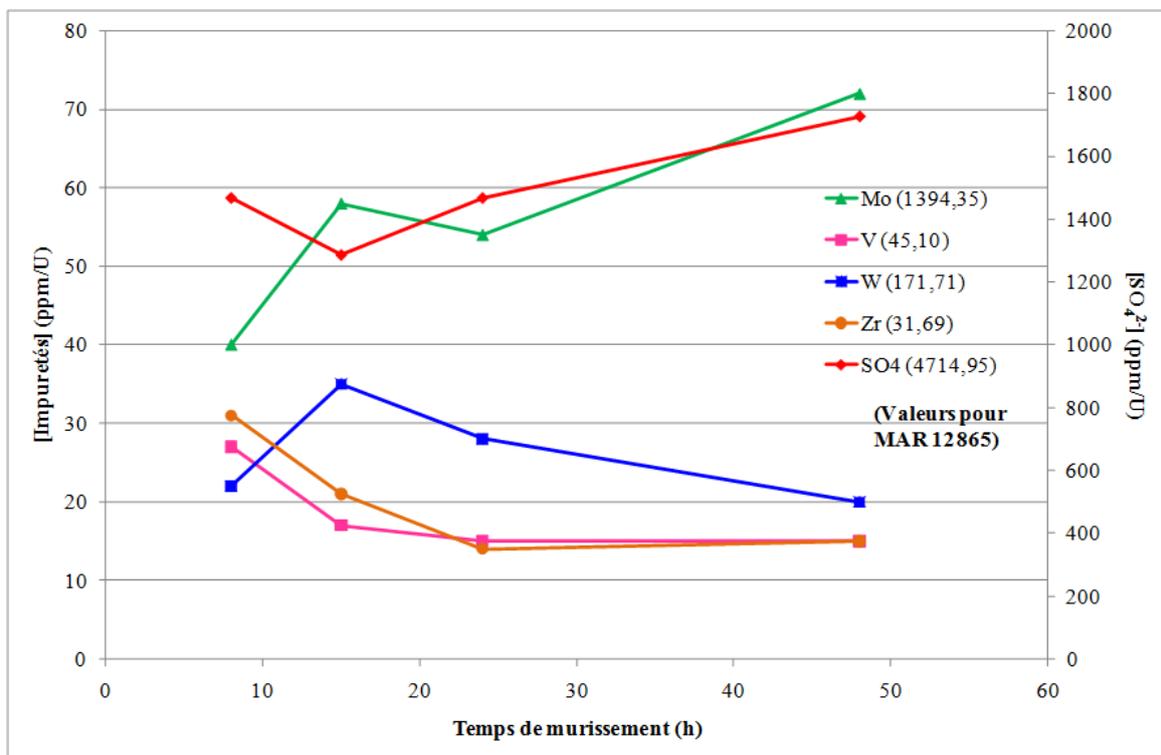


Figure 85: Taux d'impuretés en fonction du temps de murissement

La quantité de sulfate et de molybdène retenus dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ augmente avec le temps de murissement. Il est possible que ces éléments nécessitent un temps de synthèse long pour précipiter. Dans le même temps, les quantités de zirconium, tungstène et vanadium diminuent. Dans ce cas, il est possible que l'acidité du milieu ($\text{pH} = 2$) permette une lente dissolution de ces espèces et donc plus le temps de murissement augmente, plus les quantités de ces impuretés présentes dans le produit final vont diminuer.

➤ Température

La température à laquelle est obtenu $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ n'a aucun impact sur la réactivité mais modifie fortement la cinétique de la réaction de conversion. Il apparaît que ce paramètre influence également le taux d'impuretés dans le produit final (Figure 86).

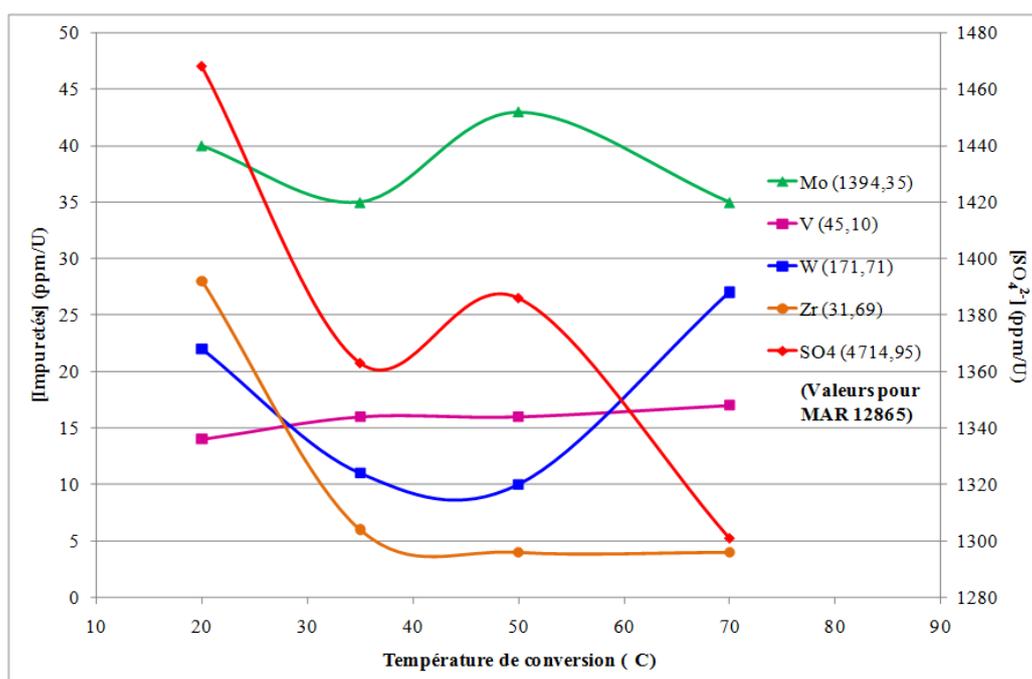


Figure 86: Taux d'impuretés dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivant la température de conversion

Sauf pour le vanadium, il semble qu'il y ait une diminution globale de toutes les impuretés. L'explication la plus logique à cette diminution est l'augmentation de la solubilité des impuretés lorsque la température augmente comme c'est le cas pour la dissolution de U_3O_8 qui explique l'augmentation de la vitesse de conversion.

Une augmentation de la valeur pour le tungstène est cependant observée à 70°C. Ceci pourrait être dû à sa reprécipitation qui serait favorisée à cette température. Il en serait de même pour le molybdène et les sulfates à 50°C. Cependant, ceci reste une hypothèse et aucune explication n'a pu être apportée.

➤ Concentration en uranium

L'augmentation de la concentration en uranium provoque une agglomération plus importante des cristallites ce qui devrait conduire à une retenue plus importante d'impuretés (Figure 87).

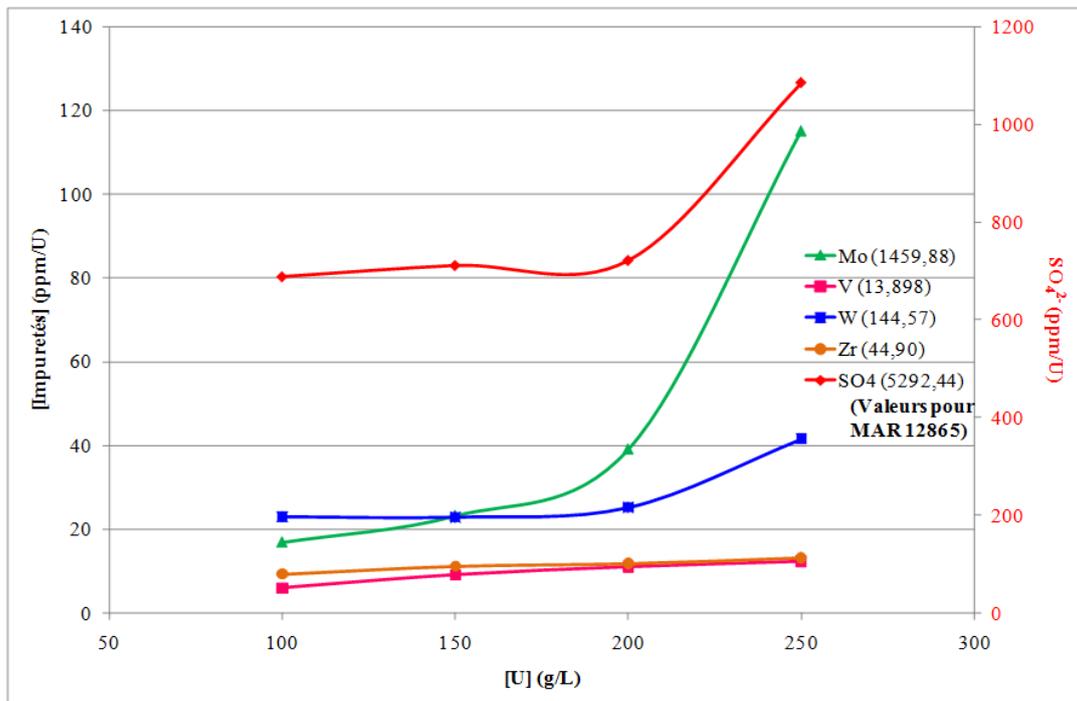


Figure 87: Dosage des impuretés dans $UO_4 \cdot 4H_2O$ suivant la concentration en uranium

En effet, plus la concentration en uranium durant la conversion augmente, plus la quantité d'impuretés dans $UO_4 \cdot 4H_2O$ est grande, en particulier en ce qui concerne le molybdène et les sulfates. Ceci est probablement provoqué par l'agglomération des cristallites qui va retenir plus d'impuretés.

Il est cependant à noter que, globalement, le taux d'impuretés en particulier pour les concentrations en uranium les plus faibles, est moins élevé que dans les cas précédents. En effet, dans le cas du molybdène, par exemple, il a été vu précédemment que le facteur de décontamination était d'environ 35 lorsque la concentration en uranium est de 50g/L. Ici, même à concentration en uranium plus élevée (100g/L par exemple), ce facteur de décontamination est de 87. La seule différence, au niveau de la conversion, concerne l'ajout de l'eau oxygénée. En effet, il semble que l'ajout de H_2O_2 en petites quantités successives soit plus efficace pour la purification de $UO_4.4H_2O$.

➤ Quantité d'acide sulfurique ajoutée

Les analyses du produit final ont été effectuées sur le concentré MAC LEAN converti en présence d'acide sulfurique.

La modification du rapport S/U et la variation de pH qui l'accompagne vont avoir une influence sur la pureté de $UO_4.4H_2O$ (Figure 88).

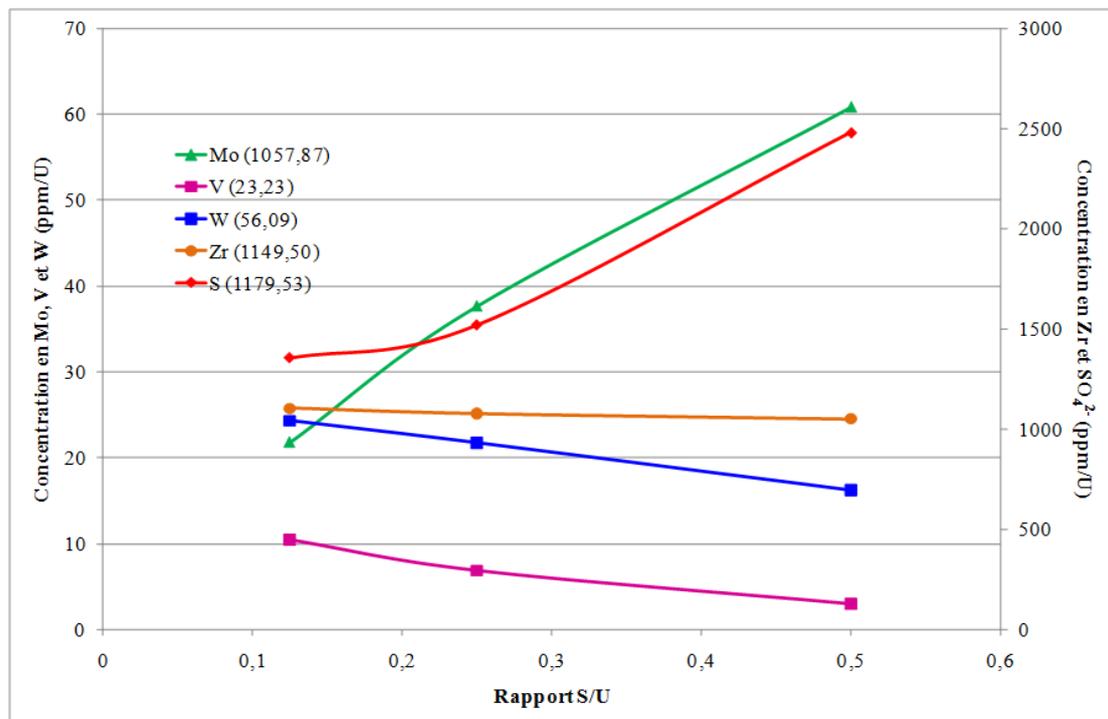


Figure 88: Dosage des impuretés dans $UO_4.4H_2O$ suivant le rapport S/U

L'augmentation du taux de sulfate est bien sûr liée à l'augmentation du rapport S/U pour la conversion. En revanche, l'augmentation du taux de molybdène peut être liée à l'augmentation de la concentration de sulfate. En effet, à partir d'une certaine concentration en sulfate et à partir d'un certain pH il y aurait précipitation d'un composé contenant sulfate et molybdène. Il est à noter, en revanche, que l'augmentation du rapport S/U, et donc la diminution du pH, provoque une diminution du taux de vanadium, tungstène et zirconium. Ceci est probablement induit par une plus forte solubilité de ces espèces lorsque le pH diminue comme cela a été observé pour l'augmentation de la concentration en eau oxygénée.

II.E. Qualité des effluents liquides

En plus d'obtenir des composés présentant une réactivité maximale en hydrofluoration, le procédé doit également permettre de limiter la quantité d'effluents liquide à retraiter. Pour cela, l'impact des différents paramètres expérimentaux sur les fuites en uranium (quantité d'uranium restante dans le filtrat) a été étudié. Ces paramètres ont pu être divisés en trois catégories :

- Paramètres de faible influence. Une évolution des fuites en uranium est observée mais les valeurs restent inférieures à 20mg/L.
- Paramètres d'influence intermédiaire. Une modification de ces paramètres peut conduire à des valeurs de fuites en uranium supérieures à 20mg/L.
- Paramètres de forte influence. Les fuites en uranium peuvent atteindre des valeurs supérieures à 500mg/L dans certaines conditions.

II.E.1. Paramètres de faible influence

Deux paramètres expérimentaux n'ont que très peu d'influence sur les fuites en uranium : les concentrations en eau oxygénée et en uranium.

Dans le cas de la concentration en eau oxygénée, les fuites en uranium restent inférieures au maximum fixé, c'est-à-dire 20 mg/L avec un maximum d'environ 16 mg/L pour la concentration en H₂O₂ la plus faible (Figure 89). L'augmentation de la concentration en eau oxygénée permet ensuite de diminuer fortement les fuites en uranium jusqu'à atteindre des valeurs proche de zéro. La réaction de précipitation est en réalité un équilibre et

l'augmentation de la concentration en H_2O_2 déplace l'équilibre vers la précipitation de $UO_4 \cdot 4H_2O$ [CORB-2006].

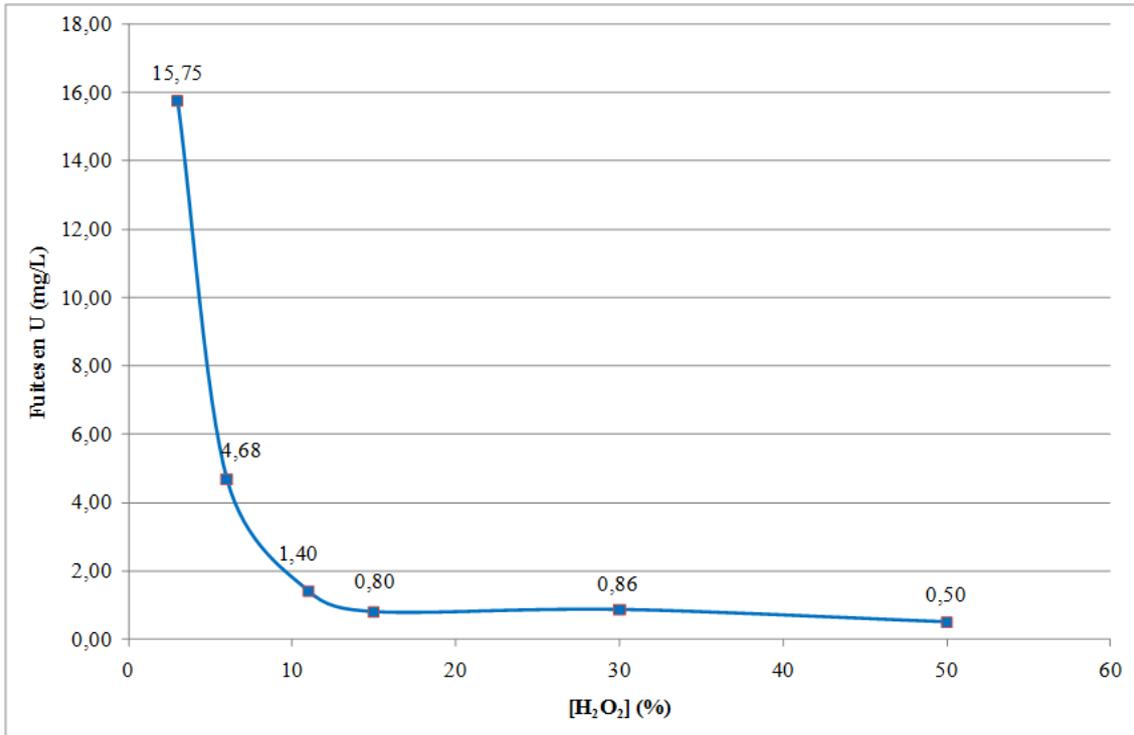


Figure 89: Fuites en uranium suivant la concentration de H_2O_2

Lorsque la concentration en uranium augmente, les fuites en uranium augmentent également (Figure 90). Cependant, même à concentration élevée, celles-ci restent inférieures à 20mg/L, limite maximale fixée. De plus, il est également intéressant de remarquer qu'à la concentration en uranium de 100g/L, les fuites sont de seulement 13,6mg/L alors qu'elles atteignaient environ 16mg/L dans les cas précédents où la concentration en uranium était de 50g/L et où le peroxyde d'hydrogène était ajouté en une seule fois. L'ajout de H_2O_2 en petites quantités permet donc de diminuer les fuites en uranium.

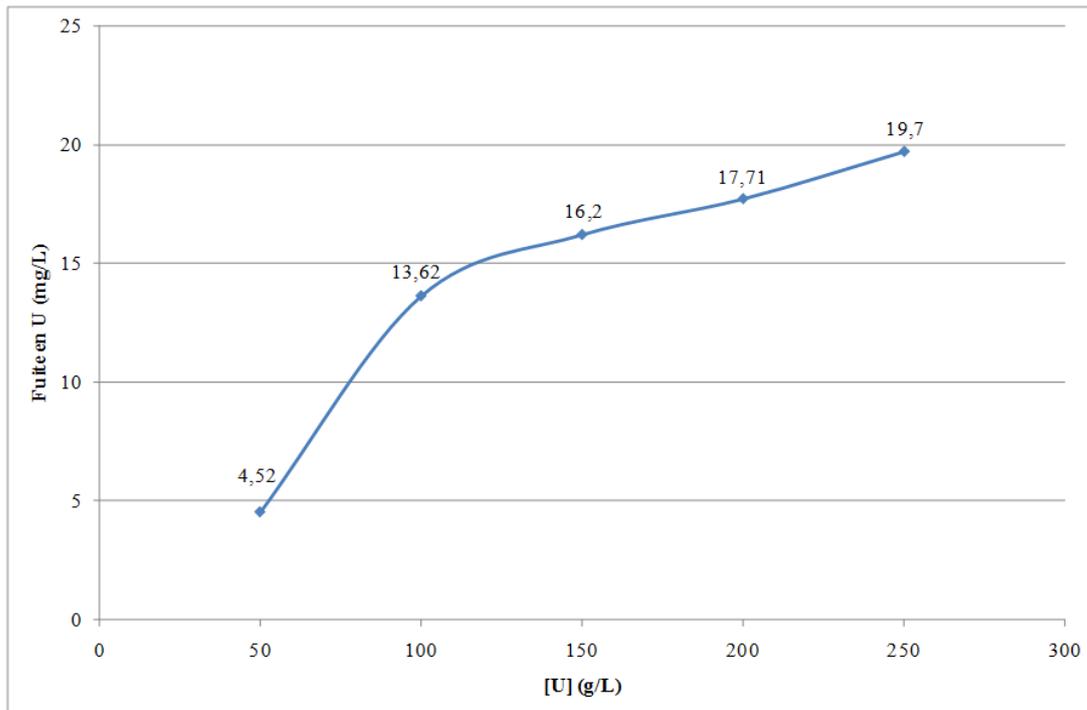


Figure 90: Fuites en uranium en fonction de la concentration en uranium lors de la conversion

II.E.2. Paramètres d'influence intermédiaire

La modification du temps de murissement et la température de conversion vont influencer plus ou moins fortement les fuites en uranium.

Elles augmentent légèrement jusqu'à un temps de murissement de 24h. Passé cette durée, elles vont ensuite croître fortement jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à 230mg/L à 48h (Figure 91). Cette forte croissance est en partie induite par la décomposition de l'eau oxygénée. En effet, nous avons vu précédemment que la réaction de précipitation était réversible [CORB-2006]. De plus, la stabilité du peroxyde d'uranyle diminue avec le pH [FOLC-1983], or la conversion est ici effectuée à pH 2. Après 24h, il y aurait donc une dégradation suffisante de l'eau oxygénée pour empêcher le peroxyde d'uranyle redissout de reprécipiter ce qui conduirait à une forte augmentation des fuites en uranium.

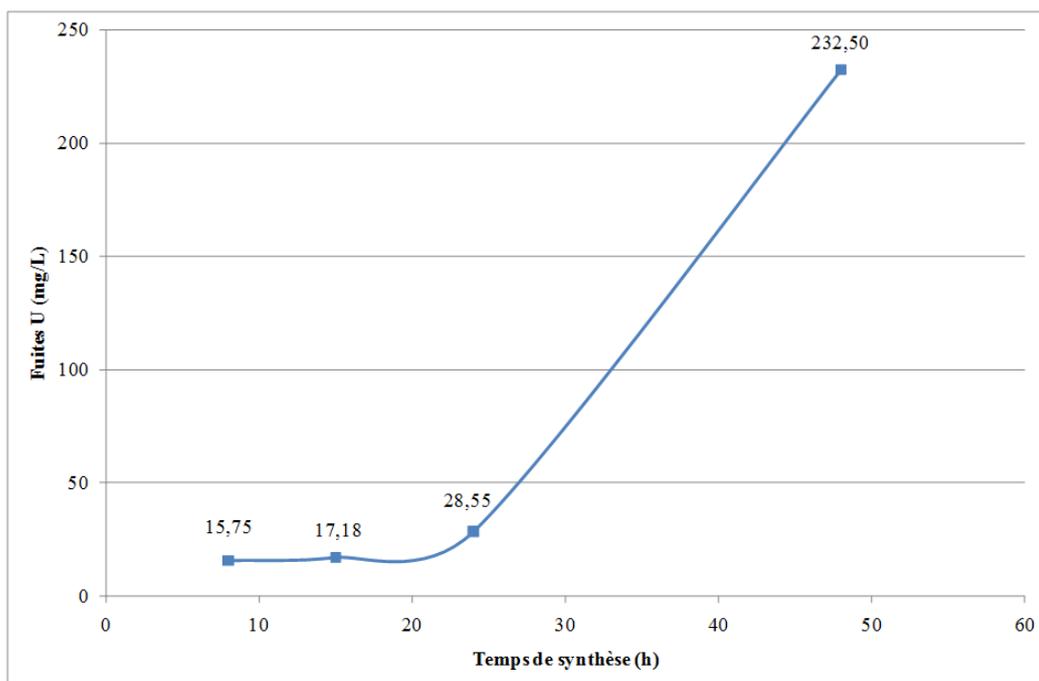


Figure 91: Fuites en uranium suivant le temps de murissement

D'autre part, plus la température de synthèse augmente, plus les fuites en uranium sont élevées (Figure 92).

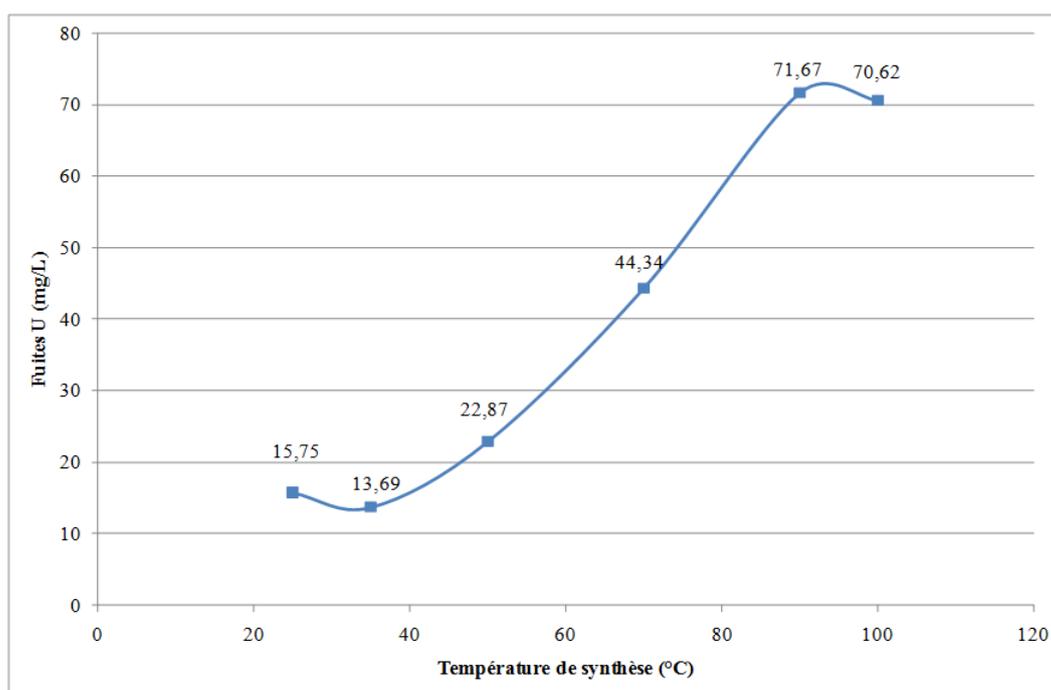


Figure 92: Fuites en uranium selon la température de conversion

Jusqu'à 50°C, les fuites en uranium augmentent légèrement pour atteindre environ 20mg/L, limite qui reste acceptable. Après cette température, elles augmentent fortement pour atteindre 70mg/L après 90°C. Tant au niveau de la dégradation de H₂O₂ qu'au niveau des fuites en uranium, il semble donc que la limite à ne pas dépasser soit 50°C. Comme l'a montré le suivi cinétique, ceci permettrait quand même de baisser le temps de conversion à 1h30 environ.

II.E.3. Paramètre de forte influence

Le paramètre qui va influencer le plus les fuites en uranium est la quantité d'acide (sulfurique ou oxalique) ajoutée au milieu afin de favoriser la conversion des concentrés miniers réfractaires.

Dans le cas de l'acide oxalique, les fuites sont très élevées quel que soit le rapport C₂O₄/U et peuvent atteindre jusqu'à 1,5g/L (Figure 93). De plus, elles augmentent avec le rapport C₂O₄/U sauf pour un rapport de 1. A ce rapport, la formation d'un oxalate d'uranyle UO₂C₂O₄.3H₂O a été observée par DRX dans le produit final. Cependant, cette précipitation ne permet pas de revenir à des valeurs acceptables.

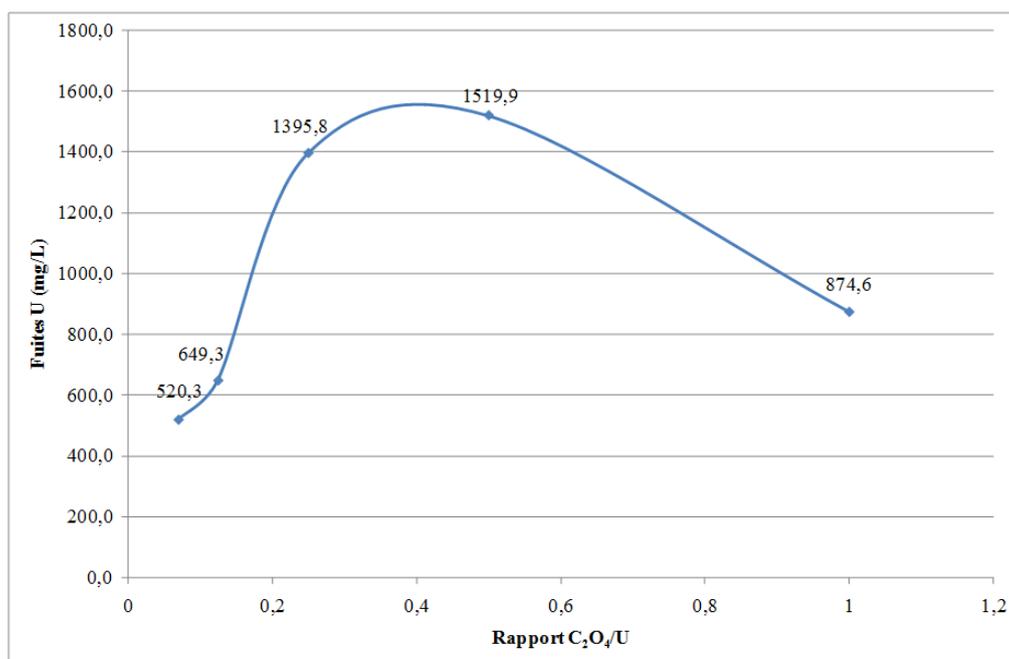


Figure 93: Fuites en uranium suivant le rapport C₂O₄/U

L'ajout d'acide oxalique en tant qu'additif à H_2O_2 permet bien de convertir les concentrés résistants à la conversion en peroxyde. Cependant, les fuites en uranium trop importantes ainsi que le temps de conversion élevé ne permettront pas son utilisation au niveau industriel.

Dans le cadre de la conversion du concentré U_3O_8 MAC LEAN par ajout d'acide sulfurique, des fuites en uranium élevées ont également été mesurées (Figure 94).

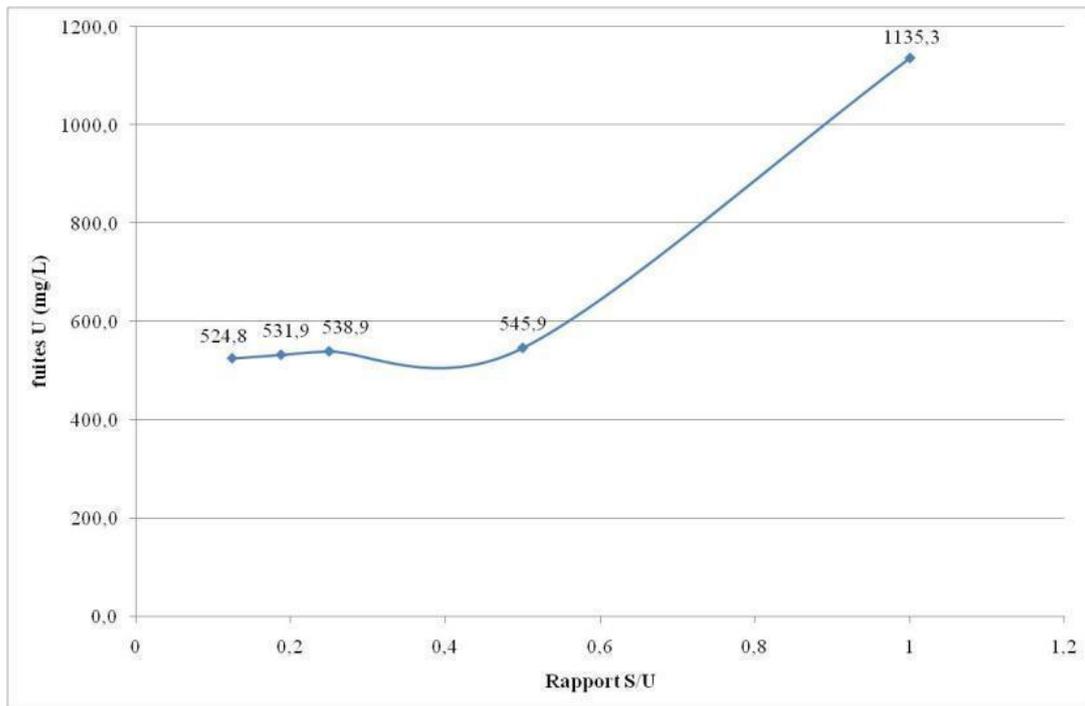


Figure 94: Fuites en uranium en fonction du rapport S/U

Plus la quantité d'acide sulfurique ajoutée augmente, plus les fuites en uranium sont importantes, en particulier au rapport $S/U = 1$. De plus, même à faible teneur en acide, les fuites sont extrêmement élevées (environ 500mg/L).

Afin de vérifier le comportement du mélange à forte concentration en uranium et avec ajout d'eau oxygénée séquentiel, des essais ont été réalisés à une concentration en uranium de 250g/L et avec ajout toutes les heures de 0,25mL de H_2O_2 . Les fuites en uranium ont été mesurées comme précédemment par ICP-AES (Figure 95).

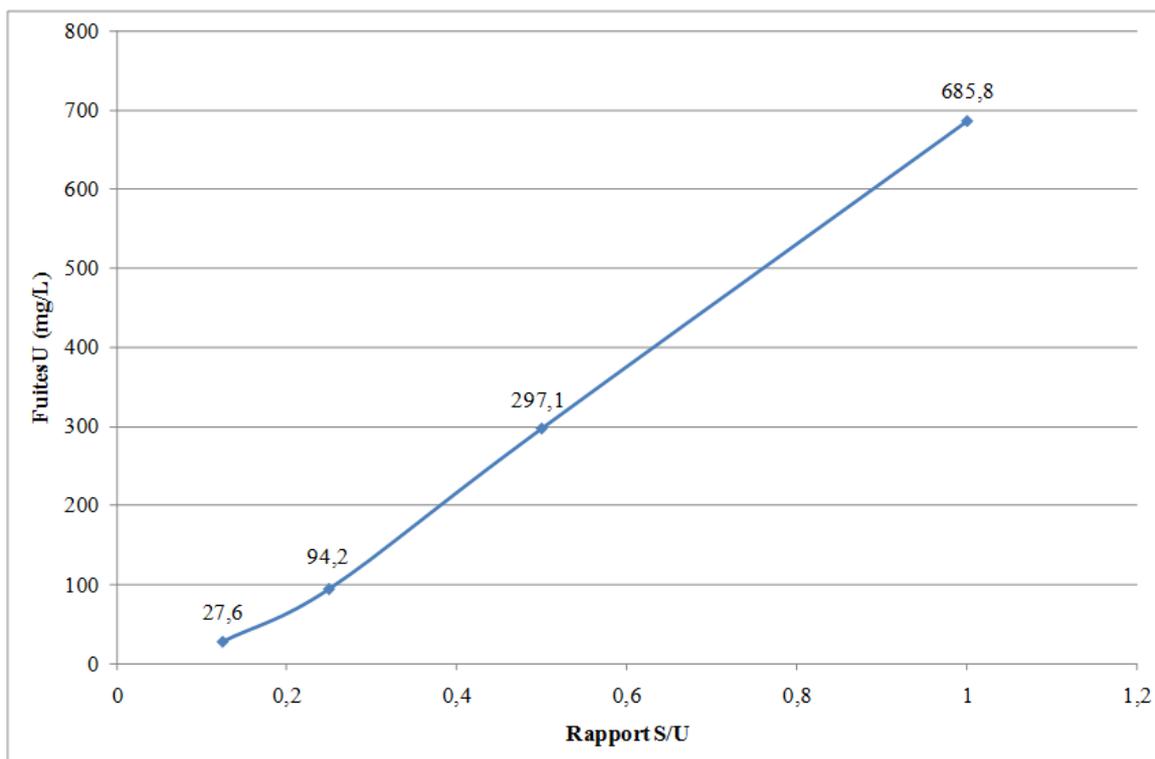


Figure 95: Fuites en uranium à [U] = 250g/L

Les fuites en uranium évoluent linéairement avec le rapport S/U mais surtout elles sont beaucoup plus faibles qu'à concentration en uranium moins élevée. Au rapport S/U de 0,125, les fuites en uranium atteignent environ 25mg/L ce qui reste acceptable. Il est possible que cette forte diminution ne soit pas directement liée à la concentration en uranium mais plutôt à l'ajout séquentiel d'eau oxygénée. En effet, l'ajout d'une faible quantité de H_2O_2 en fin de réaction perturbe l'équilibre entre UO_2^{2+} , H_2SO_4 et $UO_4 \cdot 4H_2O$ de manière à ce que la précipitation soit favorisée juste avant la filtration. Ceci conduit alors à une diminution des fuites en uranium.

Dans MAR 12865, la conversion étant catalysée non pas par l'acide sulfurique mais par le sulfate d'uranyle, nous avons voulu vérifier que l'impact était le même. Le temps de réaction et les fuites en uranium ont donc été analysés en fonction du rapport S/U dans le cas où les sulfates sont apportés par $UO_2SO_4 \cdot 2,5H_2O$ (Figure 96).

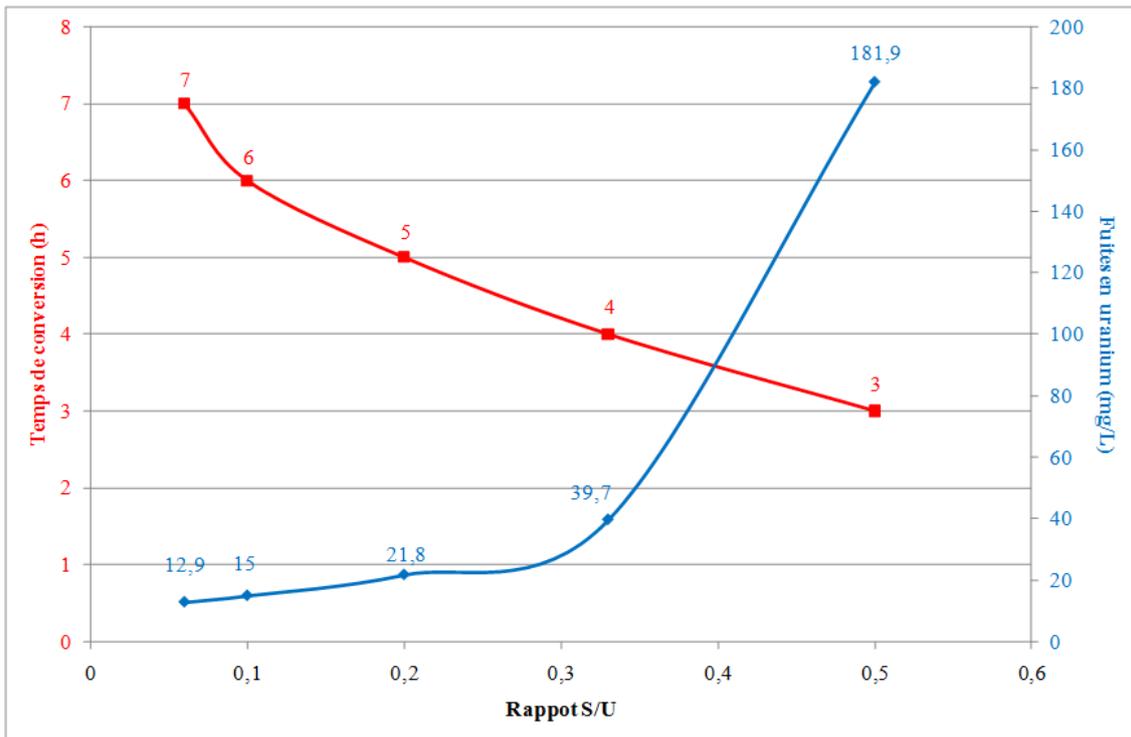


Figure 96: Temps de conversion et fuites en uranium lors de l'ajout de sulfate d'uranyle

Le premier point marquant est la diminution du rapport S/U minimum permettant la conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$. En effet, lorsque l'apport en sulfate et H_3O^+ est comblé par le sulfate d'uranyle, le rapport S/U minimum peut être abaissé à 0,06. De plus, pour un même rapport, le temps de conversion dans le cas de l'utilisation de sulfate d'uranyle peut être raccourci de deux heures. Par exemple, pour un rapport S/U de 0,2, 7h sont nécessaires à la conversion lors de l'utilisation de H_2SO_4 alors que seulement 5h sont utiles lors de l'ajout de $UO_2SO_4 \cdot 2,5H_2O$. Enfin, les fuites en uranium sont bien inférieures et restent acceptables même pour des rapports S/U allant jusqu'à 0,2.

Il apparaît donc que l'utilisation d'acide sulfurique et de sulfate d'uranyle n'ait pas le même impact sur le mélange réactionnel. Il semble toutefois plus difficile d'apporter du sulfate d'uranyle que de l'acide sulfurique au niveau industriel, il est donc probable que le choix se porte plutôt sur l'utilisation d'acide.

III. Conclusion

L'étude de la réaction de conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ sous l'action de H_2O_2 a donc montré qu'elle se déroule en deux étapes :

1) Mise en solution des ions uranyle par dissolution de U_3O_8 . Cette étape s'accompagne également de l'oxydation d'ions U^{4+} ou U^{5+} par le peroxyde d'hydrogène. Lors de cette étape, il y a donc consommation d'ions H_3O^+ et de H_2O_2 .

2) Précipitation de $UO_4 \cdot 4H_2O$. La précipitation des ions UO_2^{2+} par action de H_2O_2 va produire des ions H_3O^+ et l'apparition du peroxyde d'uranyle.

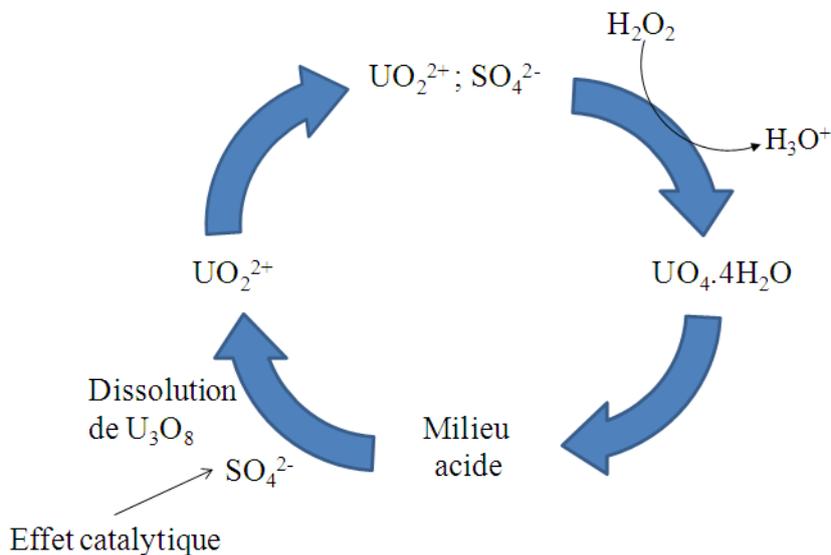
La réaction de conversion va donc produire autant d'ions H_3O^+ qu'elle n'en consomme. Cependant, certains concentrés uranifères constitués de U_3O_8 restent résistants à la conversion. Des études plus poussées des concentrés ont montré qu'il est nécessaire d'avoir un apport d'ions H_3O^+ supplémentaire en début de réaction et d'un complexant qui va « catalyser » la dissolution de U_3O_8 . Les ions H_3O^+ peuvent être apportés par une espèce uranyle soluble qui va précipiter en début de réaction ou directement par un acide. Concernant le complexant, les sulfates semblent être de bons candidats car ils permettent d'améliorer la dissolution tout en évitant un trop fort ralentissement de la précipitation.

Dans un deuxième temps, l'analyse des paramètres expérimentaux a permis de montrer le lien existant entre morphologie et réactivité. Il apparaît que la formation d'aiguilles fines permette d'obtenir un $UO_4 \cdot 4H_2O$ plus réactif en hydrofluoration. De plus, il semble que la surface spécifique dépend beaucoup de l'agglomération des cristallites qui disparaît lors de la réduction. Ce paramètre ne semble donc pas rendre compte de la réactivité des produits.

Cette étude a également montré que la conversion en peroxyde permet de purifier en partie les concentrés miniers. Dans certains cas, réactivité et pureté évoluent dans le même sens, c'est notamment le cas pour la température de conversion ou la concentration en uranium. Cependant, pour certains paramètres, il sera nécessaire de trouver un compromis entre la réactivité et la pureté comme dans le cas de la concentration en H_2O_2 ou le temps de murissement.

FICHE RECAPITULATIVE

Mécanisme proposé pour la conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$



Effets de différents paramètres de conversion de U_3O_8 en $UO_4 \cdot 4H_2O$ sur différentes caractéristiques de la conversion ou du peroxyde obtenu

Impact sur... Paramètre augmentant	Cinétique de conversion	Fuites en uranium	Réactivité de $UO_4 \cdot 4H_2O$	Pureté de $UO_4 \cdot 4H_2O$
$[H_2O_2]$	-	++	-	++
Temps de murissement	--	--	-	-
Température	++	-	0	+
$[U]$	0	0	0	-
Quantité de H_2SO_4	++	--	-	-
Quantité de $H_2C_2O_4$	0	++	--	x

++ impact très positif ; + impact positif ; 0 sans impact ; - impact négatif ; -- impact très négatif ; X non mesuré

CHAPITRE IV

Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et étude de la réhydratation de UO_3 ex $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Dans le but de suivre l'évolution de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lors de la réduction, sa décomposition thermique a été réalisée sous différentes atmosphères. Les phases intermédiaires susceptibles de se former pendant la décomposition ont ainsi pu être identifiées ainsi que l'influence de certains paramètres (température, temps, nature du gaz) sur l'aire spécifique et la réactivité de ces composés.

De plus, afin de vérifier l'influence de la morphologie ou de la présence d'impuretés tels que les nitrates ou les sulfates sur la décomposition thermique, des études ont été réalisées sur des peroxydes $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenus à partir de précurseurs différents.

Les processus d'hydratation et de déshydratation des UO_3 obtenus à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiés de manière à simuler le comportement d'un peroxyde d'uranium déshydraté lors d'un transport de matière sachant qu'il est moins coûteux de transporter UO_3 que $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

I. Etude bibliographique

De nombreuses études ont été menées concernant la décomposition thermique sous air de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les résultats divergent cependant quant aux phases formées durant la décomposition ainsi qu'aux températures auxquelles elles apparaissent. Ce chapitre résume les mécanismes rapportés dans la littérature pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I.A. *Décomposition thermique de $UO_4 \cdot 4H_2O$*

L'ensemble des études concernant la décomposition thermique de $UO_4 \cdot 4H_2O$ converge sur le fait qu'elle conduit à la formation de $\alpha-U_3O_8$ au-delà de $580^\circ C$ (Figure 97).

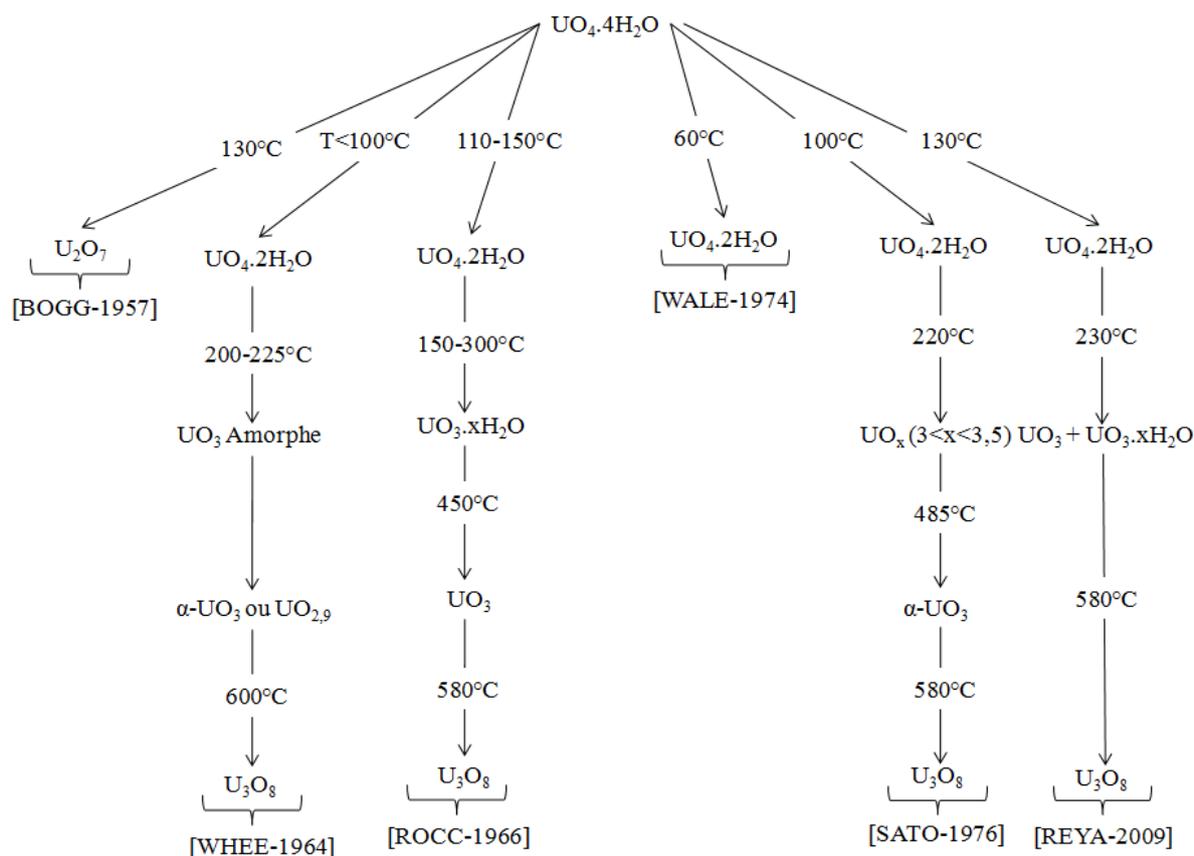


Figure 97: Chemins de décomposition de $UO_4 \cdot 4H_2O$ selon la littérature

A l'exception de Boggs et El-Chehabi qui mentionnent une phase nommée U_2O_7 (composé peroxyde très hygroscopique dont l'existence n'a pas été prouvée) obtenue à environ $130^\circ C$ [BOGG-1957], les résultats concordent quant à la formation de $UO_4 \cdot 2H_2O$ entre 60 et $150^\circ C$. Ces études divergent, en revanche, quant au domaine d'existence de " UO_3 " entre 150 et $580^\circ C$.

L'étude effectuée par Wheeler *et al.* [WHEE-1964] montre que $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se décompose en UO_3 , O_2 et H_2O vers 200-225°C pour conduire à un UO_3 amorphe qui cristallise par la suite en $\alpha\text{-UO}_3$ ou $\text{UO}_{2,9}$.

Selon Rocchiccioli [ROCC-1966], le peroxyde se décompose entre 150 et 300°C, pour donner UO_3 hydraté (le nombre de molécules d'eau restant indéterminé) qui se déshydrate complètement vers 450°C pour donner UO_3 .

En 1976, une étude a montré l'existence d'un pic endothermique vers 220°C correspondant à la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en oxyde de type UO_x (avec x compris entre 3 et 3,5) [SATO-1976]. Un pic exothermique situé à 485°C marque la cristallisation de ce composé en $\alpha\text{-UO}_3$.

Plus récemment, Rey *et al.* [REYA-2009] stipulent qu'il y a formation d'un mélange de UO_3 hydraté (proche de $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$) et de UO_3 non hydraté à partir de 230°C. Aucune précision supplémentaire n'est apportée concernant le rapport entre ces phases.

Il s'avère donc que malgré les nombreuses études réalisées, aucun chemin de décomposition précis n'ait été établi pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en particulier en ce qui concerne la nature de la phase qui apparaît suite à la dégradation de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I.B. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les différents chemins de décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proposés dans la littérature sont comparés sur la Figure 98. Là encore, les résultats divergent quant à la nature des intermédiaires réactionnels issus de la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et conduisant à U_3O_8 à haute température.

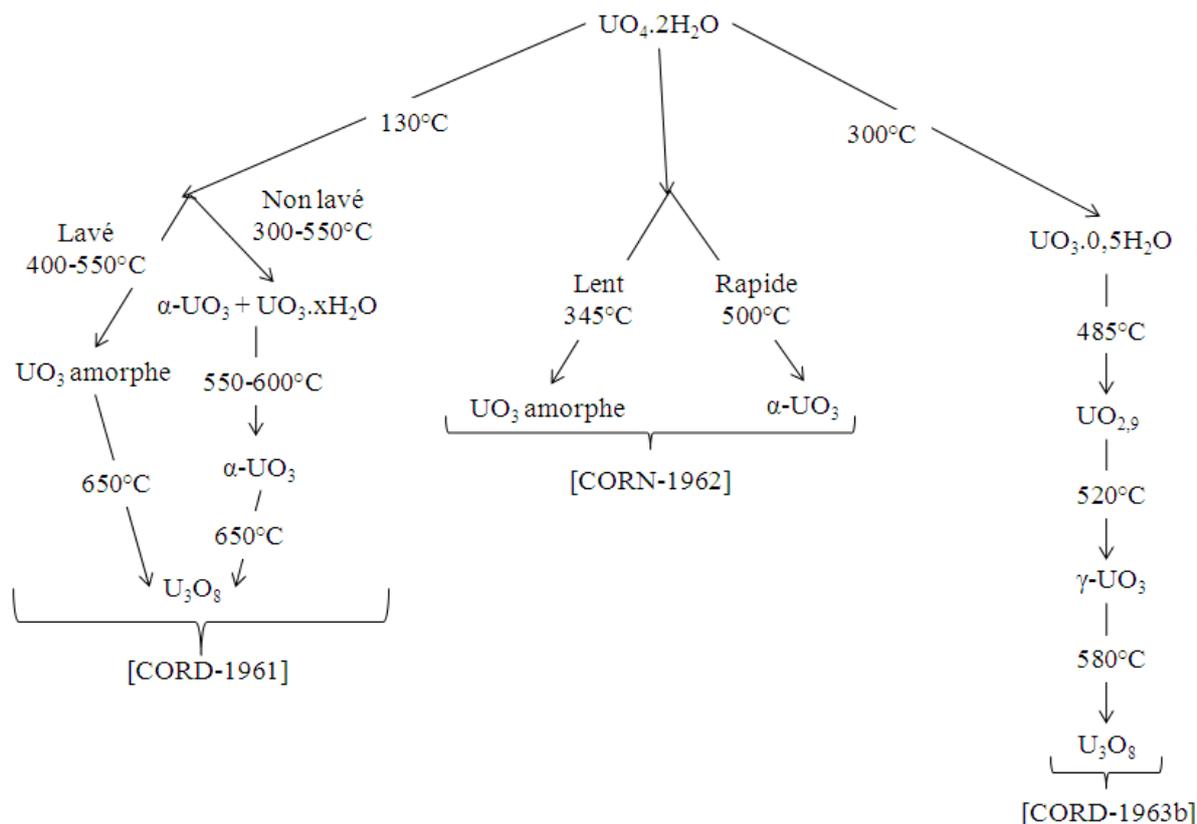


Figure 98: Chemins de décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon la littérature

Cordfunke étudie la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [CORD-1961] obtenu après séchage à 130°C d'un précipité formé par ajout d'eau oxygénée à une solution de nitrate d'uranyle. Lorsque le composé est lavé après filtration, sa décomposition thermique conduit à la formation d'une phase amorphe considérée comme étant UO_3 entre 400°C et 550°C . En revanche, lorsque $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas lavé, $\alpha\text{-UO}_3$ est obtenu dans la gamme de température située entre 300 et 650°C . D'après la publication, cette différence serait induite par la présence de nitrates résiduels. Il est à noter que, dans la gamme de température permettant d'obtenir $\alpha\text{-UO}_3$, celui-ci n'est pur qu'entre 550°C et 650°C . A des températures inférieures à 550°C , une phase secondaire composée d'hydrates est détectée et au-delà de 650°C , UO_3 commence à se décomposer en U_3O_8 .

Cornman a travaillé uniquement à partir de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ préalablement lavé [CORN-1962]. Lorsque la vitesse de chauffe est lente jusqu'à 345°C , la phase amorphe est obtenue, alors que si elle est rapide, la phase cristallisée est formée à 500°C .

D'après Cordfunke *et al.* [CORD-1963b], la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduit à la formation de $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ vers 300°C qui se déshydrate ensuite complètement vers 485°C pour donner une phase amorphe considérée comme étant UO_3 . Cette phase perd une faible quantité d'oxygène et cristallise en $\text{UO}_{2,9}$ qui s'oxyde ensuite pour donner la phase $\gamma\text{-UO}_3$ vers 520°C .

De nombreuses études ont donc été réalisées sur la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La plupart de ces références sont assez anciennes et le seul point d'accord concerne la température d'obtention de U_3O_8 qui se situe peu avant 600°C mis à part les travaux de Cordfunke [CORD-1961] qui annoncent la formation de U_3O_8 à 650°C . Cependant, plusieurs points restent à éclaircir, notamment la caractérisation des phases intermédiaires ainsi que leur température d'obtention. En effet, il semble que les composés le plus souvent observés sont une phase amorphe (considérée comme étant UO_3) et la phase cristallisée $\alpha\text{-UO}_3$. Cependant, quelques articles font référence à d'autres phases telles que des hydrates de UO_3 ($\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$) ou d'autres formes cristallines de UO_3 ($\gamma\text{-UO}_3$). De plus, les températures auxquelles interviennent les changements de phase restent peu précises.

Pour ces raisons, il a été décidé de reprendre l'étude de la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air mais également sous d'autres atmosphères.

II. Méthode de synthèse des échantillons étudiés

Dans cette étude, $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire par conversion de 0,5g de U_3O_8 MAR 12865 dans 10mL de H_2O_2 1M puis séchage à température ambiante.

Afin de vérifier que le précurseur utilisé pour la formation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ n'avait pas d'influence sur la nature et la température de formation des phases, de comparer nos résultats à ceux de la littérature mais également dans le but de vérifier l'éventuel impact des nitrates ou sulfates résiduels sur la décomposition thermique et la réactivité du produit, la décomposition

thermique sous air de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu à partir de nitrate ou sulfate d'uranyle sans ou avec lavage à également été étudiée. Pour cela une solution de H_2O_2 1M en excès est ajoutée à une solution de nitrate d'uranyle ou de sulfate d'uranyle 0,5M. Le précipité formé est lavé avec 100mL d'eau pour 1g de poudre afin d'éliminer toute trace de nitrate ou sulfate.

III. Influence de l'atmosphère sur les mécanismes de décomposition thermique

III.A. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous H_2

La réduction de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous hydrogène étant nécessaire à l'obtention de UO_2 permettant l'hydrofluoration, la première étude de décomposition a été réalisée sous hydrogène. Cette décomposition a été effectuée sous un mélange N_2/H_2 avec 5% d'hydrogène et a été suivie par ATD/ATG et DXHT. Le produit utilisé est un $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865 afin de se rapprocher des conditions industrielles, d'une part, et d'utiliser un produit globalement pur, d'autre part.

➤ Diffraction X Haute Température

La première étape de cette étude a consisté à identifier les espèces intermédiaires issues de la réduction de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous hydrogène. Le composé est placé sous un flux de gaz de 5L/h avec une montée en température entre chaque enregistrement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Un diffractogramme est réalisé tous les 25°C en 15min avec un pas de $0,02^\circ$ entre 5 et 80° . Les résultats sont présentés sur la Figure 99.

Dès 50°C , le produit commence à se déshydrater et à former $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette déshydratation est complète à 75°C . Dans nos conditions expérimentales, la déshydratation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a lieu à des températures bien inférieures à celles rapportées dans la littérature.

$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reste stable jusqu'à 200°C puis forme une phase amorphe qui cristallise vers 425°C en $\alpha\text{-UO}_3$. Il y a formation de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ vers 475°C avant réduction totale en UO_2 à 500°C .

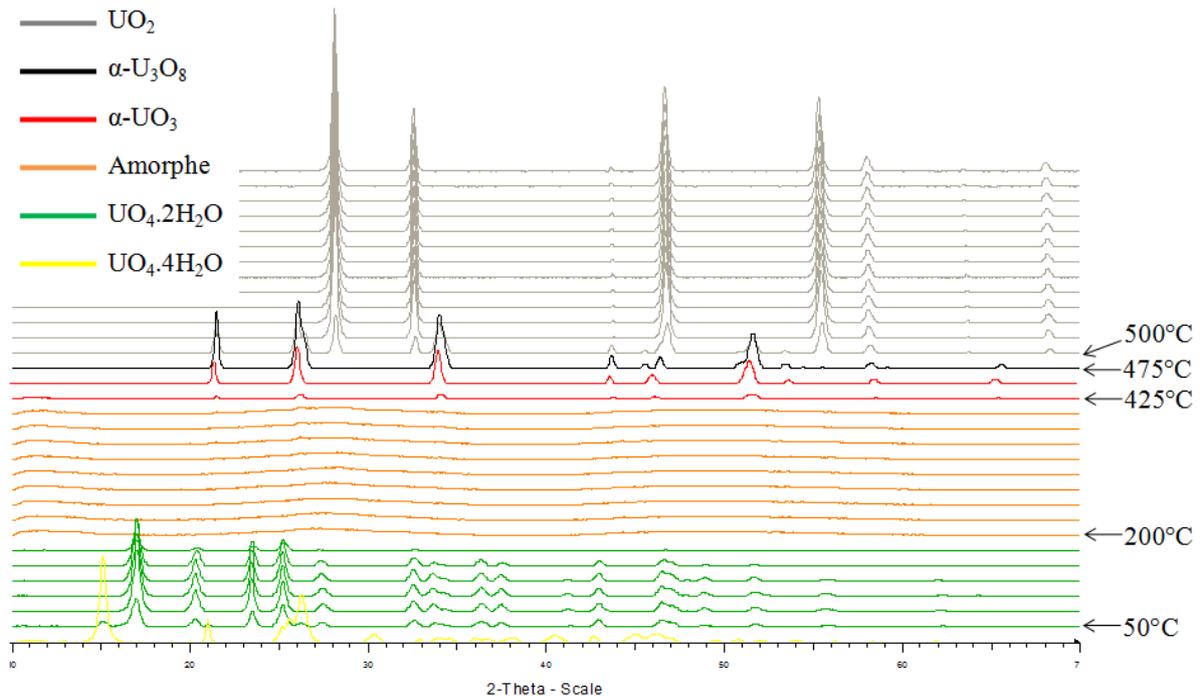


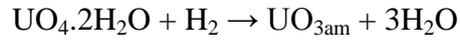
Figure 99: DXHT de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous N_2/H_2

➤ Analyses thermiques

L'identification des différentes phases issues de la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous hydrogène a été complétée par les analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie réalisées avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 100).

Dès la température ambiante, une perte de masse d'environ 7,5% associée à un phénomène endothermique correspond à la déshydratation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La perte de masse théorique est d'environ 9,5%. Cette différence peut être expliquée par la déshydratation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante lors du maintien de l'échantillon sous atmosphère neutre (argon ou N_2) ou réductrice (H_2) avant le lancement de l'enregistrement.

La seconde perte de masse et le pic endothermique observés vers 200°C peuvent être associés au départ des molécules d'eau et d'oxygène pour former la phase amorphe suivant la réaction :



Entre 200°C et 425°C, une légère diminution de la masse est observée indiquant une évolution de la composition de cette phase dans cette gamme de température.

Enfin, entre 450 et 500°C, trois pertes de masse, pouvant s'expliquer par la formation de $\alpha\text{-UO}_3$, $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, UO_2 selon les réactions ci-dessous, sont observées.

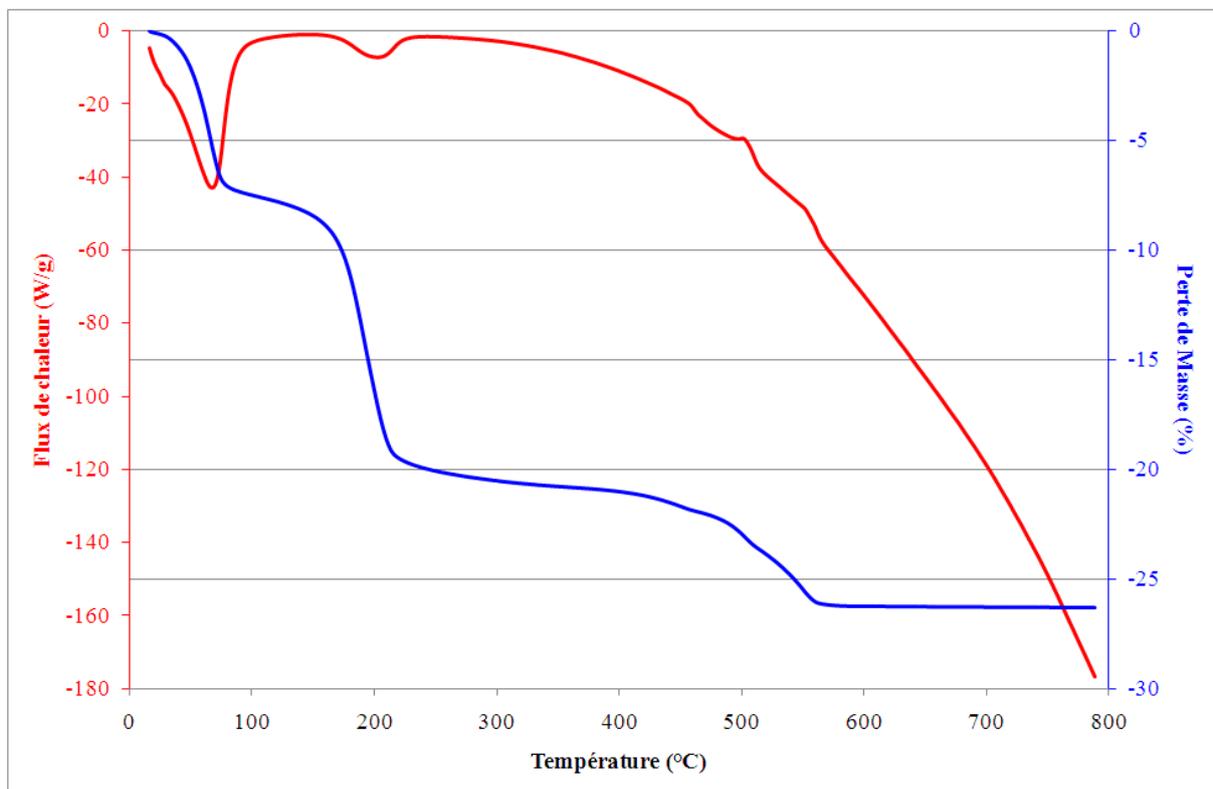
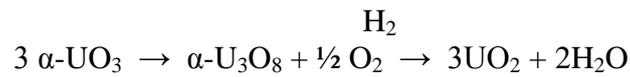


Figure 100: ATD/ATG de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous H_2/N_2 5%

Les températures de transition obtenues par les deux méthodes sont concordantes. La seule différence est la mise en évidence par ATG de l'évolution de la composition de la phase amorphe en fonction de la température.

La stabilisation des phases intermédiaires s'avérant compliquée sous hydrogène, seule la morphologie de UO_2 final a été étudiée. Il est à noter que le composé a subi une passivation sous atmosphère inerte avant de le remettre lentement au contact de l'air ambiant, le dioxyde d'uranium étant particulièrement pyrophorique juste après sa formation. Il est possible que cette mise en oeuvre expérimentale ait eu une influence sur les propriétés microstructurales du composé.

L'analyse par MEB (Figure 101) montre une conservation de la morphologie initiale du composé. En effet, les aiguilles sont encore présentes après formation de UO_2 . Cet « effet mémoire » de la morphologie du composé de départ confirme le rôle favorable des aiguilles dans la réactivité du peroxyde d'uranyle en hydrofluoration.

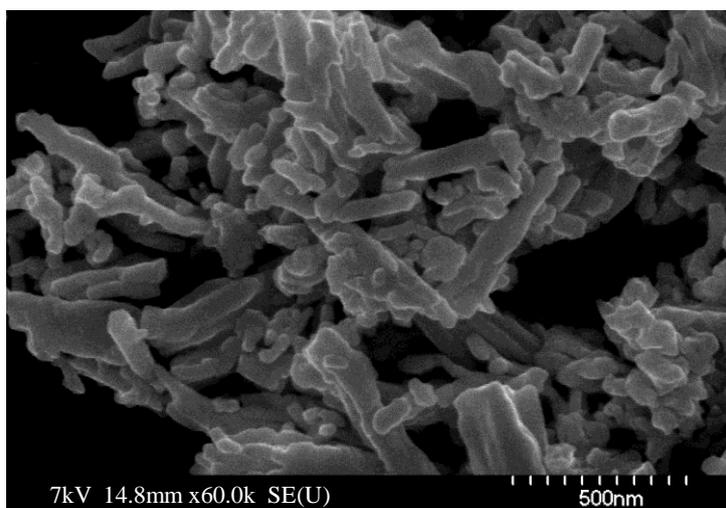


Figure 101 : Observation de UO_2 obtenu à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865

III.B. Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air

Cette étude a été effectuée sur deux composés lavés : l'un issu de la synthèse à partir de U_3O_8 et l'autre à partir de nitrate d'uranyle. Pour ces deux composés, considérés comme purs, les différentes étapes de la décomposition sont identiques ce qui indique que le précurseur n'influe pas sur la nature des phases formées lors de la montée en température.

➤ **Diffraction X Haute Température**

L'étude a été réalisée sous un flux d'air de 5L/h avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Un diffractogramme est réalisé en 15min tous les 25°C avec un pas de $0,02^\circ$ entre 5 et 80° (Figure 102).

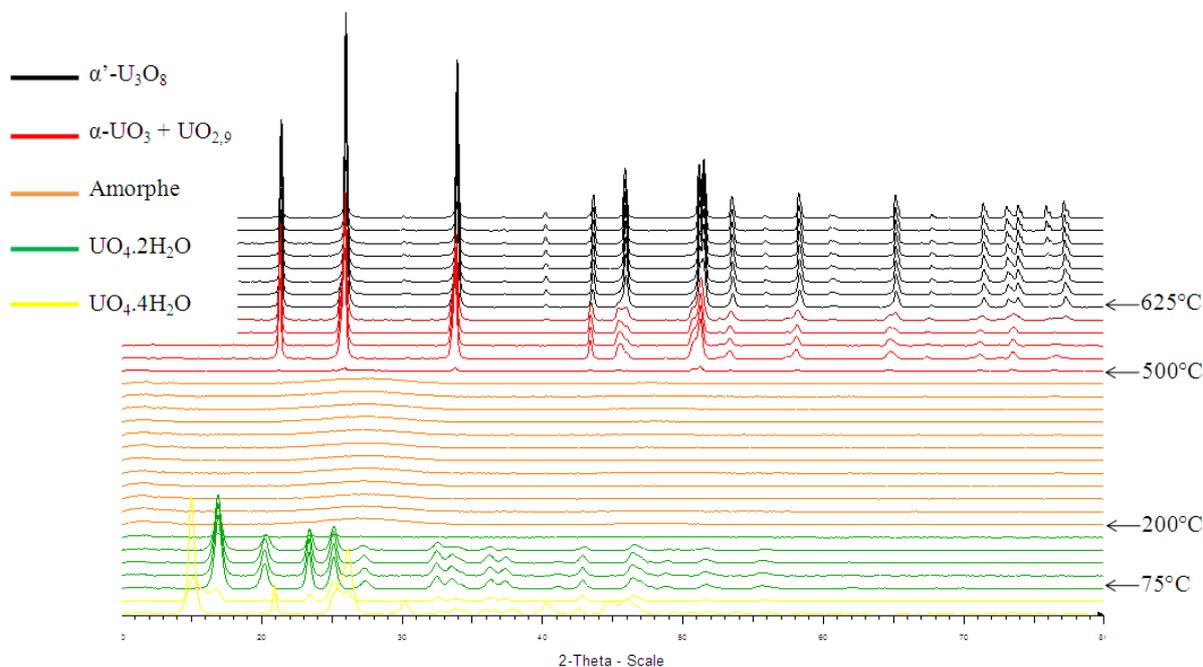


Figure 102: DXHT de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air

Dès 50°C , le produit commence à se déshydrater et à former $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette déshydratation est complète à 75°C . Ceci confirme les observations faites sous mélange N_2/H_2 .

Cette phase reste stable jusqu'à 200°C , température à laquelle le phénomène d'amorphisation apparaît. La phase amorphe cristallise vers 500°C pour donner un mélange de $\alpha\text{-UO}_3$ et $\text{UO}_{2,9}$. Il est peu probable que la phase $\text{UO}_{2,9}$ soit une composante du chemin de décomposition de $\alpha\text{-UO}_3$ en $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ [HOEK-1961]. Cette conclusion est étayée par la comparaison des rapports des paramètres a/b de chaque espèce. Les valeurs obtenues sont 0,577 pour $\alpha\text{-UO}_3$, 0,594 pour $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ et 0,567 pour $\text{UO}_{2,9}$. Cette dernière valeur n'étant pas située entre celle obtenue pour $\alpha\text{-UO}_3$ et celle de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, ce composé ne peut être une espèce

intermédiaire à ces deux composés. De plus, lorsque ce mélange est refroidi à la température ambiante, seule la phase $\alpha\text{-UO}_3$ est observée.

La dernière étape de décomposition thermique, vers 625°C , se manifeste par la formation de $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$. Il est intéressant de remarquer que cette phase n'est pas observée sous atmosphère réductrice. En effet, il semblerait que la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ soit stable à haute température sous hydrogène. En réalité, $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ n'est pas stable en fonction de la température et, sous vide, il est le siège d'une transition de phase vers 400°C [SIEG-1955]. Les paramètres de maille sont modifiés lorsqu'il y a augmentation de la température et $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, de maille orthorhombique, évolue vers une forme plus stable à haute température dont la maille est hexagonale (Figure 103).

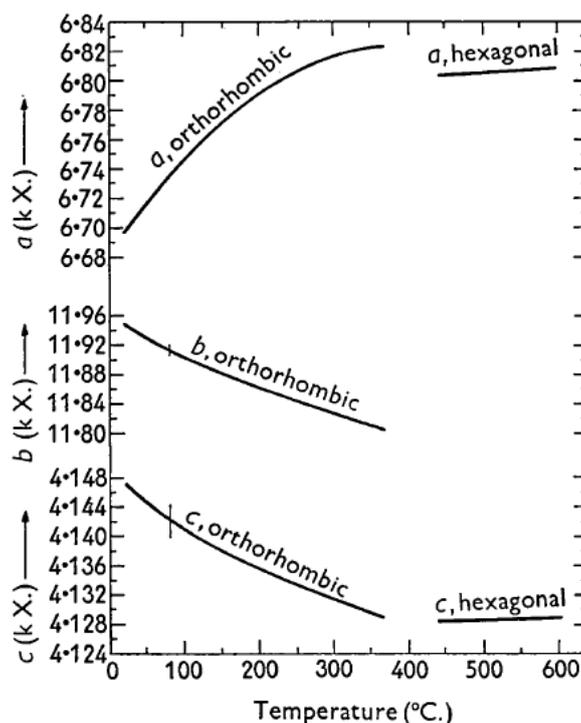


Figure 103: Evolution des paramètres de maille de U_3O_8 en fonction de la température

La structure de $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$ a tout d'abord été résolue dans le groupe d'espace P-3 dans une maille de paramètres : $a = 6,815 \text{ \AA}$, $c = 4,136 \text{ \AA}$. La détermination structurale a permis de montrer que la forme haute température est finalement assez proche de celle de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$

[HERA-1969]. Dans la forme basse température, l'uranium occupe deux positions différentes alors qu'il n'en occupe qu'une seule dans $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

Un peu plus tard, il a en fait été montré que la transition avait lieu à 210°C sous air et que le groupe d'espace était en réalité P-6 2 m [LOOP-1970b]. Après retour à température ambiante, cette phase reprend la forme structurale stable dans cette gamme de température, c'est-à-dire $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

➤ Analyses thermiques

L'étude par DXHT montre que les différentes phases issues de la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air se rapprochent de celles identifiées par Sato [SATO-1976]. Dans le but de confirmer ces résultats et de déterminer la composition de la phase amorphe, la décomposition thermique a été suivie par ATD/ATG (Figure 104).

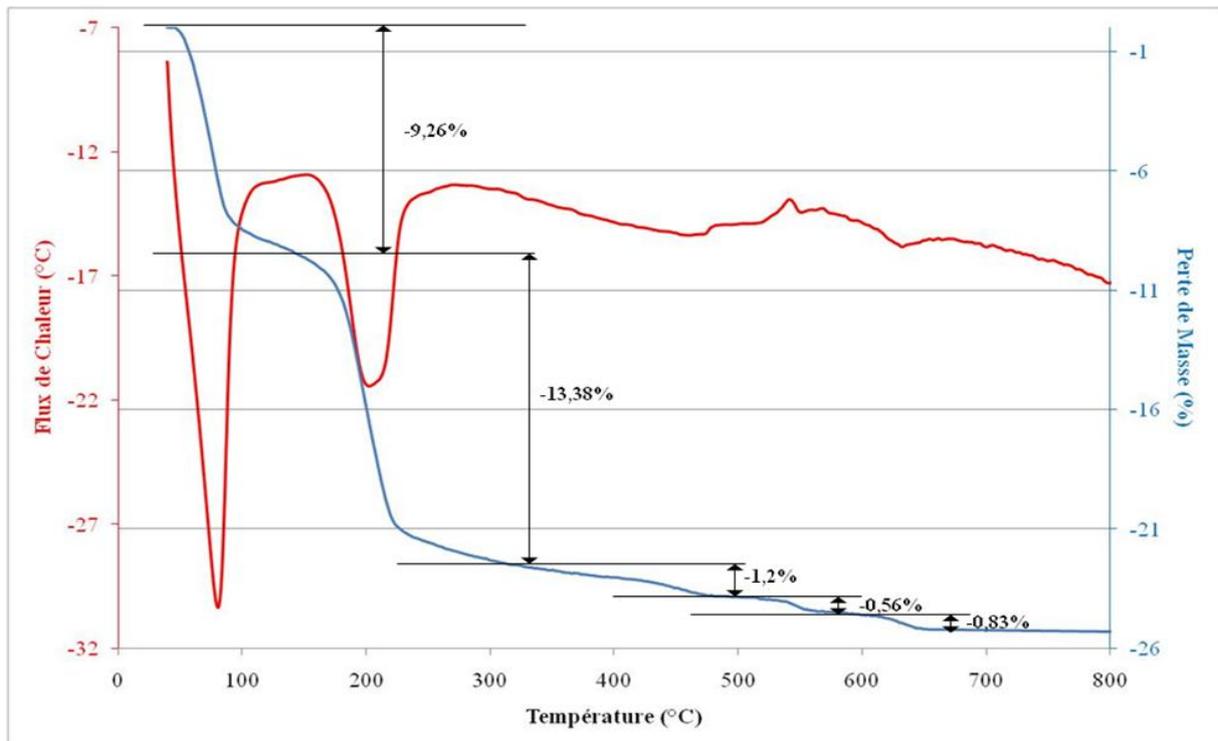


Figure 104: ATD/ATG de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous air

Les deux premières pertes de masse sont identiques à celles observées sous atmosphère réductrice et traduisent les transformations de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puis en « UO_3 » amorphe. La spectrométrie de masse confirme la perte d'eau pour ces deux transitions.

Une faible perte de masse et un pic exothermique sont ensuite observés entre 450°C et 500°C et sont associés à la formation du mélange $\alpha\text{-UO}_3$ et $\text{UO}_{2,9}$. Entre 500°C et 700°C, la perte de masse globale de 1,39% est associée à la perte d'atomes d'oxygène et à la formation de U_3O_8 . En effet, la perte de masse théorique pour le passage de UO_3 à U_3O_8 est de 1,43% mais la présence d'une faible quantité de $\text{UO}_{2,9}$ modifie légèrement le rapport. La première perte de masse de 0,56% pourrait être due à la transformation de $\text{UO}_{2,9}$ en U_3O_8 tandis que celle de 0,83% à 625°C peut être associée à la réduction de UO_3 en U_3O_8 . Les températures auxquelles ont lieu les changements de phase ne sont pas exactement identiques à celles relevées en DXHT du fait de programmes de chauffe différents.

Sur la plage de températures de stabilité de la phase amorphe, entre 230°C et 450°C, une diminution progressive de la masse est observée. De plus, un large pic endothermique indique une possible perte d'eau ou d'oxygène. Ces éléments seraient libérés petit à petit ce qui induirait la perte de masse progressive et la non détection via la spectrométrie de masse. Il a donc été envisagé que cette phase soit un oxy-hydroxyde du type $\text{UO}_x(\text{OH})_y$ ou un hydrate $\text{UO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Afin de vérifier l'une ou l'autre hypothèse, des analyses complémentaires ont été menées dans la suite du travail.

IV. Propriété des produits de décomposition

IV.A. *Evolution de la morphologie*

Il a été vu précédemment que la morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dépend fortement de la méthode de synthèse. Lorsque cette phase est obtenue par précipitation de nitrate d'uranyle par l'eau oxygénée puis lavée à l'eau déminéralisée, elle se présente sous forme de sphères. En revanche, lorsqu'elle est synthétisée à partir de U_3O_8 et sulfate ou directement à partir de sulfate d'uranyle, elle se présente sous forme d'aiguilles plus ou moins fines.

Ces différentes variétés ont donc été chauffées à différentes températures afin d'observer la morphologie des espèces issues de la décomposition. Dans chaque cas, les produits ont été chauffés à la température voulue à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et maintenus 15 minutes à la température d'étude avant d'être sortis du four et refroidis à la température ambiante.

Lorsque le composé est chauffé à 70°C , $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu et les aiguilles sont conservées dans le cas où le précurseur est U_3O_8 (Figure 105a). De plus, aucun changement marquant n'apparaît au niveau de leur taille. En revanche, dans le cas où le produit de départ est le nitrate d'uranyle, une modification de la morphologie est observée (Figure 105b). En effet, il y a formation d'aiguilles dont la longueur est d'environ 250 nm et la largeur d'environ 50 nm.

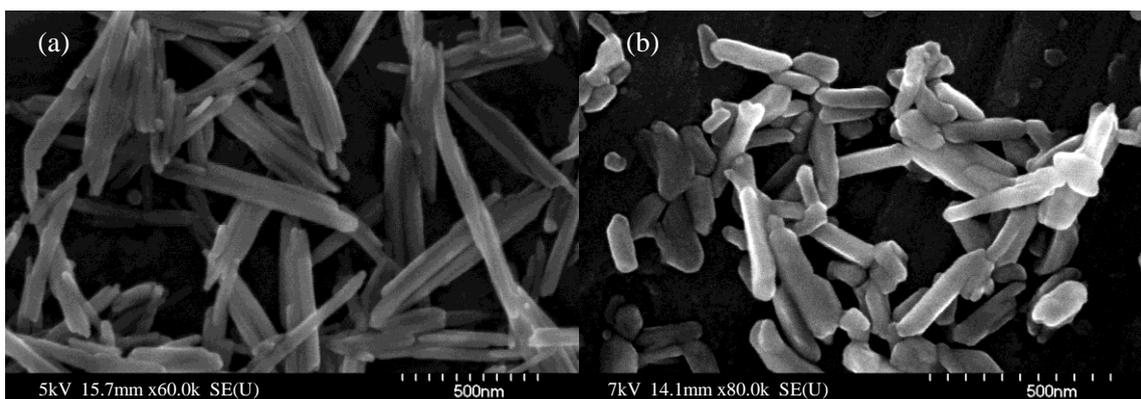


Figure 105: Observation de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865 (a) et de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex nitrate d'uranyle (b)

Dans le cas où le composé n'est pas lavé, c'est-à-dire lorsqu'il contient une quantité non négligeable de nitrates, la forme de sphères est en revanche conservée (Figure 106). C'est donc bien la présence de nitrates qui inhiberait la formation d'aiguilles.

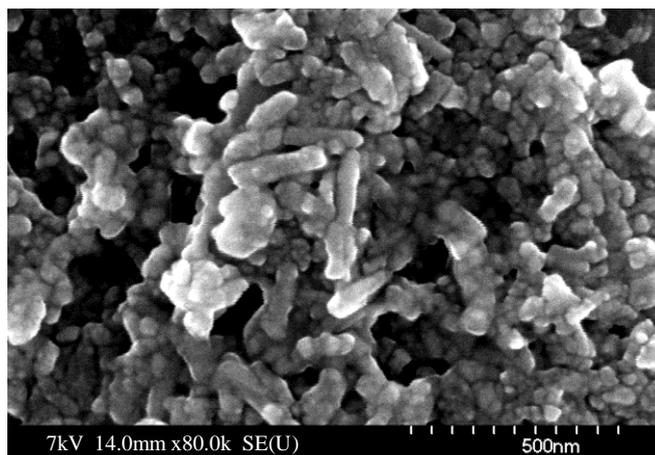


Figure 106: Image MEB de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non lavé obtenu à partir de nitrate d'uranyle

Ceci a déjà été observé par Cordfunke et Giessen [CORD-1963] mais à des températures de séchage différentes (80°C). Les nitrates seraient donc à l'origine du « blocage » de la formation des aiguilles. Leur élimination grâce au lavage permettrait ensuite de relancer la croissance d'aiguilles durant la déshydratation de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour la suite de la décomposition, lorsque le composé est synthétisé en absence de nitrates ou lorsqu'il est correctement lavé, la forme d'aiguilles est conservée dans chaque cas jusqu'à 600°C . En effet, les « UO_3 » intermédiaires (amorphe et $\alpha\text{-UO}_3$) vont se présenter sous cette forme. Cependant, la largeur des aiguilles a tendance à augmenter légèrement et la longueur à diminuer (Figure 107 a et b). Pour UO_3 amorphe obtenu à 300°C et $\alpha\text{-UO}_3$ obtenu à 525°C à partir de la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865, la longueur des aiguilles se situe entre 300 nm et 400 nm et la largeur est proche de 75 nm.

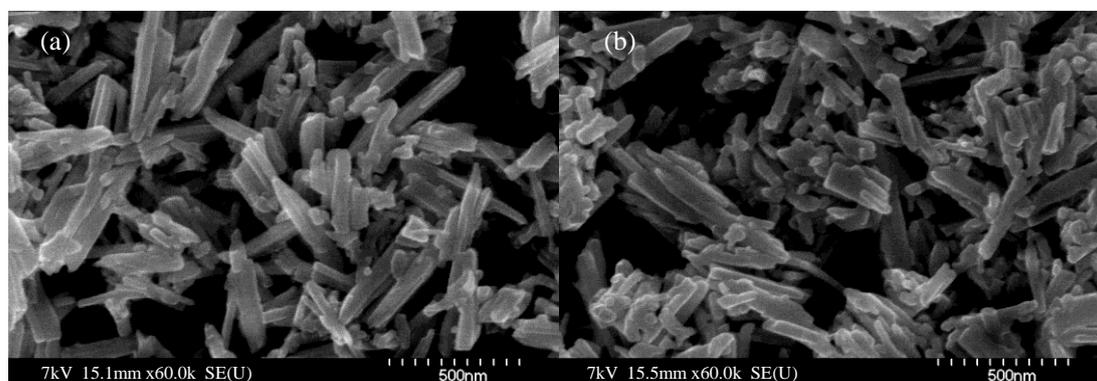


Figure 107: Images MEB de UO_3 amorphe (a) et $\alpha\text{-UO}_3$ (b) obtenus à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8

Après chauffage à 600°C et formation de U_3O_8 , une profonde modification de la morphologie est observée (Figure 108). En effet, cette phase se présente sous forme de sphères dont le diamètre est compris entre 75 nm et 150 nm. De plus, il semble qu'un effet de frittage commence à apparaître à partir de cette température.

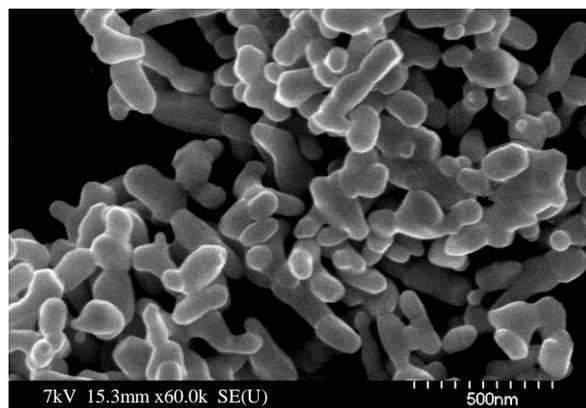


Figure 108: Image MEB de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ obtenu à partir de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 MAR 12865

Il est à noter que la morphologie observée ici est celle de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ et non celle de $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$, le produit étant revenu à la température ambiante avant observation au MEB.

Il apparaît donc que la formation de U_3O_8 induit un changement de morphologie alors que si $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est placé directement sous hydrogène, la forme d'aiguilles est conservée jusqu'à l'obtention de UO_2 . Pourtant, l'analyse par DXHT sous H_2 montre qu'il y a formation de U_3O_8 avant UO_2 . Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer pourquoi U_3O_8 perd la forme d'aiguilles sous air alors qu'elle est conservée sous hydrogène :

- L'atmosphère réductrice permet de conserver la forme d'aiguilles du composé même à haute température.

- Sous hydrogène, la phase intermédiaire identifiée comme étant U_3O_8 est en fait une phase très proche de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ mais avec une légère différence au niveau du rapport U/O. Cette phase, bien que proche de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, conserverait la morphologie initiale.

- Sous air, à partir de 625°C , c'est la forme haute température de U_3O_8 – $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$ – qui est obtenue or, ce n'est pas le cas sous hydrogène. On peut donc supposer que la forme haute

température perd la forme d'aiguilles et que ce changement est irréversible et conservé lors du refroidissement et passage à $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

Aucune de ces hypothèses n'a pu être vérifiée. De plus, il est possible que les trois facteurs interagissent et causent la perte de morphologie observée.

En plus de l'observation des changements de morphologie suivant la température et des transformations de phase ayant lieu durant la décomposition thermique, des mesures de surface spécifique sur les différentes phases ont été effectuées.

IV.B. Evolution de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont en été mesurées pour les différentes phases formées durant la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 (Figure 109).

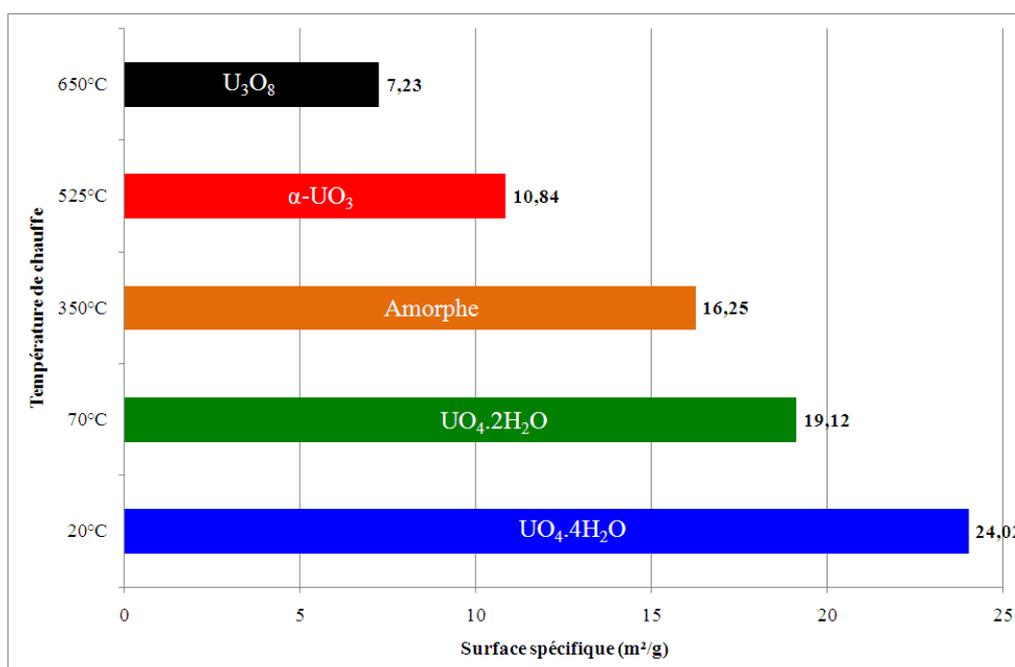


Figure 109: Surfaces spécifiques des phases issues de la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Plus la température augmente et plus on se rapproche de l'oxyde le plus stable, plus la surface spécifique a tendance à diminuer. Ceci est en accord avec l'évolution de la morphologie. En effet, la forme d'aiguilles est conservée jusqu'à l'obtention de $\alpha\text{-UO}_3$. Par

contre, il a également été remarqué que la largeur de ces aiguilles a tendance à augmenter. Ceci induit une diminution globale de l'aire spécifique. Enfin, le changement de morphologie et le frittage du composé lors de la formation de $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ provoquent également une diminution de la surface spécifique.

L'évolution de la surface spécifique est accompagnée d'une évolution de la porosité (Figure 110). Lors de la montée en température, il y a diminution globale du nombre de pores. Cependant, deux familles de pores présentes dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont conservées. Ceci est en accord avec la diminution de la surface spécifique. Lors du passage à la phase amorphe, il y a apparition d'une troisième famille de pores dont le diamètre se situe autour de 25\AA qui va disparaître lors de la cristallisation en $\alpha\text{-UO}_3$.

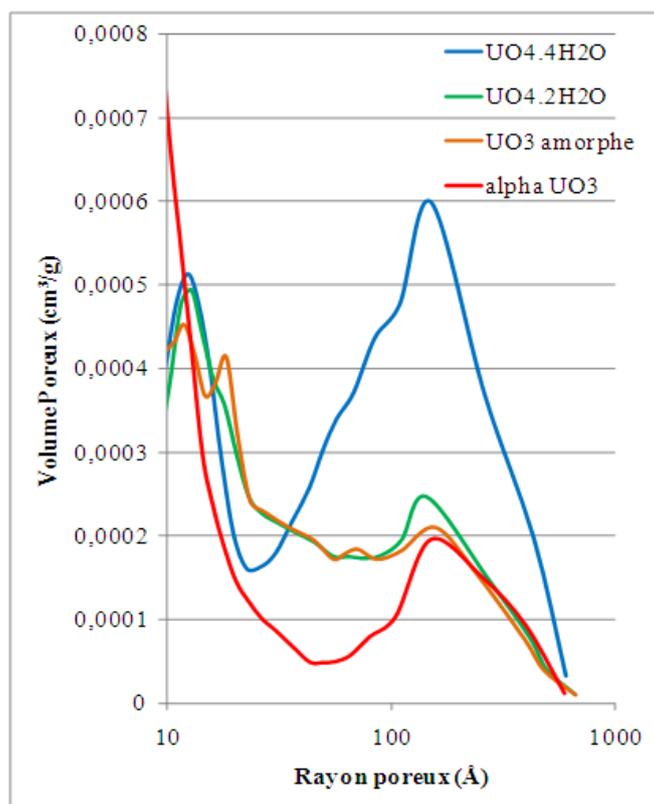


Figure 110: Répartition poreuse suivant la température de calcination

IV.C. Tests en hydrofluoration

Les différentes phases obtenues par calcination sous air ont été testées en hydrofluoration. Après calcination sous air, le composé est ramené à température ambiante

puis la réduction et l'hydrofluoration sont effectuées de la même manière que précédemment. Ceci à été réalisé pour chaque phase issue de la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et les taux d'avancement en fonction du temps ont été comparés (Figure 111).

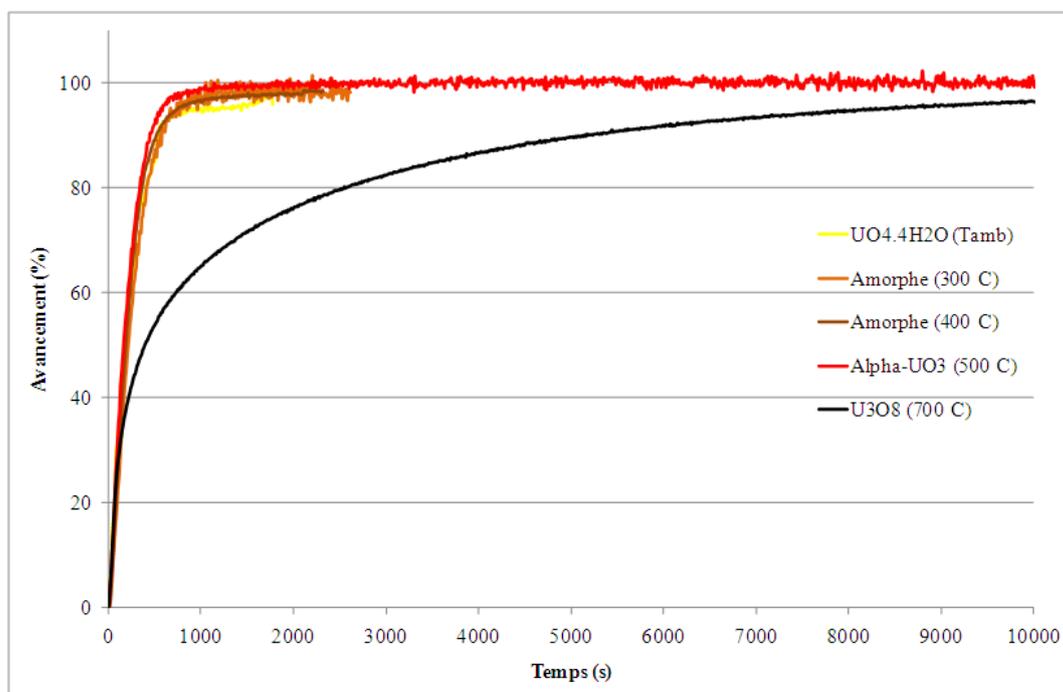


Figure 111: Comparaison de la réactivité en hydrofluoration des phases issues de la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La calcination de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à 500°C permet d'augmenter légèrement la réactivité du produit en hydrofluoration par rapport à un produit non calciné préalablement. Dans tous les cas, le taux de conversion atteint des valeurs supérieures à 98% en 16 minutes environ.

En revanche, la formation de U_3O_8 conduit à un produit non réactif en hydrofluoration (taux de conversion en hydrofluoration de 80% en 40 minutes).

Ces résultats rendent compte là encore du lien entre morphologie et réactivité. La calcination de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en U_3O_8 sous air induit la perte de la forme d'aiguilles et donc une forte diminution de la réactivité en hydrofluoration.

V. Caractérisation de la phase amorphe

V.A. Spectroscopie Raman

Le suivi par Spectroscopie Raman a été réalisé de la température ambiante jusqu'à 500°C. La vitesse de chauffe est de 5°C/min et chaque spectre est enregistré pour des nombres d'onde compris entre 150 et 1250 cm^{-1} . Lors de l'enregistrement de chaque spectre, un palier est effectué à la température voulue. Les résultats sont représentés Figure 112.

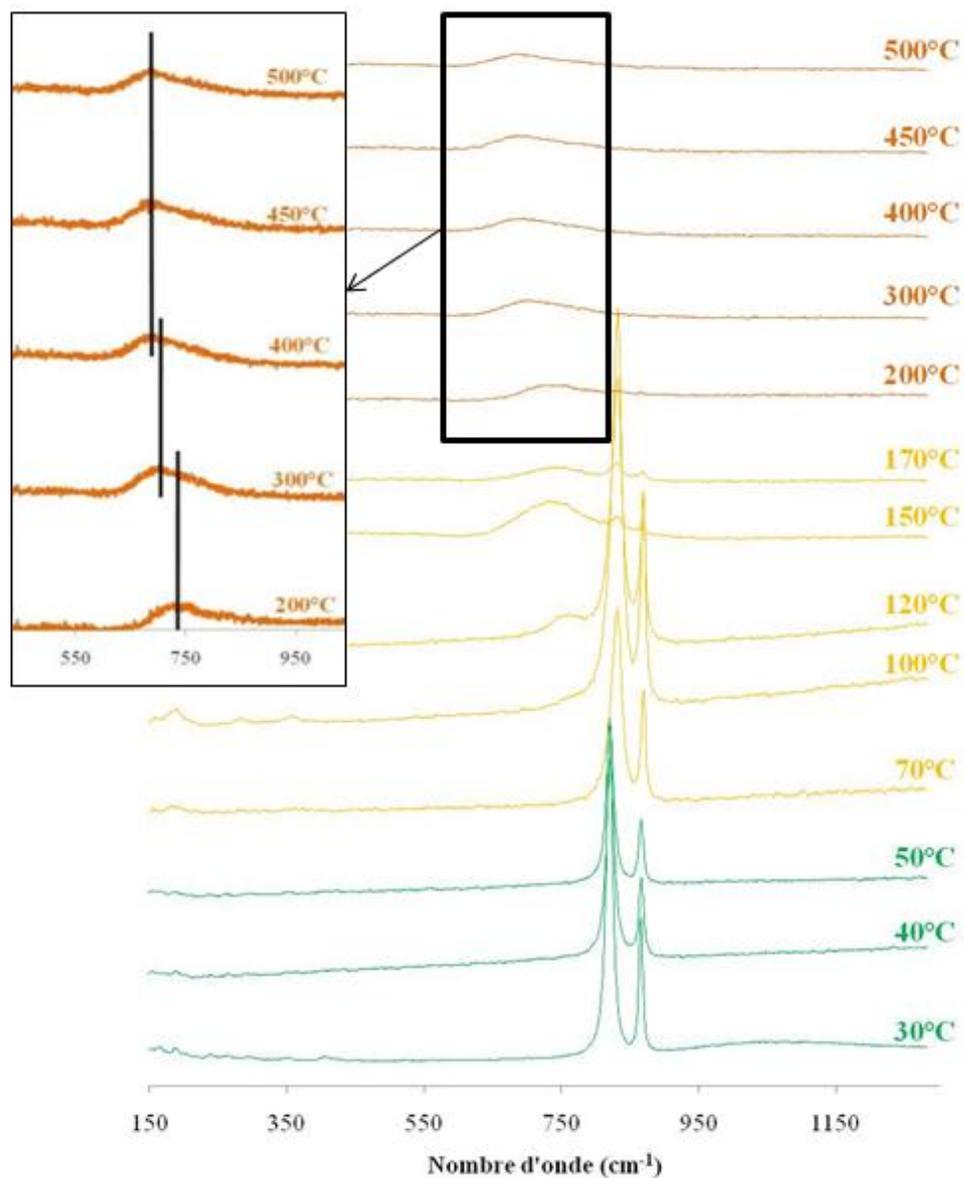


Figure 112: Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex sulfate d'uranyle suivie par spectroscopie Raman

Entre 30°C et 50°C, la phase stable est $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dans cette gamme de température, deux pics sont observés à 817 cm^{-1} et 863 cm^{-1} . D'après Bastians *et al.* [BAST-2004], ces deux pics sont attribués aux vibrations d'élongation de l'ion uranyle (vs O=U=O) et de l'ion peroxy (vs O – O) respectivement. En accord avec la littérature [BAST-2004], aux environs de 70°C, la bande correspondant à vs O=U=O se décale vers des nombres d'onde plus élevés (829 cm^{-1}) alors que celle correspondant à vs O – O conserve la même position.

Ceci confirme que la structure de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui reste inconnue est en fait très proche de celle de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les chaînes formées via les ions peroxy seraient en fait maintenues dans $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les deux molécules d'eau perdues vers 70°C seraient celles présentes entre les chaînes et non pas celles liées à l'ion uranyle. Ceci est confirmé par la présence d'une bande à 350 cm^{-1} pour le composé à 30°C et à 357 cm^{-1} pour le composé à 70°C. En effet, cette bande correspond à la bande d'élongation symétrique vs U – O pour les atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau ce qui confirme que les deux molécules d'eau restantes dans le dihydrate sont celles liées à l'uranium. On peut donc admettre qu'il y a peu de différences entre les deux hydrates du peroxyde d'uranyle. La première serait la distance inter-chaînes qui diminuerait avec le départ des molécules d'eau situées entre celles-ci et la seconde proviendrait des distances U – O qui, sous l'effet de la température, seraient plus courtes (ce qui est confirmé par la spectroscopie Raman).

A 200°C, le peroxyde a complètement disparu et laisse place à la phase amorphe. Les deux bandes précédemment observées disparaissent et laissent place à une large bande dont le maximum se situe à 748 cm^{-1} à 200°C. Cette bande évolue vers des nombres d'onde plus petits en fonction de la température. A 300°C, le maximum se situe à 685 cm^{-1} et continue de diminuer jusqu'à atteindre 674 cm^{-1} à 400°C. Après cette température, cette bande reste stable jusqu'à 500°C. Les mesures n'ont pas pu être effectuées au-delà de cette température, les limites de l'appareillage étant atteintes.

Ceci confirme qu'il y a évolution de la phase amorphe en fonction de la température et explique pourquoi une légère perte de masse continue est observée entre 230°C et 450°C.

V.B. Infrarouge / RMN ^1H

Afin de vérifier s'il s'agit du départ d'ions HO^- dans le cas d'un oxy-hydroxyde ou de molécules d'eau dans le cas d'un hydrate, des analyses infrarouge en température ont été effectuées (Figure 113).

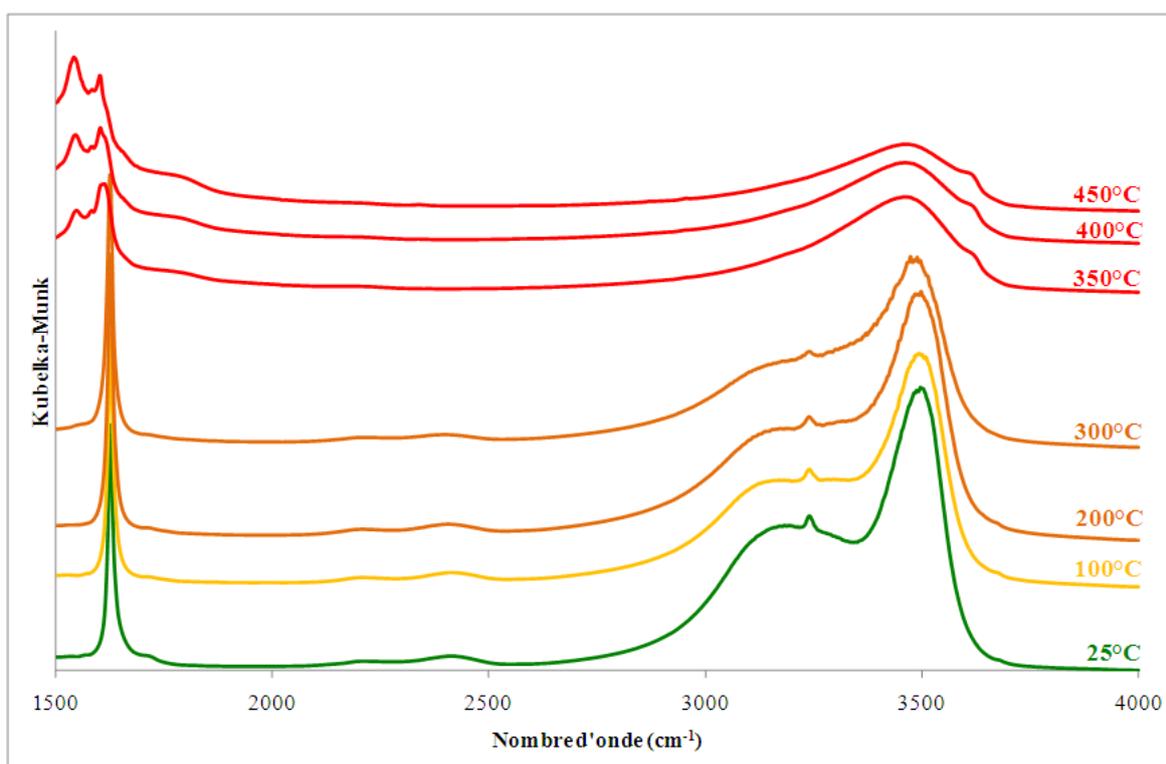


Figure 113: Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivie par spectroscopie Infrarouge

A 25°C, c'est-à-dire pour $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, il y a présence d'une première raie située à 1629 cm^{-1} associée aux vibrations de déformation des molécules d'eau [GORM-2008] et de deux raies intenses et larges situées à environ 3200 et 3500 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons O – H [KHIL-1986]. Lors de la montée en température et du passage à $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et à la phase amorphe, ces raies restent présentes jusqu'à 300°C. Ceci confirme que la phase amorphe n'est pas un oxyde pur et qu'elle est en partie constituée d'eau qui va partir petit à petit, d'où la perte de masse continue observée à ces températures.

A 350°C, il y a disparition de la raie à 1629 cm^{-1} et apparition de deux raies à 1565 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} dont le rapport d'intensité va s'inverser lorsque la température augmente.

Ces deux raies n'ont cependant pas été attribuées. Il y a également disparition de la raie large à 3200 cm^{-1} et apparition d'un épaulement à 3625 cm^{-1} .

L'analyse par infrarouge en température montre donc qu'il y a bien présence d'eau et d'ions HO^- au sein de la phase amorphe jusqu'à 350°C . L'analyse par RMN ^1H (Figure 114) permet également d'arriver à cette conclusion.

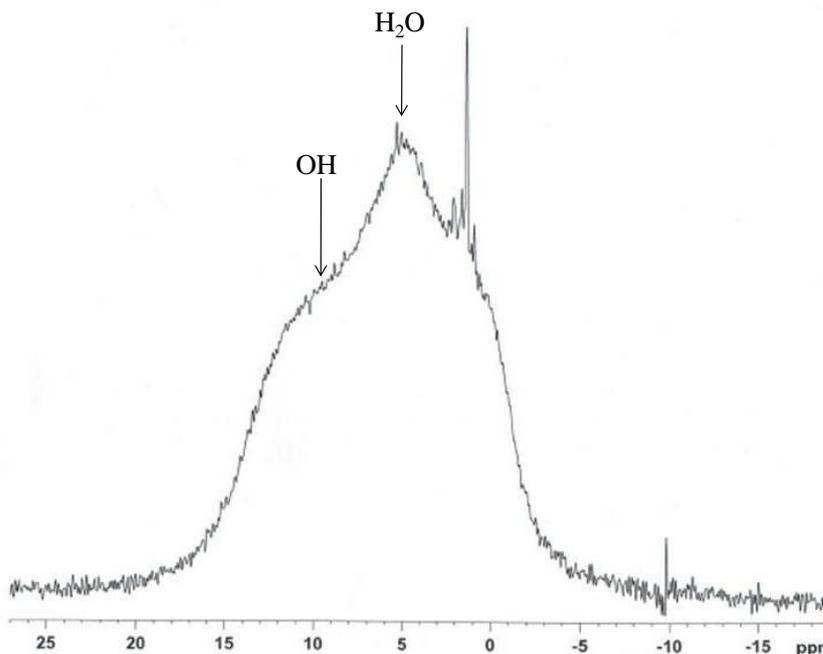


Figure 114: Spectre RMN ^1H de la phase amorphe obtenue à 300°C

Ces analyses montrent donc que la phase amorphe, présentée comme étant UO_3 dans la littérature, serait plutôt un composé du type $\text{UO}_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

V.C. *Surface spécifique*

Les mesures de surface spécifique de la phase amorphe ont été effectuées en fonction de la température et du temps de chauffage à une température donnée.

L'aire spécifique a été mesurée après chauffage de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à des températures comprises entre 250°C et 500°C .

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la température est représentée Figure 115. Tant que la phase amorphe est conservée, une augmentation de la température de chauffage se traduit par une augmentation de la surface spécifique.

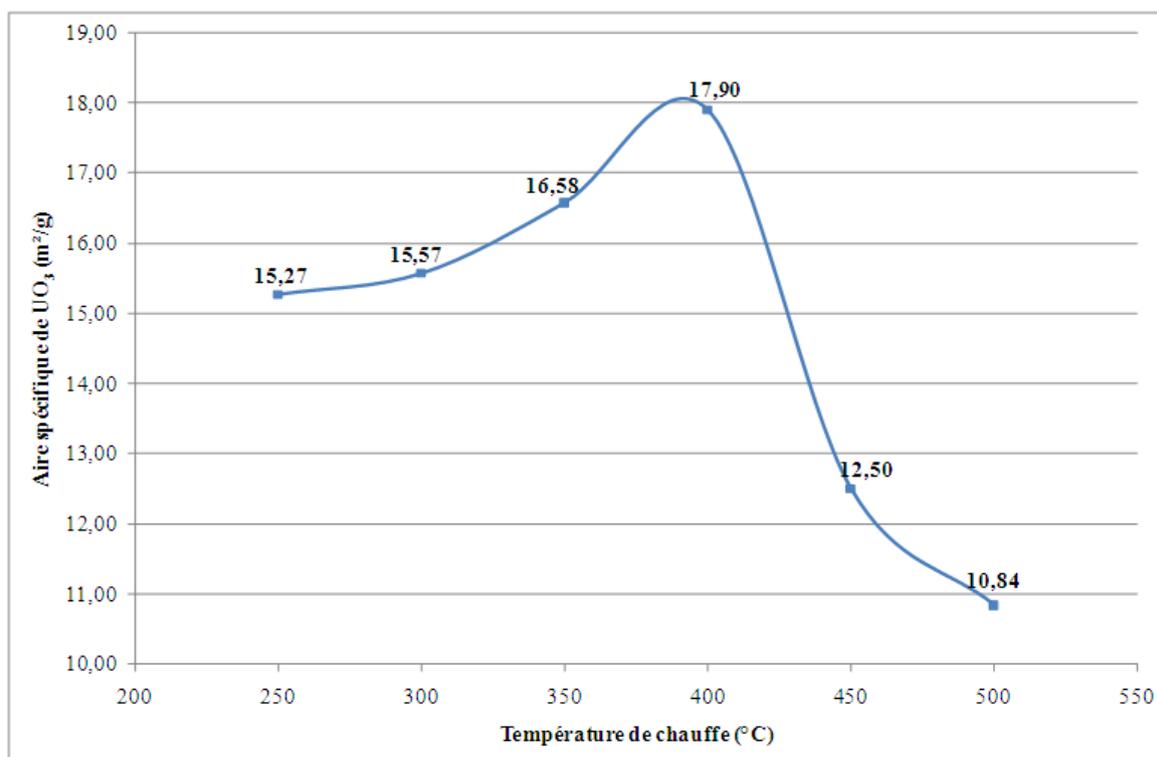


Figure 115: Evolution de la surface spécifique de UO_3 en fonction de la température d'obtention

Plus la température d'obtention de la phase amorphe est élevée, plus la surface spécifique est grande jusqu'à atteindre une valeur maximale de $17,90 \text{ m}^2/\text{g}$ à la température de 400°C . Après cette température, une diminution de la surface spécifique est observée. L'analyse par diffraction des Rayons X montre que le composé commence à recristalliser en $\alpha\text{-UO}_3$ et $\text{UO}_{2,9}$ à ces températures ce qui est en accord avec la diminution de surface spécifique. Ceci montre que l'évolution de composition de la phase amorphe entraîne une modification de la surface spécifique.

Afin de vérifier que ces différentes compositions sont stables à leur température d'obtention, des mesures de surface spécifique ont été effectuées sur des composés dont le temps de chauffe est plus ou moins long à une température donnée (350°C). Comme dans le

cas précédent, le précurseur est toujours $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'évolution de la surface de la phase amorphe est représentée en fonction du temps de chauffe Figure 116.

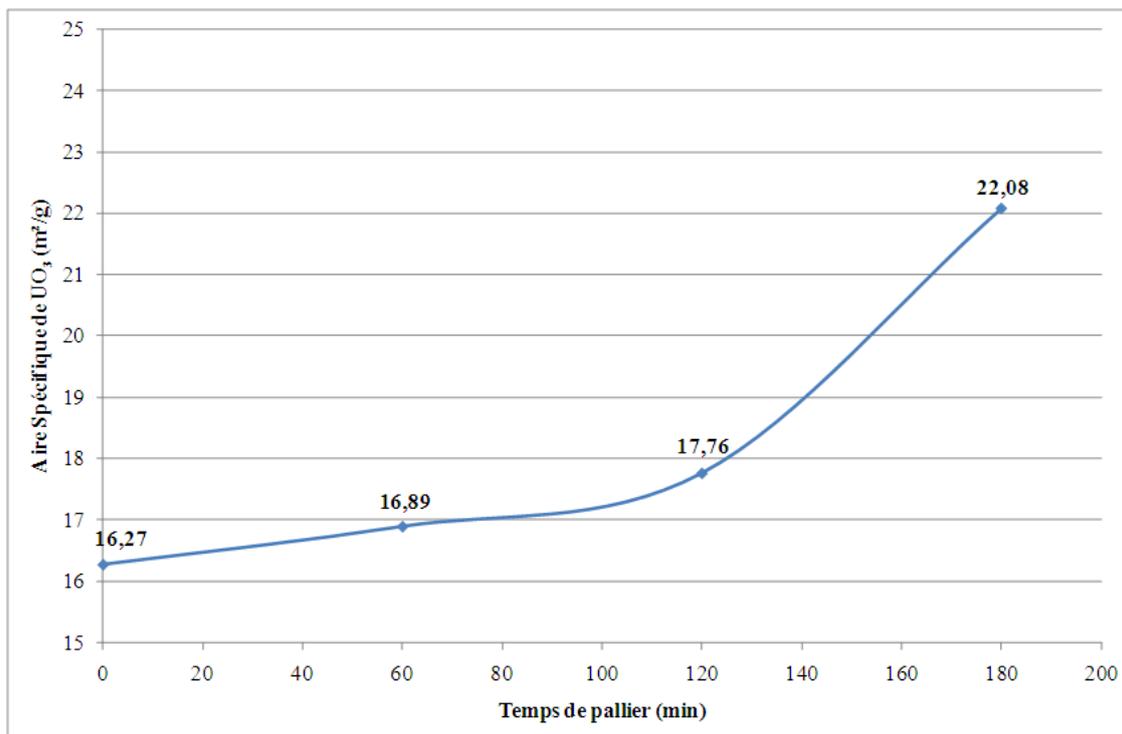


Figure 116: Evolution de la surface spécifique de la phase amorphe en fonction du temps de chauffe

La phase amorphe n'est pas stable à une température donnée. En effet, la surface spécifique augmente de 16 à 22 m^2/g de 0 à 3h de palier. La surface, plus élevée que celle obtenue pour une température de 400°C montre que le départ des espèces s'effectue en réalité à une certaine vitesse et non à une certaine température.

Afin de vérifier l'éventuel impact du temps de chauffe sur la réactivité du produit, des tests en hydrofluoration ont été réalisés (Figure 117).

Le peu d'influence de la surface spécifique est à nouveau démontré au travers de cette étude. Quel que soit le temps de palier (et donc malgré les variations de surface spécifique), les performances en hydrofluoration sont les mêmes.

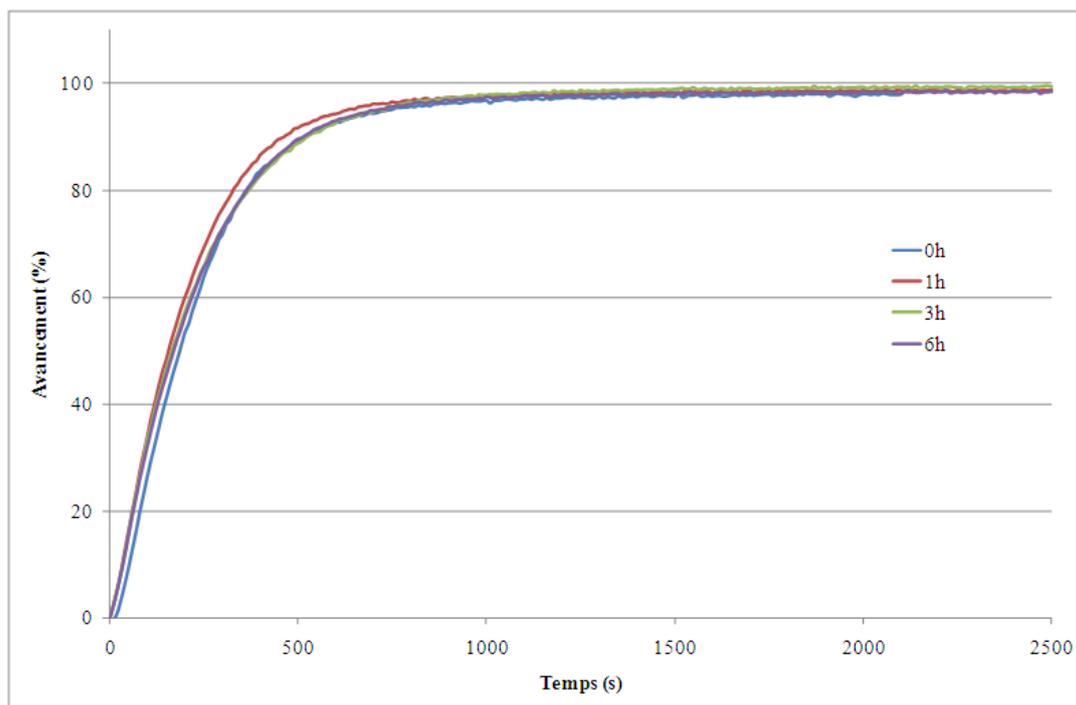


Figure 117: Comparaison de la réactivité en hydrofluoration suivant le temps de chauffe de la phase amorphe

VI. Influence de la présence d'impuretés sur les mécanismes de décomposition thermique

L'influence de l'introduction de nitrates et/ou de sulfates sur la décomposition thermique a été étudiée sur quatre échantillons obtenus par précipitation à partir de nitrate d'uranyle ou de sulfate d'uranyle puis lavés ou non.

Il a été vu précédemment, notamment dans le cas des nitrates, que la présence de certains ions pouvait influencer la morphologie de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il est donc également possible que cela influe également sur la décomposition thermique.

La Diffraction X Haute Température ne montre pas de différence concernant la nature des phases obtenues. En revanche, des différences de températures de transition sont

observées par analyses thermiques différentielles (Figure 118) réalisées à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ entre température ambiante et 800°C .

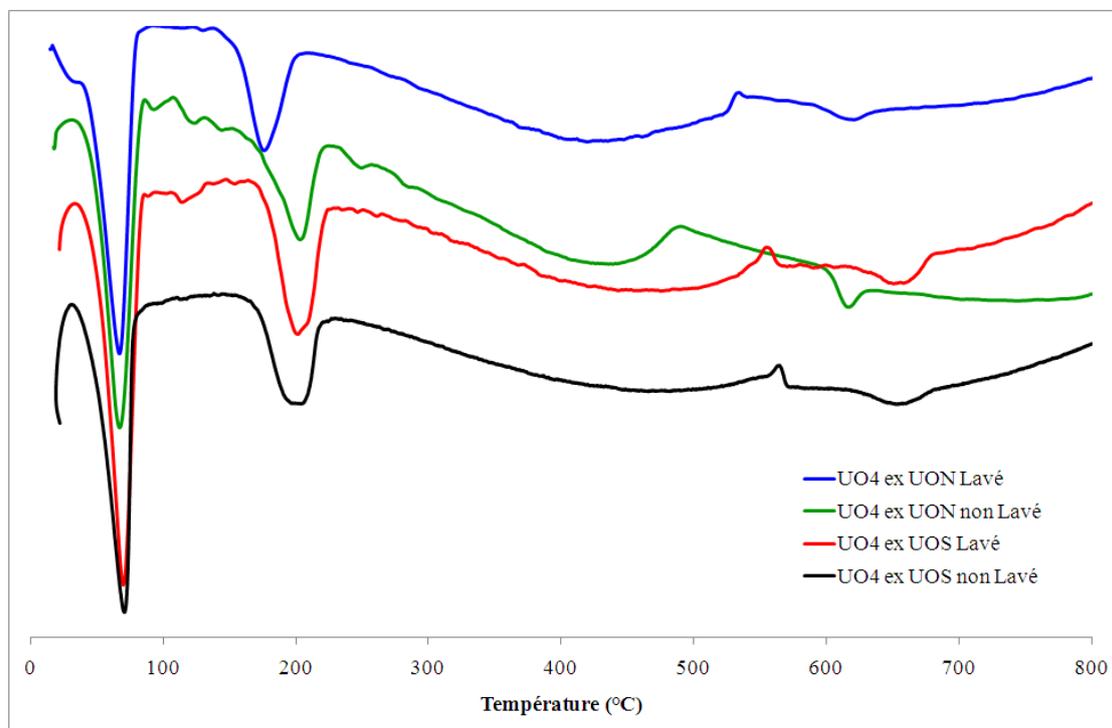


Figure 118: ATD de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu suivant différentes méthodes et lavé ou non

Tandis que le passage de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'effectue à 70°C dans tous les cas, la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en phase amorphe a lieu vers 175°C si le produit est formé à partir de nitrate d'uranyle et lavé alors qu'elle a lieu vers 200°C pour les autres composés. Une différence concernant la température de formation de la phase amorphe a déjà été observée [CORD-1963]. Selon ce travail, lorsque $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est lavé, la formation de la phase amorphe s'effectue vers 425°C alors qu'elle avait lieu vers 200°C lorsque le produit de départ contenait encore des nitrates. L'étape de cristallisation de la phase amorphe en $\alpha\text{-UO}_3$ a lieu vers 480°C lorsque le composé contient des nitrates, vers 530°C lorsqu'il a été lavé et vers 550°C lorsqu'il est obtenu à partir de sulfate d'uranyle. Ces différences de température de transition pourraient être expliquées par la différence de morphologie (aiguilles plus ou moins larges et sphères). Enfin, la température de formation de U_3O_8 semble plutôt influencée par la nature du précurseurs et donc par le type d'ions résiduels (nitrates ou sulfates) dans $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Elle s'effectue vers 610°C dans le cas où celui-ci est le nitrate d'uranyle et vers

650°C dans le cas du sulfate d'uranyle. Il est à noter que le lavage n'a aucun impact lorsque $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est obtenu à partir du sulfate d'uranyle. Cependant, le composé non lavé contient des sulfates qui se décomposent lors de la formation de U_3O_8 comme l'indique la spectrométrie de masse.

VII. Etude de la réhydratation de la phase amorphe et de $\alpha\text{-UO}_3$

L'intérêt de transporter les composés sous forme de UO_3 plutôt que de $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a déjà été discuté. Dans cette optique, il convient de vérifier la stabilité des différentes variétés de UO_3 vis-à-vis de l'hydratation. Une fois le composé hydraté, il est indispensable de connaître son chemin de décomposition et sa réactivité en hydrofluoration. Des études ont donc été conduites en ce sens. La phase amorphe est obtenue à 350°C et la phase $\alpha\text{-UO}_3$ à 500°C.

VII.A. *Etude de l'hydratation et de ses conséquences*

Quelle que soit la forme cristallographique du trioxyde d'uranium, celui-ci s'hydrate pour former $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est plus stable [CORN-1962]. Cependant, la vitesse d'hydratation est différente suivant la phase de départ et la méthode d'hydratation. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour la phase amorphe et $\alpha\text{-UO}_3$ qui ont été placés directement dans l'eau ou en dessiccateur saturé en humidité (Tableau 20). Il est à noter que cette hydratation est facile à observer, le composé passant de la couleur rouge-orange ou marron à jaune.

Tableau 20: Vitesse d'hydratation de UO_3 selon le milieu

	eau	Air saturé en humidité
UO_3 Amorphe	Quelques minutes	Une nuit
$\alpha\text{-UO}_3$	2 jours	3 jours

La phase cristallisée s'hydrate moins rapidement que la phase amorphe du fait probable de sa plus grande stabilité. Il semble donc judicieux de préalablement décomposer le produit en $\alpha\text{-UO}_3$ plutôt que sous forme amorphe. De plus, comme vu précédemment, la réactivité de ces deux phases vis-à-vis de l'hydrofluoration est identique.

L'hydratation, en plus de modifier la structure du composé (voir le chapitre I) a également un impact important sur sa morphologie (Figure 119).

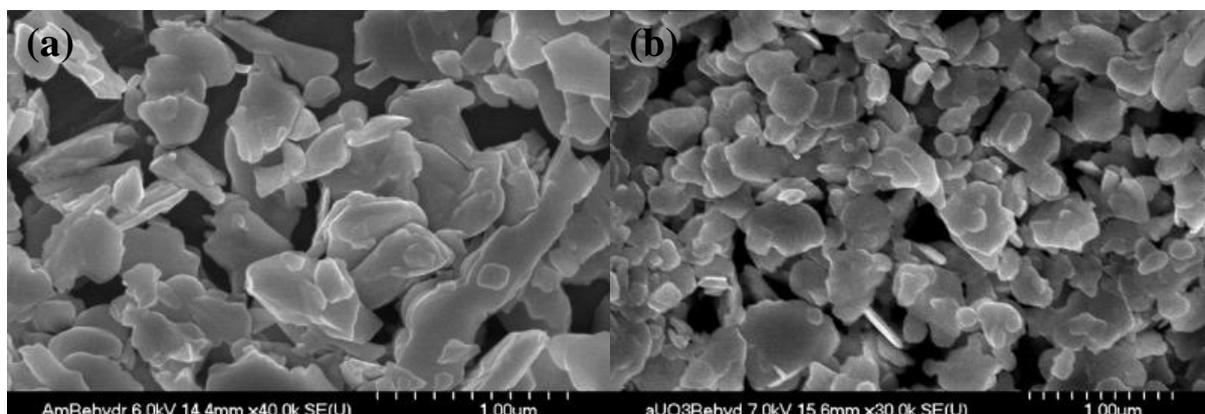


Figure 119: Observation en électrons secondaires de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex UO_3 amorphe (a) et de $\alpha\text{-UO}_3$ (b)

Le composé hydraté se présente ici sous forme de plaquettes qui sont de taille plus élevée lorsque le composé de départ est la phase amorphe.. Une perte totale de la morphologie initiale (aiguilles) est donc observée.

Ce changement de morphologie s'accompagne d'une diminution importante de la surface spécifique qui passe de $30\text{m}^2/\text{g}$ à $2\text{m}^2/\text{g}$ ainsi que d'une perte de la réactivité en hydrofluoration (Figure 120).

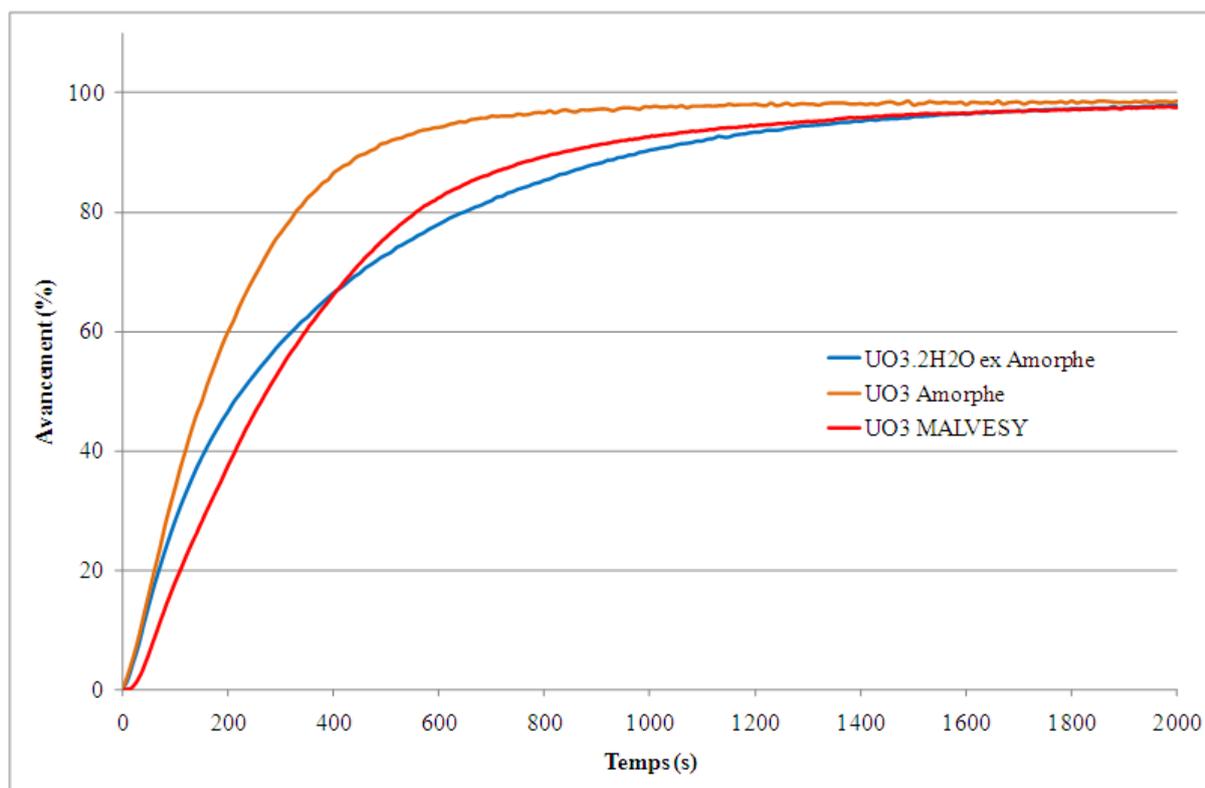


Figure 120: Comparaison de la réactivité de la phase amorphe réhydratée ou non

La réhydratation, via le changement de morphologie et la diminution de la surface spécifique, a donc un effet néfaste sur la réactivité en hydrofluoration. Ceci provient vraisemblablement de la forte augmentation de la taille des particules après réhydratation comme cela a été montré dans d'autres études [DELL-1963]. Un transport de matière sous forme UO_3 impliquerait donc des conditions drastiques permettant d'éviter la réhydratation du composé.

VII.B. Etude de la décomposition thermique de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Comme décrit précédemment, les phases sont décomposées sous forme d'oxyde anhydre avant hydrofluoration. Une étude de la décomposition thermique de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été menée sous air afin de caractériser les espèces formées lors de cette étape.

En premier lieu, les phases issues de la décomposition ont été identifiées par DXHT (Figure 121).

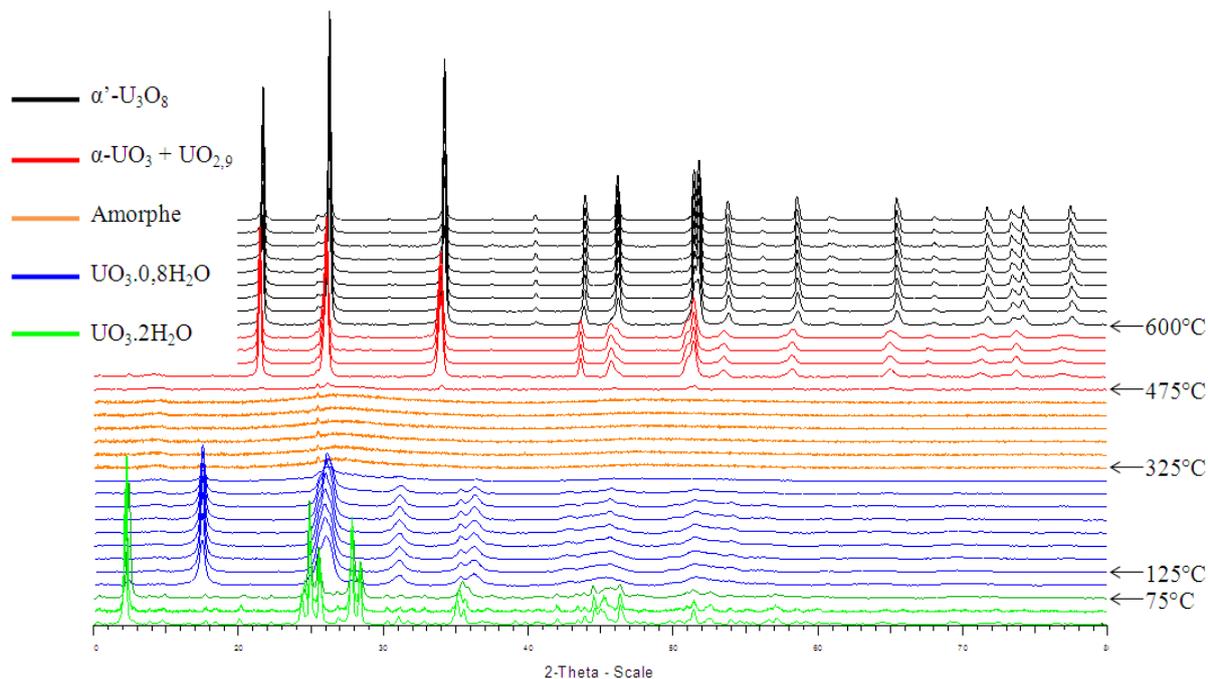
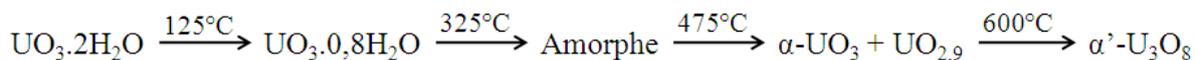


Figure 121: DXHT de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex phase amorphe

Vers 75°C , un premier changement structural apparait. La phase formée n'a pu être identifiée mais on peut supposer qu'il y aurait une légère déshydratation de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui conduirait à un composé du même type. Ensuite, vers 125°C , cette déshydratation se poursuit pour former $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$. Vers 325°C , il y a formation d'une phase amorphe qui recristallise vers 475°C en un mélange $\alpha\text{-UO}_3$ et $\text{UO}_{2,9}$ comme dans le cas de la décomposition de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Enfin, vers 600°C , une perte d'oxygène conduit à la formation de $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$. Le chemin de décomposition peut donc être résumé de la façon suivante :



Quel que soit le précurseur, les phases formées lors de la décomposition sont identiques. Cependant, les températures d'obtention des phases diffèrent suivant que $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu à partir de la phase amorphe ou de $\alpha\text{-UO}_3$. En effet, la comparaison des analyses thermiques différentielles montrent des différences au niveau des températures de

transition (Figure 122). La vitesse de chauffe est ici de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre la température ambiante et 800°C .

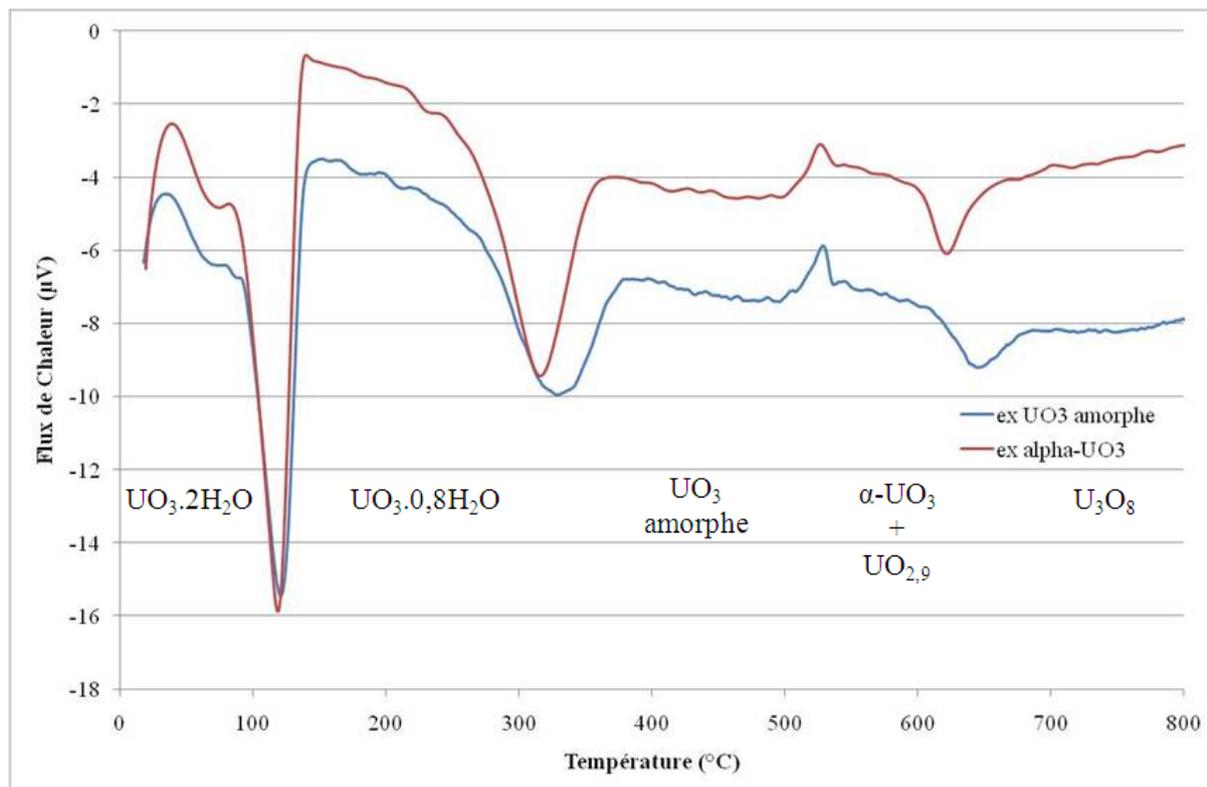


Figure 122: Courbes ATD obtenues pour $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex phase amorphe et ex $\alpha\text{-UO}_3$

La déshydratation conduisant à $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ s'effectue à température identique quel que soit le précurseur (environ 120°C). En revanche, le passage à la phase amorphe est plus tardif dans le cas où le précurseur est la phase amorphe. La transition s'effectue à environ 325°C alors qu'elle a lieu vers 310°C dans le cas de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex $\alpha\text{-UO}_3$. La recristallisation apparaît ensuite à la même température dans les deux cas (525°C) mais une différence de température de transition est observée lors du passage à U_3O_8 . En effet, pour $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ex phase amorphe, le passage à U_3O_8 se fait à 635°C alors qu'il apparaît à plus basse température (vers 615°C) pour l'hydrate obtenu à partir de $\alpha\text{-UO}_3$. Ces différences de température de transition ont déjà été observées pour $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ ex UO_3 amorphe et $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ ex $\gamma\text{-UO}_3$ [HOEK-1973]. D'après les auteurs, ces différences pourraient être expliquées par de légères variations structurales induites par la méthode de synthèse. Cependant, aucune preuve n'a été apportée à ce jour.

VIII. Conclusion

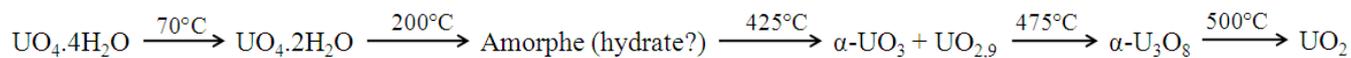
Malgré les nombreuses études menées sur la décomposition thermique du peroxyde d'uranyle tetrahydraté, il existe plusieurs divergences concernant les phases formées ainsi que les températures de transition. L'étude menée ici présente un chemin de décomposition supplémentaire et apporte des informations complémentaires concernant la composition de la phase amorphe qui s'avère contenir de l'eau et/ou des hydroxydes.

Ensuite, l'étude montre que la morphologie en aiguille obtenue lors de la synthèse du peroxyde d'uranyle à partir de U_3O_8 est conservée tout au long de la décomposition thermique sous hydrogène et jusqu'à l'obtention de UO_3 cristallisé sous air mais est perdue lors du passage à U_3O_8 . Cette étude montre que l'on peut lier morphologie et réactivité en hydrofluoration. En effet, le peroxyde préalablement décomposé en U_3O_8 n'est plus réactif et celui formé à partir de nitrate d'uranyle et ne présentant pas ce type de morphologie est moins réactif en hydrofluoration. De plus, le mode de synthèse semble avoir un impact important sur la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Enfin, l'étude de l'hydratation de la phase amorphe et de $\alpha\text{-UO}_3$ a permis de voir qu'il est délicat de prévoir leur stockage et leur transport, ces deux phases ayant tendance à se réhydrater et à perdre leur réactivité en hydrofluoration par ce biais. De plus, comme pour le peroxyde d'uranyle, le précurseur semble avoir une influence sur le composé et sa décomposition thermique.

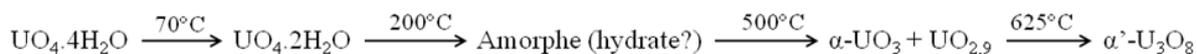
FICHE RECAPITULATIVE

- Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 sous H_2



Conservation de la morphologie et de la réactivité durant la décomposition.

- Décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex U_3O_8 sous air



Conservation de la morphologie et de la réactivité jusqu'à formation de $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$.

- Influence du précurseur et des impuretés sur la décomposition thermique

Transition	$\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ex...			
	Nitrate d'uranyle lavé	Nitrate d'uranyle non lavé	Sulfate d'uranyle lavé	Sulfate d'uranyle non lavé
$\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70°C	70°C	70°C	70°C
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Amorphe}$	175°C	200°C	200°C	200°C
$\text{Amorphe} \rightarrow \alpha\text{-UO}_3 + \text{UO}_{2,9}$	530°C	480°C	550°C	550°C
$\alpha\text{-UO}_3 + \text{UO}_{2,9} \rightarrow \alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$	610°C	610°C	650°C	650°C

- Hydratation de UO_3 ex $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

► Changement de morphologie et diminution de la réactivité

Conclusion Générale

Dans le cycle du combustible actuel, il est nécessaire d'utiliser une quantité importante de réactifs chimiques pour obtenir le dioxyde d'uranium enrichi à partir des concentrés miniers. Parmi ces réactifs, on trouve des quantités importantes des acides sulfurique et nitrique, des solvants organiques tels que le TBP ou le dodécane et de l'ammoniac. L'utilisation de ces composés nécessite, après utilisation, de mettre en place un système de traitement et/ou de recyclage.

L'évolution des contraintes économiques et environnementales conduit à réduire l'utilisation de ces produits chimiques. C'est dans cette optique que le développement d'un nouveau procédé de conversion des concentrés miniers en UF_4 est étudiée depuis plusieurs années par le service R&D de COMURHEX. L'une des solutions serait de ne plus convertir les concentrés miniers en ADU ($(NH_4)_2U_2O_7$) avant d'effectuer la réduction et l'hydrofluoration en UF_4 . Cependant, l'hydrofluoration directe des concentrés miniers n'est pas envisageable par manque de réactivité. En effet, le temps de conversion en UF_4 est trop long et les rendements sont inférieurs au minimum requis pour que cette voie soit viable industriellement et économiquement. Il est donc nécessaire de mettre en place une étape supplémentaire de réactivation des concentrés uranifères.

L'étude bibliographique des méthodes permettant d'augmenter la réactivité des oxydes d'uranium a montré qu'il existe à l'heure actuelle plusieurs procédés permettant d'approcher plus ou moins de ce but. Cependant, dans la plupart des cas, il s'avère que l'amélioration n'est pas suffisante pour atteindre les objectifs industriels. En effet, les résultats semblent plutôt faibles par rapport aux coûts nécessaires pour la mise en place de telles méthodes. De plus, l'étude des oxydes d'uranium a montré qu'il existe une large gamme de composés présentant des différences au niveau structural et microstructural. Or, les procédés décrits ne s'appliquent qu'à un seul type d'oxyde.

L'étude structurale et microstructurale des concentrés uranifères provenant de différentes mines exploitées par AREVA a montré une grande variabilité au niveau de leur composition et de leur état de surface. En effet, selon la provenance, les concentrés uranifères

sont composés en grande partie de U_3O_8 , UO_3 ou UO_2 . De plus, il s'avère que la plupart de ces concentrés ne contiennent pas une seule et unique phase mais se présentent sous forme de mélange d'oxydes voire de mélange d'oxydes et d'autres phases telles que du sulfate d'uranyle ou de trioxyde d'uranium hydraté. Cette disparité a donc nécessité la mise en place d'un procédé robuste apte à fonctionner dans tous les cas.

Dans ce cadre, plusieurs additifs de réactivation des concentrés miniers ont été utilisés. Il est à noter que la totalité d'entre eux a permis d'augmenter la réactivité de U_3O_8 mais la vitesse de conversion reste le plus souvent éloignée des objectifs fixés. De plus, les fuites en uranium, c'est-à-dire la quantité d'uranium présente dans le filtrat, sont importantes et nécessiteraient un retraitement lourd des effluents liquides. Néanmoins, l'un des agents de réactivation a conduit à l'obtention d'un composé présentant une forte réactivité vis-à-vis de l'hydrofluoration dépassant même les objectifs fixés : le peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de H_2O_2 permet de convertir les oxydes en peroxyde d'uranyle $UO_4 \cdot 4H_2O$ et ce, quel que soit l'oxyde initial. Ce composé, après réduction, conduit à l'obtention du dioxyde d'uranium très réactif en hydrofluoration. De plus, les fuites en uranium sont très limitées par l'utilisation de cet agent. Enfin, des analyses de $UO_4 \cdot 4H_2O$ ont montré que cette conversion participait également à la purification du composé notamment en molybdène, tungstène et sulfates.

L'étude menée sur les phénomènes mis en jeu pendant la peroxydation a montré que cette réaction se déroule en fait en deux étapes. La première est la dissolution de l'oxyde. Cette dissolution est effectuée par action des ions H_3O^+ contenus dans l'eau oxygénée et est accompagnée de l'oxydation des ions U^{4+} ou U^{5+} en UO_2^{2+} dans le cas de UO_2 ou U_3O_8 . Les ions UO_2^{2+} en solution vont ensuite précipiter en $UO_4 \cdot 4H_2O$ sous l'action de l'eau oxygénée, libérant ainsi des ions H_3O^+ qui vont de nouveau participer à la dissolution. La réaction de conversion s'auto-entretient. Cependant, dans le cas de U_3O_8 , l'apport de deux espèces est nécessaire: des ions H_3O^+ et un complexant de l'uranium. Ces deux espèces vont favoriser la dissolution. Elles peuvent être apportées directement par de l'acide sulfurique ou oxalique ou indirectement par du sulfate d'uranyle. Il est donc possible de convertir n'importe quel oxyde d'uranium en $UO_4 \cdot 4H_2O$. Cependant, la morphologie du peroxyde d'uranyle est liée au milieu dans lequel il est synthétisé. Un milieu nitrique conduit à la formation de sphères, un milieu sulfurique à la formation d'aiguilles et un milieu oxalique à des parallélépipèdes. Or, la réactivité dépend énormément de la morphologie et c'est en milieu sulfurique que les produits les plus réactifs sont obtenus.

L'étude des paramètres réactionnels a ensuite permis de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir le produit le plus réactif et ceci, le plus rapidement possible :

- la concentration en H_2O_2 doit être la plus faible possible (idéalement entre 3 et 6%)
- Le temps de synthèse doit être limité à la stricte conversion et ne pas être prolongé inutilement (environ 8h pour la conversion de U_3O_8)
- La température de synthèse doit se situer autour de 50°C maximum
- La concentration en uranium doit être la plus faible possible (idéalement 50g/L)
- Dans le cas des concentrés résistants à la conversion, l'utilisation d'acide sulfurique doit être minimale (rapport S/U de 0,125)
- Le pH ne doit pas dépasser 2,5 en particulier dans le cas de U_3O_8

Tous ces paramètres sont difficilement applicables au niveau industriel. C'est en particulier le cas de la concentration en uranium. En effet, une concentration trop faible en uranium entraîne inévitablement une surconsommation d'eau qu'il faudra ensuite retraiter. De plus, la modification de certains paramètres voit la pureté évoluer inversement à la réactivité du produit. Il sera donc nécessaire, dans ce cas, de trouver un juste milieu entre réactivité et pureté.

L'hydrofluoration étant réalisée sur UO_2 , la décomposition thermique de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée. Cette décomposition conduit à la formation de différents intermédiaires et notamment une phase amorphe décrite jusqu'à maintenant comme étant du trioxyde d'uranium. Cependant, une étude de cette phase par les spectroscopies raman et infrarouge entre 200 et 500°C a montré que celle-ci évolue dans cette plage de température et qu'elle contient de l'eau jusqu'à 350°C . Cette phase ne peut donc pas être du trioxyde d'uranium. Ensuite, le suivi par MEB a montré qu'entre la température ambiante et 800°C , malgré les changements de phase, la morphologie en aiguilles est conservée et la réactivité est importante. Dans le cas où cette morphologie est perdue (par calcination sous air à 800°C par exemple), la réactivité est amoindrie. Ceci montre bien que la réactivité de UO_2 ex $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en hydrofluoration est liée à sa morphologie.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène permet donc de réactiver les oxydes d'uranium. Il serait intéressant dans une optique de conversion de produits miniers exotiques, d'appliquer ce procédé à la conversion d'uranates. En effet, il n'est pas impossible dans le futur qu'il soit nécessaire de convertir des concentrés miniers contenant des composés mixtes à base d'uranium et d'un ou plusieurs autres éléments.

Ensuite, il est nécessaire de pousser plus loin les essais de purification de $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En effet, la réactivation par H_2O_2 permet dans le même temps d'éliminer une partie des impuretés mais il en reste une quantité non négligeable qui va amener une surconsommation de F_2 lors de la fluoration. Ceci pourrait s'effectuer par ajout d'un additif supplémentaire à H_2O_2 , de préférence une espèce qui complexerait les impuretés, complexes qui resteraient en solution, et n'interférerait pas avec la réaction de conversion et ne précipiterait pas sous l'action de l'eau oxygénée.

Enfin, l'objectif prioritaire sera bien entendu de mener les essais industriels sur plusieurs tonnes de matière afin de valider ce procédé à grande échelle.

Références Bibliographiques

- [ALLE-1999] P. Allenby et al., *Rapport AIEA-TECDOC-1115*, **1999**.
- [ALCO-1968] N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 1588 – 1594.
- [BACH-1983a] R. Bachelard, P. Lakodey, *Brevet d'invention WO 83/03820*, **1983**.
- [BACH-1983b] R. Bachelard, P. Lakodey, *Brevet d'invention WO 84/02124*, **1983**.
- [BAEK-1994] K. K. Bae, B. G. Kim, Y. W. Lee, M. S. Yang, H. S. Park, *J. Nucl. Mater.*, **209**, **1994**, 274 – 279.
- [BALA-2003] P. Balaz, *Int. J. Miner. Process.*, **72**, **2003**, 341 – 354.
- [BANN-1970] M. J. Bannister, J. C. Taylor, *Acta Crystallogr. B*, **26**, **1970**, 1775 – 1781.
- [BARD-1961] R. J. Bard, J. P. Bertino, D. L. Bunker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, **12**, **1961**, 1003 – 1006.
- [BAST-2004] S. Bastians, G. Crump, W. P. Griffith, R. Withnall, *J. Raman Spectrosc.*, **35**, **2004**, 726 – 731.
- [BELB-1961] B. Belbeoch, C. Piekarski, P. Pério, *Acta Cryst.*, **14**, **1961**, 837 – 843.
- [BIRK-1972] C. R. G. Birkett, D. S. Brown, M. J. Jaycock, K. I. Macdonald, J. L. Pearson, S. T. Thuraisingham, *Powder Technol.*, **6**, **1972**, 309 – 312.
- [BOGG-1957] J. E. Boggs, M. El-Chehabi, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (16), **1957**, 4258 – 4260.
- [BRUN-1997] C. Brun, *Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, **1997**.
- [BULE-1976] M. Bulens, *Ann. Chim.*, **I**, **1976**, 13 – 25.
- [BURN-1992] A. Burneau, M. Tazi, *Talanta*, **39**, **7**, **1992**, 743 – 748.
- [BURN-1997a] P. C. Burns, R. J. Finch, F. C. Hawthorne, M. L. Miller, R. C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, **249**, **1997**, 199 – 206.

- [BURN-1997b] P. C. Burns, R. C. Ewing, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.*, 35, **1997**, 1551 – 1570.
- [BURN-1999] P. C. Burns, R. J. Finch, *Rev. Mineral.*, 38, **1999**, 24.
- [BURN-2003] P. C. Burns, K. A. Hughes, *Am. Mineral.*, 88, **2003**, 1165 – 1168.
- [BURN-2005] P. C. Burns, K.-A. Kubatko, G. Sigmon, B. J. Fryer, J. E. Gagnon, M. R. Antonio, L. Soderholm, *Angew. Chem.*, 117, **2005**, 2173 – 2177.
- [BUTL-1994] A. Butler, M. J. Clague, G. Gretchen, E. Meister, *Chem. Rev.*, 94, **1994**, 625 – 638.
- [CASA-2008] I. Casas, M. Borrell, L. Sanchez, J. de Pablo, J. Giménez, F. Clarens, *J. Nucl. Mater.*, 375, **2008**, 151 – 156.
- [CHAL-1989] T. Challier, D. Grandjean, P. Vitse, *J. Less-Common Met.*, 149, **1989**, 291 – 295.
- [CHAL-1991] T. Challier, *Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II*, **1991**.
- [CLAR-2004] F. Clarens, J. De Pablo, I. Diez-Perez, I. Casas, J. Gimenez, M. Rovira, *Environ. Sci. Technol.*, 38, **2004**, 6656 – 6661.
- [CLAR-2005] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quinones, A. Martinez-Esparza, *J. Nucl. Mater.*, 345, **2005**, 325 – 331.
- [CLAU-1983] K. Clausen, W. Hayes, J. E. MacDonald, P. Schnabel, M. T. Hutchings, J. K. Kjems, *High Temperatures-High Pressures*, 15, **1983**, 383-390.
- [CORB-2006] C. Corbel, G. Sattonnay, S. Guilbert, F. Garrido, M.-F. Barthe, C. Jegou, *J. Nucl. Mater.*, 348, **2006**, 1 – 17.
- [CORD-1961] E. H. P. Cordfunke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, **1961**, 285 – 286.
- [CORD-1962] E. H. P. Cordfunke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, **1962**, 303 – 307.
- [CORD-1963] E.H.P. Cordfunke, A. A. Van Der Giessen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, **1963**, 553 – 555.
- [CORD-1963b] E.H.P. Cordfunke, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82, **1963**, 257.

- [CORN-1962] W. R. Cornman, *United States Energy Commission*, DP-749, **1962**.
- [DEAN-1961] A. M. Deane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, **1961**, 238 – 252.
- [DEBE-1963a] P. C. Debets, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, **1963**, 727 – 730.
- [DEBE-1963b] P. C. Debets, B. O. Loopstra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, **1963**, 945 – 953.
- [DEBE-1964] P. C. Debets, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, **1964**, 1468 – 1470.
- [DEBE-1966] P. C. Debets, *Acta Crystallogr.*, 21, **1966**, 589 – 593.
- [DELI-1983] M. Deliens, P. Piret, *Amer. Mineral.*, 68, **1983**, 456 – 458.
- [DELL-1962] R. M. Dell, V. J. Wheeler, *Trans. Faraday Soc.*, 58, **1962**, 1590 – 1607.
- [DELL-1963] R. M. Dell, V. J. Wheeler, *Trans. Faraday Soc.*, 59, **1963**, 485 – 502.
- [EACH-1997] R. J. McEarchen, P. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, 254, **1998**, 87 – 121.
- [EARY-1983] L. E. Eary, L. M. Cathles, *Met. Trans. B*, 14B, **1983**, 325 – 334.
- [ENGM-1963] R. Engmann, P. M. De Wolff, *Acta Crystallogr.*, 16, **1963**, 993 – 996.
- [EYKE-1985] R. Eykens, J. Pauwels, J. Van Audenhove, *Nucl. Instr. and Meth. A*, 236, **1985**, 497 – 499.
- [FINC-1996] R. J. Finch, M. A. Cooper, F. C. Hawthorne, R. C. Ewing, *Can. Mineral.*, 34, **1996**, 1071 – 1088.
- [FINC-1998] R. J. Finch, M. A. Cooper, F. C. Hawthorne, R. C. Ewing, *Can. Mineral.*, 36, **1998**, 831 – 845.
- [FOLC-1983] G. Folcher, J. Paris, E. Saïto, *Nouv. J. Chim.*, 7, 12, **1983**, 703 – 709.
- [FORB-2008] T. Z. Forbes, J. G. McAlpin, R. Murphy, P. C. Burns, *Angew. Chem.*, 47, **2008**, 2824 – 2826.
- [GIRG-1992] B. S. Girgis, N. H. Rofail, *J. Nucl. Mater.*, 195, **1992**, 126 – 133.
- [GOLD-2006] J. S. Goldik, J. J. Noël, D. W. Shoesmith, *Electrochim. Acta*, 51, **2006**, 3278 – 3286.

- [GORM-2008] D. Gorman-Lewis, S. Skanthakumar, M. P. Jensen, S. Mekki, K. L. Nagy, L. Soderholm, *Chem. Geol.*, 253, **2008**, 136 – 140.
- [GREA-1972] C. Greaves, B. E. F. Fender, *Acta Crystallogr. B*, 28, **1972**, 3609 – 3614.
- [GRON-1955] F. Gronvold, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, **1955**, 357 – 370.
- [HANS-1969] W. Hansen, W. J. Robertson, *Brevet d'Invention 1.557.353*, **1969**.
- [HELL-1998] K. Hellgardt, D. Chadwick, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, **1998**, 405 – 411.
- [HERA-1969] R. Herak, *Acta Cryst.*, B25, **1969**, 2505 – 2508.
- [HOEK-1955] H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs, J. J. Katz, *J. Phys. Chem.*, 59, **1955**, 136 – 138.
- [HOEK-1961a] H. R. Hoekstra, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, **1961**, 154 – 165.
- [HOEK-1961b] H. R. Hoekstra, A. Santoro, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, **1961**, 166 – 178.
- [HOEK-1970] H. R. Hoekstra, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, **1961**, 154 – 165.
- [HOEK-1973] H. R. Hoekstra, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, **1973**, 761 – 779.
- [JAYA-1972] N. C. Jayadevan, D. M. Chackraburty, *Acta Crystallogr. B*, 28, **1972**, 3178 – 3182.
- [KATZ-1949] J. J. Katz, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (6), **1949**, 2106 – 2112.
- [KEEC-2008] P. G. Keech, J. J. Noel, D. W. Shoosmith, *Electrochim. Acta*, 53, **2008**, 5675 – 5683.
- [KHIL-1986] M. A. Khilla, S. A. El-Fekey, N. H. Rofail, *Radiochim. Acta*, 40, **1986**, 185 – 190.
- [KIMS-1970] K. S. Kim, *New Phys.*, 10, 4, **1970**, 165 – 173.
- [KLEI-2006] R. A. Kleiv, M. Thornhill, *Miner. Eng.*, 19, **2006**, 340 – 347.
- [KOEB-1995] M. Koebel, M. Elsener, *J. Chromatogr. A*, 689, **1995**, 164 – 169.

- [KOMU-2008] M. Komura, N. Sato, A. Kirishima, O. Tochiyama, *J. Alloys Comp.*, 451, **2008**, 673 – 675.
- [KOZL-2007] R. D. Kozlova, V. A. Matyukha, N. V. Dedov, *Radiokhim.*, 49, **2007**, 130 – 134.
- [KUBA-2006] K.-A. Kubatko, P. C. Burns, *Inorg. Chem.*, 46, **2006**, 6096 – 6098.
- [LAAT-2004] J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, *Chemosphere*, 55, **2004**, 715 – 723.
- [LAND-1964] H. Landsperky, L. Sedlakova, D. Jakes, *J. Appl. Chem.*, 14 (12), **1964**, 559 – 563.
- [LAWR-1961] J. J. Lawrance, D. J. O'Connor, *J. Nucl. Mater.*, 4, **1961**, 79 – 89.
- [LOOP-1964] B. O. Loopstra, *Acta Crystallogr.*, 17, **1964**, 651 – 654.
- [LOOP-1970a] B. O. Loopstra, *Acta Crystallogr. B*, 26, **1970**, 656 – 657.
- [LOOP-1970b] B. O. Loopstra, *J. Appl. Crystallogr.*, 3, **1970**, 94 – 96.
- [LOOP-1977a] B. O. Loopstra, J. C. Taylor, A. B. Waugh, *J. Solid State Chem.*, 20, **1977**, 9 – 19.
- [LOOP-1977b] B. O. Loopstra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, **1977**, 1713 – 1714.
- [MARC-1960] R. E. Marco, M. G. Mendel, *J. Phys. Chem.*, 64, **1960**, 132 – 133.
- [MICH-1997] P. Michel, *Traité de Génie Nucléaire*, 580, **1997**, 1 – 14.
- [MORR-1961] S. A. Morrow, S. Graves, L. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.*, 57, **1961**, 1400 – 1409.
- [MUKE-1993] S.K. Mukerjee, G.A. Rama Rao, J.V. Dehadraya, V.N. Vaidya, V. Venugopal, D.D. Sood, *J. Nucl. Mater.*, 199, **1993**, 247 – 257.
- [NICO-1996] C. Nicole, F. Patisson, D. Ablitzer, J.-L. Houzelot, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 23, **1996**, 5213 – 5222.
- [NOTZ-1960] K. J. Notz, M. G. Mendel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, **1960**, 55 – 64.
- [PAGE-1974] A. H. Le Page, A. G. Fane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, **1974**, 87 – 92.

- [PAGO-1987] M. K. Pagoaga, D. E. Appleman, J. M. Stewart, *Amer. Mineral.*, 72, **1987**, 1230 – 1238.
- [PASC-1960] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome XIII, **1960**, 469 – 596.
- [PERI-1955] D'après T. Challier, Thèse Marseille, 1991, ref. n°2 : P. Perio, *Thèse de Doctorat*, Paris, **1955**.
- [PONC-1999] F. Poncet, F. Valdivieso, R. Gilbert, M. Pijolat, *Mater. Chem. Phys.*, 58, **1999**, 55 – 57.
- [REYA-2009] A. Rey, I. Casas, J. Giménez, J. Quinones, J. de Pablo, *J. Nucl. Mater.*, 385, **2009**, 467 – 473.
- [RIGO-1995] L. Rigo, R. Faron, *Traité de Génie Nucléaire*, 590, **1995**, 1 – 9.
- [ROCC-1966] C. Rocchiccioli, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 263, **1966**, 1061 – 1064.
- [ROOF-1964] R. B. Roof, D. T. Cromer, A. C. Larson, *Acta Crystallogr.*, 17, **1964**, 701 – 705.
- [ROUS-2006] G. Rousseau, L. Desgranges, F. Charlot, N. Millot, J. C. Nièpce, M. Pijolat, F. Valdivieso, G. Baldinozzi, J. F. Bérrar, *J. Nucl. Mater.*, 355, **2006**, 10 – 20.
- [SATO-1976] T. Sato, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 26, **1976**, 207 – 213.
- [SATT-2001] G. Sattonnay, C. Ardois, C. Corbel, J. F. Lucchini, M.-F. Barthe, F. Garrido, D. Gosset, *J. Nucl. Mater.*, 288, **2001**, 11 – 19.
- [SBAF-2000] F. Sbaffo, F. Patisson, J. L. Houzelot, D. Ablitzer, *La Revue de Metallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, **2000**.
- [SCHA-2004] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, *Thermochim. Acta*, 424, **2004**, 131 – 142.
- [SHEF-1950] I. Sheft, S. Fried, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (5), **1950**, 2172 – 2173.
- [SIEG-1955] S. Siegel, *Acta Cryst.*, 8, **1955**, 617 – 619.
- [SIEG-1966] S. Siegel, H. R. Hoekstra, E. Sherry, *Acta Cryst.*, 20, **1966**, 292 – 295.
- [SIEG-1972] S. Siegel, A. Viste, H. R. Hoekstra, B. Tani, *Acta Cryst. B*, 28, **1972**, 117 – 121.

- [SIGM-2009] G. E. Sigmon, D. K. Unruh, J. Ling, B. Weaver, M. Ward, L. Pressprich, A. Simonetti, P. C. Burns, *Angew. Chem.*, 48, **2009**, 2737 – 2740.
- [SILV-1961] L. Silverman, R. A. Sallach, *J. Phys. Chem.*, 65, **1961**, 370 – 371.
- [SOWD-1999] A. G. Sowder, S. B. Clark, R. J. Fjeld, *Environ. Sci. Technol.*, 33, **1999**, 3552 – 3557.
- [STUA-1969] W. I. Stuart, T. L. Whateley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, **1969**, 1639 – 1647.
- [TAYL-1971] J. C. Taylor, *Acta Cryst. B*, 27, **1971**, 1088 – 1091.
- [THEI-2000] S. M. Thein, P. J. Bereolos, Thermal Stabilization of $^{233}\text{UO}_2$, $^{233}\text{UO}_3$ and $^{233}\text{U}_3\text{O}_8$, **2000**.
- [TRUO-2004] G. Le Truong, J. De Laat, B. Legube, *Water Research*, 38, **2004**, 2384 – 2394.
- [URBA-1979] V. Urbanek, V. Sara, J. Moravec, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, **1979**, 537 – 540.
- [VLAS-1964] V. G. Vlasov, E. V. Tkachenko, *Zh. Prikladnoi Khimii*, 37, **1964**, 946.
- [VLCE-2009] V. Vlcek, J. Cejka, I. Cisarova, V. Golias, J. Plasil, *J. Mol. Struct.*, 936, **2009**, 75 – 79.
- [WAIT-1955] E. Wait, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, **1955**, 309 – 312.
- [WALE-1974] K. Walenta, *Amer. Mineral.*, 59, **1974**, 166 – 171.
- [WALK-1923] T. L. Walker, *Amer. Mineral.*, 8, **1923**, 67 – 69.
- [WELL-1988] M. T. Weller, P. G. Dickens, D. J. Penny, *Polyhedron*, 7, 3, **1988**, 243 – 244.
- [WELL-1999] M. T. Weller, M. E. Light, T. Gelbrich, *Acta Crystallogr. B*, 56, **1999**, 577 – 583.
- [WHEE-1964] V. J. Wheeler, R. M. Dell, E. Wait, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, **1964**, 1829 – 1845.
- [WILL-1964] B. T. M. Willis, *J. Phys. France*, 25, 5, **1964**, 431 – 439.
- [WYNN-1987] A. M. Wynne, *J. Chem. Educ.*, 64, 2, **1987**, 180 – 182.

[YANG-2007] J. H. Yang, Y. W. Rhee, K. W. Kang, K. S. Kim, K. W. Song, S. J. Lee, *J. Nucl. Mater.*, 360, **2007**, 208 – 213.

[YANQ-2001] Z. Yanqing, S. Erwei, C. Zhizhan, L. Wenjun, H. Xingfang, *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 1547 – 1551.

[ZACH-1948] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 1, **1948**, 265 – 268.

[ZALK-1978] A. Zalkin, H. Ruben, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 17 (12), **1978**, 3701 – 3702.

[ZEHN-2005] R. A. Zehnder, S. M. Peper, B. L. Scott, W. H. Runde, *Acta Crystallogr. C*, 61, **2005**, i3 – i5.

Annexes

ANNEXE 1 : Composés uranifères rencontrés durant l'étude

Formule usuelle	Formule réelle	Symétrie	Paramètres de maille	Densité
UO ₂	UO ₂	Cubique	a = 5,468Å	10,97
α-U ₃ O ₈	U ₃ O ₈	Orthorhombique	a = 6,716Å ; b = 11,960Å ; c = 4,147Å	8,42
β-U ₃ O ₈	U ₃ O ₈	Orthorhombique	a = 7,069Å ; b = 11,445Å ; c = 8,303Å	12,55
α-UO ₃	UO ₃	Orthorhombique	a = 3,961Å ; b = 6,860Å ; c = 4,166Å	8,35
β-UO ₃	UO ₃	Monoclinique	a = 10,34Å ; b = 14,33Å ; c = 3,91Å ; β = 99,03°	8,30
γ-UO ₃	UO ₃	Quadratique	a = 6,89Å, c = 19,94Å	8,02
δ-UO ₃	UO ₃	Cubique	a = 4,138Å	6,70
UO ₃ .2,25H ₂ O	[(UO ₂) ₈ O ₂ (OH) ₁₂] (H ₂ O) ₁₂	Orthorhombique	a = 14,337Å, b = 16,813Å, c = 14,731Å	4,87
UO ₃ .2H ₂ O	[(UO ₂) ₈ O ₂ (OH) ₁₂] (H ₂ O) ₁₀	Orthorhombique	a = 13,99Å, b = 16,72Å, c = 14,73Å	3,43
α-UO ₃ .H ₂ O	UO _{2,2} (OH) _{1,6}	Orthorhombique	a = 4,242Å, b = 10,302Å, c = 6,868Å	5,59
β-UO ₃ .H ₂ O	UO ₂ (OH) ₂	Orthorhombique	a = 5,6438Å, b = 6,2867Å, c = 9,9372Å	5,73
UO ₃ .0,5H ₂ O	U ₃ O ₈ (OH) ₂	Triclinique	a = 6,802Å, b = 7,417Å, c = 5,556Å, α = 108,5°, β = 125,5° et γ = 88,2°	6,85
UO ₄ .4H ₂ O	UO ₂ (O ₂).4H ₂ O	Monoclinique	a = 14,068Å, b = 6,721Å, c = 8,428Å et β = 123,356°	3,65
UO ₄ .2H ₂ O	UO ₂ (O ₂).2H ₂ O	Orthorhombique	a = 6,51Å, b = 8,78Å, c = 4,21Å	4,67

ANNEXE 2 : Techniques d'analyse

➤ Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Les phases sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre Huber. Cet appareil permet d'obtenir un diffractogramme par transmission très rapidement, de l'ordre d'une quinzaine de minutes. La longueur d'onde est celle du cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$.

Afin d'obtenir un diagramme mieux résolu, dans le but d'affiner les paramètres de maille et dans certains cas d'envisager la détermination de la structure cristalline, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE avec un montage θ/θ (Figure 123), muni d'un détecteur à dispersion d'énergie. Dans cette configuration le porte échantillon est fixe alors que le tube de rayons X et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle θ autour de l'échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

L'ensemble de logiciels DIFFRAC^{plus} contient le programme EVA qui permet l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données est la *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans d'une préparation.

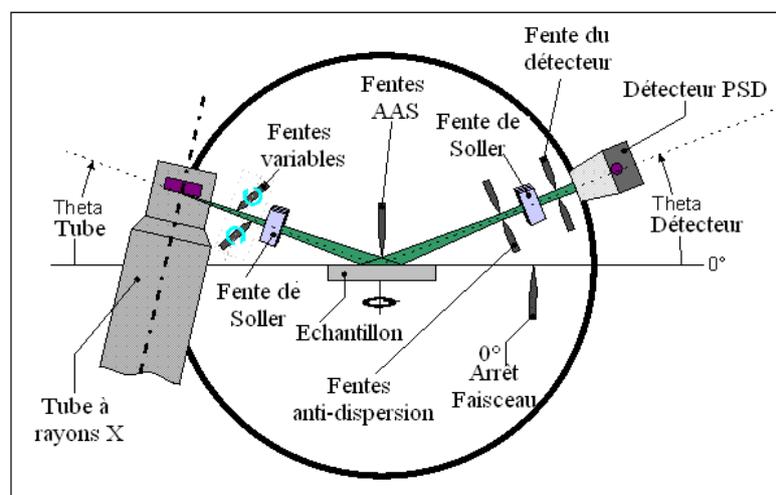


Figure 123: Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage θ/θ

➤ **Diffraction des rayons X haute température (DXHT)**

L'analyse par diffraction X haute température peut être réalisée jusqu'à une température de 1100°C sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Vântec 1 et équipé d'une chambre Anton Parr HTK1200N. Cette méthode est complémentaire des méthodes d'analyse thermique. Elle permet de visualiser les changements de phases et consiste à balayer une gamme de température en enregistrant successivement les diffractogrammes correspondants.

➤ **Spectroscopie Raman**

Un faisceau issu d'un laser krypton continu est focalisé sur l'échantillon en un point lumineux très petit, la puissance reçue par l'échantillon est de 2 à 3 mW focalisé sur quelques microns carrés ce qui augmente considérablement la densité de puissance et donc l'intensité diffusée par ce petit volume. Une lame séparatrice permet de diriger le faisceau vers le monochromateur et le spectrographe, tous deux munis de réseaux holographiques à 1800 traits/mm. Après dispersion par les réseaux, le pinceau de lumière est collecté par une barrette multi canal CCD refroidi à la température de l'azote liquide. L'enregistrement du spectre étant réalisé par rapport à une référence, ici le silicium, la raie principale se situant à 522,6 cm^{-1} ($I=2000$). Une première acquisition rapide est réalisée pour voir l'allure du spectre puis on effectue des acquisitions en zones spectrales. Couplé à une cellule chauffante, des analyses en température peuvent être effectuées.

➤ **Spectroscopie Infrarouge**

L'analyse s'est faite à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) Vector 22 (Bruker) sur la gamme spectrale 4000-400 cm^{-1} , qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure, à la fois, les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités absorbées. Couplé à une cellule chauffante, des analyses en température peuvent être effectuées.

➤ **Spectroscopie UV-Visible**

Les analyses UV-Visible ont été réalisées sur un spectrophotomètre Lambda 650 (PerkinElmer) sur la gamme spectrale 900-200 cm^{-1} . La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique. Dans notre cas, cette technique a surtout servi à déterminer le taux de conversion de U_3O_8 en $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

➤ **Analyse Thermique Différentielle – Analyse Thermo-Gravimétrique (ATD-ATG)**

Afin d'étudier les transformations et décompositions des phases étudiées, nous avons utilisé un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie Setaram TGA. L'appareillage permet de travailler jusqu'à 1400 °C sous mélange gazeux et débit ajustable. Nous avons utilisé l'air reconstitué, l'argon et l'hydrogène à des débits de 5L/h.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour déterminer les températures correspondantes aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (Figure 124). D'une manière générale, les transitions de phase et la déshydratation se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que la perte de molécules d'eau) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz comme un apport d'oxygène au cours d'une oxydation.

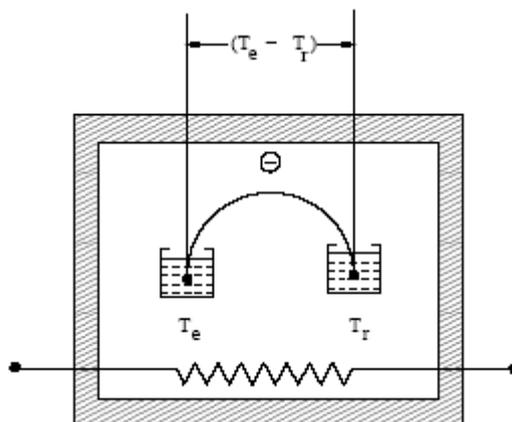


Figure 124: Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin (α -Al₂O₃)

➤ Spectrométrie de masse

L'équipement dont dispose le laboratoire est un appareillage mobile Pfeiffer type OMNISTAR™. Dans notre cas cette technique est couplée à l'ATD-ATG. La spectrométrie de masse nous permet d'identifier et de suivre les espèces formées durant la décomposition thermique. Le composé introduit est ionisé par un bombardement électronique, l'ion ainsi obtenu permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle se fait selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

➤ Microscopie électronique à balayage

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction électrons-matière. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (Figure 125).

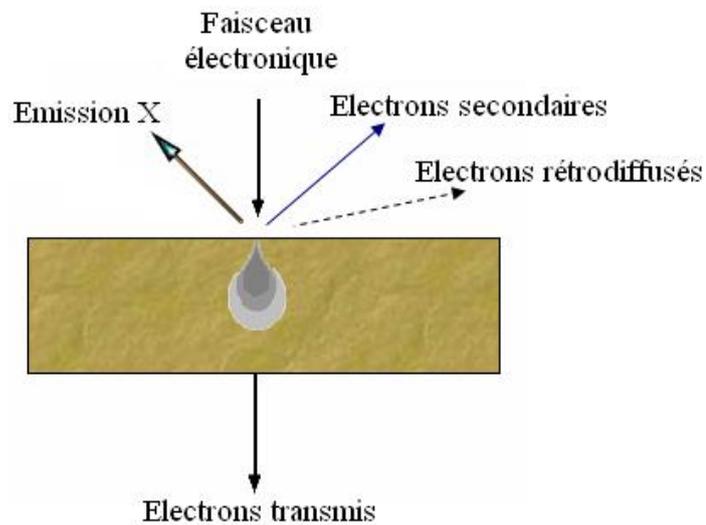


Figure 125: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Le microscope JEOL JSM 5300 utilisé permet la détection des d'électrons secondaires, des d'électrons rétro diffusés (Figure 126) et il est équipé d'un système de microanalyse X type IMIX-PGT (system of Princeton Gamma Technology). Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

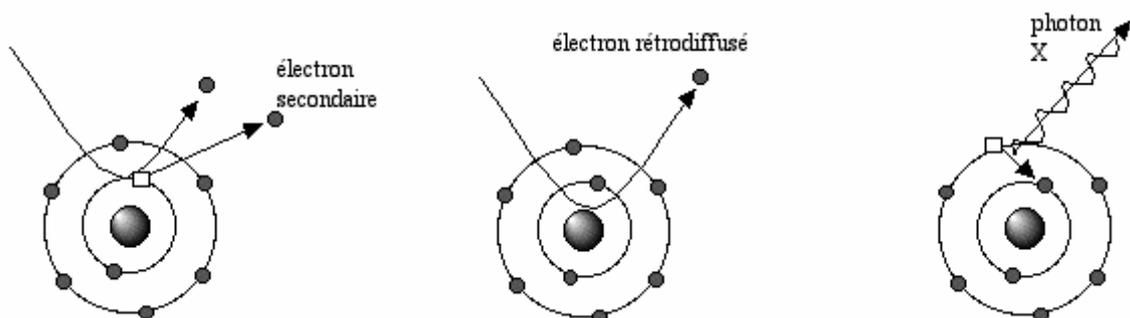


Figure 126: Emissions détectées par le microscope électronique à balayage munit d'E.D.S.

Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis.

Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

➤ **Mesure de surface spécifique par BET (Brunauer-Emet-Teller)**

Les solides présentent à leur surface des pores (dont la taille varie) qui augmentent la surface de contact du solide avec l'extérieur et donc, avec le milieu réactionnel. Leur aire est appelée surface spécifique. Celle-ci est déterminée à l'aide de la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) qui consiste à mesurer la quantité de gaz inerte physisorbé à la surface du solide. Pour cela, nous avons utilisé un appareil Quanta Sorb Jr de la marque Ankersmit.

Le principe est le suivant :

- On introduit l'échantillon dans une cellule en U. La masse à introduire dépend de l'aire spécifique attendue pour le produit à analyser.
- On dégaze ensuite l'échantillon à une température inférieure à sa température d'obtention (afin d'éviter la dégradation de l'échantillon durant le dégazage) pendant 30 minutes.
- On place ensuite l'échantillon sous flux gazeux composé de 30% d'azote (adsorbat) de pureté N60 (99,9999%) et de 70% d'hélium (gaz vecteur) de pureté N60 (99,9999%).
- L'azote est d'abord physisorbé à -196°C (Cellule placée dans un dewar d'azote liquide) puis désorbé à température ambiante (Cellule placée rapidement dans de l'eau). Ces variations sont suivies par variation de la conductivité thermique du flux gazeux.
- Sachant que dans le cas de la physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide (-196°C) et que la surface occupée par une molécule d'azote est de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, le nombre de molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale. On utilisera alors la formule suivante :

$$\text{Aire Spécifique} = \frac{2,8091 * D * V_{\text{cal}}}{((\text{masse de produit} - ((\text{masse C+A}) - (\text{masse C+A après dégazage}))) * D_{\text{cal}})}$$

où D = Désorption

V_{cal} = Volume de Calibration

Masse C+A = masse Cellule + Adaptateur

D_{cal} = Désorption de Calibration

➤ **Mesure de porosité par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda)**

La méthode BJH permet d'estimer la distribution de taille des mésopores. Elle s'appuie sur le fait qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77K dont le palier de saturation est caractéristique d'un absorbant mésoporeux. Ceci permet donc de mesurer le volume poreux total pour chaque type de pores.

➤ **Analyses par ICP-AES**

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry) est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. Le rôle du plasma est de casser les liaisons moléculaires pour produire des ions et atomes libres et d'exciter ces particules. Après leur passage dans le coeur du plasma, les atomes et les ions qui ont été excités émettent un rayonnement lumineux en retournant à des états de niveau d'énergie moins élevé.

L'appareillage est constitué de :

- une source de nébulisation / atomisation / excitation de l'échantillon; elle comprend générateur H.F., torche et nébuliseur
- un dispositif dispersif (monochromateur et/ou polychromateur) pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon
- un ensemble électronique / informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des données.

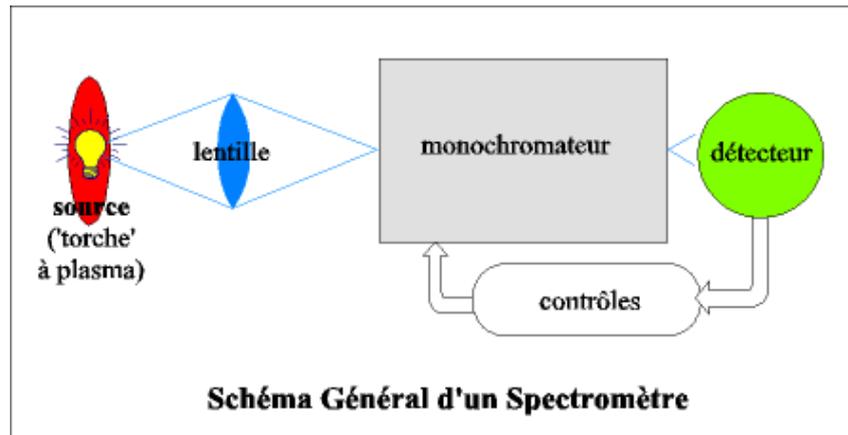


Figure 127: Schéma général de l'ICP-AES

ANNEXE 3 : Tests en hydrofluoration

Les tests en hydrofluoration sont réalisés à l'aide d'un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie Setaram TGA. La détermination du taux de conversion de UO_2 en UF_4 se base sur la différence de masse entre ces deux composés. Il est à noter que la réduction du composé de départ en UO_2 est effectuée juste avant l'hydrofluoration sans remise à l'air du composé. Ceci évite la réoxydation de l' UO_2 formé et l'obtention d'oxyfluorures lors de l'hydrofluoration, ce qui fausserait les résultats.

Le programme utilisé est le suivant :

- Maintien de 5 minutes à 20°C sous argon
- Maintien de 10 minutes à 20°C sous hydrogène
- Rampe de 40°C/min jusqu'à 600°C sous hydrogène
- Palier à 600°C pendant 1h sous hydrogène
- Rampe 40°C/min jusqu'à 350°C sous hydrogène
- Arrêt de l'hydrogène et palier de 5min sous argon puis démarrage de HF
- Palier à 350°C pendant plusieurs heures sous HF

Enfin, après arrêt de HF, une circulation d'argon est maintenue durant le retour à température ambiante afin de purger l'appareil. Le gain de masse entre UO_2 et UF_4 à un instant t permet de connaître le taux et la vitesse de conversion.

Résumé de la thèse

En France, les différentes étapes du traitement du combustible nucléaire peuvent être regroupées pour former un cycle dit fermé. Dans la partie amont du cycle, l'uranium, matière première alimentant les réacteurs électronucléaires, subit divers traitements depuis l'extraction des mines jusqu'à la mise en réacteur.

Dans les usines actuelles, une série de traitements chimiques va purifier le minerai d'uranium et conduire à la formation de fluorures d'uranium (UF_4 , UF_6), étape nécessaire à l'enrichissement par diffusion gazeuse ou par ultracentrifugation. Pour des raisons économiques et environnementales, les procédés actuels afférents à l'ensemble de ces opérations sont en cours de modification. Le nouveau procédé mis en place implique de réactiver les oxydes d'uranium provenant des mines en vue de leur hydrofluoration. Le procédé de réactivation étudié est basé sur l'utilisation de peroxyde d'hydrogène.

Les mécanismes réactionnels et l'influence de divers paramètres sur ce nouveau procédé (concentration des réactifs, température, pH) ainsi que la décomposition thermique des produits formés ont été étudiés.

Quelle que soit la nature de l'oxyde initial, il est converti en peroxyde, $UO_4 \cdot 4H_2O$. La conversion de U_3O_8 conduit à un changement de morphologie qui se traduit par la formation d'aiguilles très réactives en hydrofluoration. Les performances en hydrofluoration dépendent fortement de la largeur des aiguilles tandis que d'autres paramètres, telle que la surface spécifique, ont peu d'influence. Des études de pureté ont montré que le procédé permettait également d'éliminer une partie des impuretés mais que le facteur de décontamination dépendait de la nature des impuretés et des paramètres du procédé.

Mots clefs : oxyde d'uranium, peroxyde d'hydrogène, réactivation, hydrofluoration

Summary of the thesis

In France, the various steps of the nuclear fuel treatment constitute the closed cycle. The front end of the cycle consists in the uranium treatments from its extraction out of mines until its use in reactor.

In the current process, a series of chemical treatments purifies the uranium ore and leads to the formation of uranium fluorides (UF_4 , UF_6). This transformation is a preliminary step before the uranium enrichment by means of using gaseous diffusion or ultracentrifugation. For economical and environmental reasons, the current process is going to be modified. The modifications imply to reactivate the uranium oxides coming from the mines in order to increase their reactivity for hydrofluorination. This reactivation is performed by means of a process based on the use of hydrogen peroxide.

The reaction mechanism and the influence of various parameters (concentration of reactants, temperature, pH) of this new process were studied as well as the thermal decomposition of the formed products.

It was shown that whatever the oxide used, it is converted into peroxide with formula $UO_4 \cdot 4H_2O$. The change from U_3O_8 to peroxide leads to a morphology change and to the formation of needles. It was shown that the reactivity for hydrofluorination strongly depends on the width of the needles formed although the specific area has no influence. The purity of the final products is higher than the one of oxides although this parameter was shown to be dependent on the studied impurities and on the process parameters.

Key words: uranium oxides, hydrogen peroxide, reactivation, hydrofluorination