

# THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

SCIENCES ET TECHNOLOGIES

(Filière Molécules et Matière Condensée)

par

Jean-François VIGIER

SYNTHESE D'OXYDES D'ACTINIDES EN MILIEU  
CHLORURE FONDU – ETUDES STRUCTURALES ET  
MECANISMES REACTIONNELS

Thèse soutenue le 1<sup>er</sup> octobre 2012 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

- Yolanda Castrillejo Hernández (*Universidad de Valladolid*)
- Catherine Bessada (*CEMHTI, Orléans*)

Examineurs :

- Daniel Avignant (*Institut de Chimie de Clermont-Ferrand*) Président du jury
- Jean-Paul Glatz (*ITU, Karlsruhe*)
- Jérôme Lacquement (*CEA Marcoule*)
- Catherine Renard (*ENSCL*) Encadrante UCCS
- Annabelle Laplace (*CEA Marcoule*) Encadrante CEA
- Francis Abraham (*USTL*) Directeur de Thèse



## Remerciements

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mes encadrants directs, à savoir Catherine Renard pour son goût prononcé dans l'installation et la remise en état de matériels, Annabelle Laplace pour son grand sens de l'organisation, et Francis Abraham pour son enthousiasme sans faille.*

*Mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, Yolanda Castrillejo Hernández et Catherine Bessada en tant que rapporteur qui ont dû sacrifier une partie de leurs vacances pour lire ce manuscrit, ainsi qu'aux examinateurs, Daniel Avignant, Jean-Paul Glatz et à Jérôme Lacquement qui a contribué au lancement de ce sujet de thèse.*

*Un très grand merci à l'équipe de l'UCCS, avec laquelle la moitié de cette thèse s'est déroulée, et qui n'a pas démenti à la réputation chaleureuse des lillois. Merci à Laurence Burylo, Nora Djelal, Frédéric Capet, Maxence Vandewalle et Edouard Capoen pour leur soutien technique. Merci également à Pascal Roussel et Natacha Henry pour leur grande aide en détermination structurale et pour leur pédagogie. Enfin, merci à Thierry Loiseau et Christophe Volkringer pour leur enthousiasme vis-à-vis du chlorure d'uranium synthétisé au cours de ces travaux et pour l'usage qu'ils ont su en faire.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements aux pyrochimistes de Marcoule. Merci à Eric Mendes et Jérôme Serp pour les discussions utiles, fort de leur expérience des milieux sels fondus. Je remercie particulièrement Hubert Boussier, grâce à qui j'ai pu finir mon contrat de thèse motorisé, au volant d'une superbe 309 rouge. Je ne peux oublier Thierry Plet, mon plus fidèle collaborateur pour les séances de contorsionnisme en boîte à gants, et Frédéric Péron pour les discussions passionnante sur la GMN. Merci également à Olivia Appay que j'ai pu encadrer pour son stage de fin d'étude. J'associe à ces remerciements l'ensemble du LEPS, et également le LCAR pour leur accueil et pour la bonne humeur régnant au 399.*

*Je tiens aussi à remercier les personnes m'ayant permis d'utiliser différentes techniques d'analyses sur ATALANTE, je pense entre autres à toutes les personnes qui m'ont permis d'accéder à la DRX en actif, Bénédicte Arab-Chapelet, Emilie Chomis, et Isabelle Jobelin pour le L15 ainsi qu'Elisabeth Gavilan et Marc Bataille pour le L7. Merci également à Alexandre Ruas pour les dosages par spectrométrie de masse et Anne Lélías pour les dosages d'acidité.*

*Je remercie également Nicolas Clavier et Daniel Meyer qui m'ont fourni des produits très utiles pour le bon déroulement de ces travaux.*

*Je remercie chaleureusement l'ensemble des Thésards et Post-doctorants que j'ai pu côtoyer au cours de cette thèse et qui ont fortement contribué à rendre ces trois années aussi instructives que passionnantes. Je pense entre autres du côté lillois à Ana, Anne-Lise, Jérôme, Almaz, Florent, Rénaud, Babas, Sandra, Thomas, Diana, Alex, Rudy, Nicolas, Sofia, Nina, et du côté Marcoulien à Frank, Guillaume PS, Jérémy, Sélim, Guillaume G, Elodie, Simon, Sandra, Lucie, Séverine, Christelle, Delphine. Je m'excuse auprès de tous les oubliés de cette grande équipe.*

*Enfin, je tiens à remercier ma famille pour son soutien. Merci à mes parents, à mon frère Nicolas et ma sœur Aurélie, et merci à Sandrine avec qui j'ai pu partager les galères spécifiques du thésard.*

*Merci à toutes les personnes qui auraient dû figurer dans ces pages, mais qui n'y figurent pas... Merci à tous !*

# Sommaire

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Bibliographie.....</b>	<b>3</b>
I - Traitement du combustible nucléaire irradié .....	3
1 - Enjeux du traitement du combustible nucléaire utilisé .....	3
2 - Place de la pyrochimie et procédé développé par le CEA.....	6
II - Description des oxydes d'uranium et de plutonium .....	9
1 - Oxydes d'uranium .....	9
2 - Oxydes de plutonium.....	11
3 - Diagramme ternaire U-Pu-O.....	12
III - Conversion en sel fondu.....	14
1 - Propriétés des sels fondus .....	14
2 - Précipitation de U et Pu .....	15
A - Uranium.....	15
B - Plutonium.....	17
C - Mise en compétition du plutonium et de l'uranium .....	19
3 - Choix de la méthode de précipitation.....	20
IV - Systèmes simulants .....	22
1 - Les oxydes simples et mixtes de CeO <sub>2</sub> à Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
2 - Précipitation des lanthanides en milieu chlorure fondu.....	24
A - Diagrammes de Pourbaix .....	24
B - Précipitation.....	25
C - Coprécipitation .....	27

## Chapitre 2 : Etude de la méthode de précipitation sur des systèmes non radioactifs

.....	31
I - Caractérisation du bullage d'argon humide dans le sel LiCl-CaCl <sub>2</sub> .....	31
1 - Détermination de la constante de réaction de l'eau dans le sel fondu.....	31
2 - Bullage d'argon humide dans le sel LiCl-CaCl <sub>2</sub> seul.....	35
II - Caractérisation des précipités et coprecipités de cérium et de néodyme.....	38
1 - Description du montage .....	38
2 - Rendements .....	40
3 - Identification des précipités de cérium et de néodyme .....	41
A - Inventaire et description des composés majoritaires.....	41
B - Identification du nouvel oxychlorure de cérium(IV) et lanthanide(III) [VIG12].....	45
C - Dosage du calcium .....	49
III - Suivi de précipitation.....	53
1 - Suivi conductimétrique.....	53
2 - Suivi par analyses DRX.....	54
IV - Calcination des précipités .....	57
<b>Chapitre 3 : Précipitation de l'Uranium (III).....</b>	<b>61</b>
I - Précipitation de l'uranium (III) en conditions standard .....	61
1 - Synthèse et caractérisation d'UCl <sub>3</sub> .....	62
2 - Méthode expérimentale .....	64
3 - Description de la précipitation et du précipité formé .....	65
4 - Pertes par volatilisation .....	68
II - Influence des conditions d'oxydo-réduction.....	71
1 - Conditions plus oxydantes.....	71
2 - Conditions plus réductrices .....	73
III - Coprecipitation U(III)-Nd(III) .....	77
1 - Conditions standard de précipitation.....	77
2 - Coprecipitation en présence d'uranium métallique.....	78

3 - Précipitation de néodyme (III) seul en présence d'uranium métallique ... 80

**Chapitre 4 : Précipitation U(III)-Pu(III) ..... 83**

I - Précipitation du Pu(III) seul ..... 83

1 - Montage expérimental ..... 83

2 - Rendement ..... 84

3 - Potentiométrie ..... 85

4 - Caractérisation du précipité ..... 86

5 - Extrapolation des résultats du Pu(III) sur le comportement de Np(III) et Am(III) ..... 88

II - Coprécipitation U-Pu ..... 90

1 - Préparation du chlorure fondu ..... 90

2 - Potentiométrie ..... 91

3 - Dosage du sel en U(III) et Pu(III) ..... 92

A - Conditions initiales ..... 92

B - Dosages intermédiaires ..... 93

C - Taux de conversion ..... 94

4 - Caractérisation des précipités formés ..... 94

**Conclusions et perspectives ..... 99**

**Références Bibliographiques ..... 103**





# Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres de maille des oxydes d'uranium et de plutonium de structure type fluorine ou dérivé. ....	12
Tableau 2 : espèces solubles et insolubles de l'uranium observées en sel fondu (M=cation alcalin, M'=cation alcalino-terreux).....	16
Tableau 3 : Espèces solubles et insolubles du plutonium observées en sel fondu. ....	18
Tableau 4 : Résultats de précipitation en milieu chlorure fondu reportés dans la littérature. ....	26
Tableau 5 : Résultats sur la coprécipitation de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ce et Pr en milieu LiCl-KCl eutectique fondu [CHO09a].....	28
Tableau 6 : Valeurs de la constante $K_{H_2O}$ (atm.mol.kg <sup>-1</sup> ) à 1000K dans différents chlorures alcalin et alcalino-terreux [COM82]. ....	33
Tableau 7 : durée nécessaire calculée du bullage à 2NL/heure d'argon humide saturé en eau à 25°C dans 30g de LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>omol</sub> ) à 700°C pour atteindre différentes valeurs de pO <sup>2-</sup> . ....	34
Tableau 8 : Conditions expérimentales appliquées lors du suivi de réaction de l'eau dans le sel par conductimétrie de la solution de soude placée en sortie du réacteur. ....	36
Tableau 9 : Rendements des différentes précipitations obtenus par dosage ICP en fonction de la composition initiale en cérium et en néodyme. ....	40
Tableau 10 : Affinement du paramètre de maille de l'oxyde Ce <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> O <sub>2-0,5x</sub> présent dans les différents précipités. ....	43
Tableau 11 : Facteur de corrélation et paramètres de maille de l'affinement Rietveld du composé Ce <sup>IV</sup> (Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> ) <sup>III</sup> O <sub>3</sub> Cl. ....	49
Tableau 12 : Affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique de Ce <sup>IV</sup> (Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> ) <sup>III</sup> O <sub>3</sub> Cl dans le groupe d'espace P4/nmm.....	49
Tableau 13 : Distances interatomiques (en Å) dans Ce <sup>IV</sup> (Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> ) <sup>III</sup> O <sub>3</sub> Cl et report des distances équivalentes dans les composés CeOCl, NdOCl, CeO <sub>2</sub> .....	49
Tableau 14 : Dosage du calcium dans différents précipités calcinés. ....	50
Tableau 15 : affinement des paramètres de maille de l'oxyde mixte Ce <sub>1-y</sub> Nd <sub>y</sub> O <sub>2-0,5y</sub> issue de la calcination de l'oxychlorure mixte 24 heures à 1250°C.....	59
Tableau 16 : températures de fusion et d'ébullition des réactifs et produits mis en jeu lors de la synthèse d'UCl <sub>3</sub> . ....	62

Tableau 17 : comparaison des taux de calcium des précipités de lanthanides et d'uranium par rapport à leur composition en oxyde. ....	68
Tableau 18 : perte en uranium estimée à partir de la masse de précipité final au cours de différentes précipitations à l'argon humide. ....	68
Tableau 19 : Comparaison des paramètres de maille de $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$ et de $U^{IV}Nd^{III}O_3Cl$ . ....	82
Tableau 20 : Affinement des paramètres de maille de $PuO_2$ et $PuOCl$ issus de la précipitation du Pu(III) en milieu chlorure fondu. ....	87
Tableau 21 : Pourcentages d'U et de Pu solubilisés dans le sel par rapport à la quantité de matière introduite initialement dans le chlorure fondu. ....	92

# Liste des figures

Figure 1 : Inventaire des éléments présents dans le combustible nucléaire utilisé [CEA08].....	4
Figure 2 : Evolution de la radiotoxicité du combustible utilisé en fonction du temps [CEA08].....	4
Figure 3 : Influence de la séparation des actinides sur la nocivité des déchets ultimes, relativement à la nocivité de l'uranium minier [CEA08].....	5
Figure 4 : Schéma du procédé pyrochimique pour le traitement du combustible irradié, simplifié en quatre étapes.....	6
Figure 5 : Diagramme U-O [GRE06].....	9
Figure 6 : Structure fluorine de l'oxyde d'uranium $UO_2$ .....	10
Figure 7 : Réorganisation des atomes d'oxygène dans l'oxyde $U_4O_9$ par rapport à la structure fluorine $UO_2$ . Atomes d'oxygène : rouge= inchangés, vert= ajoutés, bleu= déplacés.....	10
Figure 8 : Diagramme Pu-O [GUE11].....	11
Figure 9 : Schématisation du comportement thermique des oxydes d'uranium et de plutonium.....	11
Figure 10 : Diagramme ternaire U-Pu-O [GRE06].....	12
Figure 11 : Diagramme E-pO <sup>2-</sup> de l'uranium dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C, $[U^{3+}] = [U^{4+}] = [UO_2^{2+}] = [UO_2^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L [MAR86]. .....	15
Figure 12 : Diagramme E-pO <sup>2-</sup> du plutonium dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C, $[Pu^{3+}] = 10^{-2}$ mol/kg [CAR08]. .....	17
Figure 13 : Représentation cristallographique de l'oxyde de cérium $CeO_2$ , de l'oxyde mixte $Ce_{0,5}Nd_{0,5}O_{1,75}$ et de l'oxyde de néodyme $Nd_2O_3$ type C [COS08, CHA06].....	23
Figure 14 : Domaine de solution solide $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$ dans le binaire $CeO_2$ - $Nd_2O_3$ ....	23
Figure 15 : A = diagramme X de $Nd_2O_3$ type A (hexagonal) ; C = diagramme X de $Ce_{0,40}Nd_{0,60}O_{1,70}$ type C (cubique Ia-3) ; F = diagramme X de $CeO_2$ de structure type fluorine F (cubique Fm-3m) [CHA05]. .....	23
Figure 16 : Variation du paramètre a de l'oxyde mixte $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$ (ou a/2 dans les cas des oxydes mixtes Ia-3) en fonction du taux de néodyme [CHA05, HOR11] avec indication des rayons ioniques du Ce(IV) et du Nd(III) pour un nombre de coordination de 8 [SHA76].....	24

Figure 17 : Diagramme Potentiel- $pO^2$ du néodyme dans NaCl-CaCl <sub>2</sub> équimolaire - 550°C - [Nd(III)] = [Nd(II)] = 1 mol/kg [CAS03].	25
Figure 18 : Diagramme Potentiel- $pO^2$ du cérium dans NaCl-CaCl <sub>2</sub> équimolaire - 550°C - [Ce(III)] = [Ce(IV)] = 1 mol/kg [CAS02].	25
Figure 19 : Variation du rayon ionique (r) des terres rares et des actinides au degré d'oxydation III pour un nombre de coordination de 6 [SHA76]. LnOCl et Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> indiquent une tendance des espèces formées lors de la précipitation des cations Ln(III) en milieu chlorure fondu.	27
Figure 20 : Représentation de la structure des oxychlorures de lanthanide LnOCl.	28
Figure 21 : Principe de mesure du $pO^2$ en milieu sel fondu [CAS03].	33
Figure 22 : Variation du $pO^2$ du sel LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>omol</sub> ) à 700°C soumis à différentes pressions partielles en HCl et H <sub>2</sub> O.	33
Figure 23 : Taux de dissociation de l'eau en fonction du $pO^2$ calculé à partir du $K_{H_2O}$ dans le sel LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>omol</sub> ) à 700°C lors du barbotage d'argon saturé en eau à 25°C.	34
Figure 24 : Calcul de l'évolution du $pO^2$ à partir du $K_{H_2O}$ dans 30g de sel LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>omol</sub> ) à 700°C lors du barbotage à 2NL/heure d'argon saturé en eau à 25°C.	34
Figure 25 : Evolution de la conductivité de la solution de soude en aval du réacteur lors de la réaction d'argon humide dans 30 g de sel fondu. Les pourcentages indiqués correspondent aux taux de réaction de l'eau déduits de la pente expérimentale.	36
Figure 26 : Montage pour la précipitation de Nd et Ce en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> fondu.	38
Figure 27 : Diagramme binaire LiCl-CaCl <sub>2</sub> [MAH01].	39
Figure 28 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide du Nd(III) seul présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>omol</sub> ).	41
Figure 29 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide du Ce(III) seul présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>omol</sub> ).	41
Figure 30 : Diagrammes X des précipités obtenus suivant la proportion $X_{Nd} = Nd / (Ce + Nd)$ initiale.	42
Figure 31 : Représentation de la répartition des espèces présentes dans le précipité en fonction de $X_{Nd}$ présents dans le sel initialement.	42
Figure 32 : Image MEB du précipité de néodyme.	43
Figure 33 : Image MEB du précipité de $X_{Nd}=0,5$ (a) oxyde, (b) oxychlorure.	44
Figure 34 : Image MEB du précipité de cérium (a) oxyde, (b) oxychlorure.	44

Figure 35 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la coprécipitation par bullage d'argon humide du rapport $X_{Nd}=0,5$ présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ).....	44
Figure 36 : Diagramme X du précipité du mélange $X_{Nd}=0,5$ après 3 heures de bullage d'argon humide à 1NL/heure (a) avant dissolution dans HCl 0,1M ; (b) après dissolution dans HCl 0,1M.....	45
Figure 37 : Image MEB des cristaux de Ce(Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> )O <sub>3</sub> Cl. ....	46
Figure 38 : Analyse thermogravimétrique sous air à 5°C/min de Ce(Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> )O <sub>3</sub> Cl. 46	
Figure 39 : DRX en température de mélange Ce <sub>1,3</sub> Nd <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub> Cl et Ce <sub>0,8</sub> Nd <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> sous air. 47	
Figure 40 : Spectre XPS des niveaux d'énergie 3d du cérium réalisé sur le précipité lavé.....	47
Figure 41 : (gauche) Affinement Rietveld du composé Ce(Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> )O <sub>3</sub> Cl ; (droite) Représentation de la maille du composé Ce(Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> )O <sub>3</sub> Cl avec illustration de la coordinance des ions Ln <sup>3+</sup> et Ce <sup>4+</sup> . ....	48
Figure 42 : Mise en évidence des similitudes entre les structures de NdOCl, Ce(Nd <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> )O <sub>3</sub> Cl et CeO <sub>2</sub> .....	48
Figure 43 : Cartographies du chlore, du néodyme, du calcium et du cérium réalisées à la microsonde de Castaing sur une coupe du précipité (a) Ce <sub>1-y</sub> Nd <sub>y</sub> OCl (b) Ce <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> O <sub>2-0,5x</sub> (c) calcium isolé. ....	51
Figure 44 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la coprécipitation $X_{Nd}=0,5$ avec flacon de garde entre le réacteur et la soude. ....	54
Figure 45 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la coprécipitation $X_{Nd}=0,5$ sans flacon de garde entre le réacteur et la soude.....	54
Figure 46 : Analyse DRX du solide présent dans le sel fondu en fonction du temps de bullage d'argon humide. Suivi de 8H35. ....	55
Figure 47 : Analyse DRX du solide présent dans le sel fondu en fonction du temps de bullage d'argon humide. Suivi de 48H. ....	55
Figure 48 : Diagramme X du précipité de néodyme calciné 24 heures à 1250°C.....	57
Figure 49 : Diagramme X du précipité de cérium calciné 24 heures à 1250°C.....	57
Figure 50 : Diagramme X des précipités et coprécipités de cérium et de néodyme calcinés 24 heures à 1250°C. Ce <sub>1-y</sub> Nd <sub>y</sub> O <sub>2-0,5y</sub> oxyde mixte provenant de la calcination de l'oxychlorure. Ce <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> O <sub>2-0,5x</sub> oxyde mixte formé dès la précipitation en sel fondu. F : oxyde de structure fluorine. C : oxyde de structure sesquioxyde type C. A : oxyde de structure sesquioxyde type A.....	58
Figure 51 : Affinement des paramètres de maille de l'oxyde mixte Ce <sub>1-y</sub> Nd <sub>y</sub> O <sub>2-0,5y</sub> issu de la calcination de l'oxychlorure mixte 24 heures à 1250°C en comparaison avec les paramètres de maille des oxydes mixtes de la littérature. Les valeurs indiquées	

correspondent au paramètre $a$ dans le cas d'une structure type F et $a/2$ dans le cas d'une structure type C.....	58
Figure 52 : Analyse thermogravimétrique sous air à 5°C/min du précipité $X_{Nd}=0,5$ ...	59
Figure 53 : (a) Diagramme X du précipité $X_{Nd}=0,5$ calciné 12 heures à 650°C, (b) Diagramme X de l'oxychlorure $Ce_{1,3}Nd_{0,7}O_3Cl$ (réflexions non marquées).....	59
Figure 54 : Diagramme X de l' $UCl_3$ synthétisé.....	63
Figure 55 : Analyse ATG de l' $UCl_3$ synthétisé sous air à 5°C/min.....	63
Figure 56 : Diagramme X d' $UCl_3$ calciné sous air à 700°C.....	63
Figure 57 : Le bloc LiCl-CaCl <sub>2</sub> contenant le précipité d'uranium décanté après retour à température ambiante.....	65
Figure 58 : Bullage de l'argon humide dans le sel fondu.....	65
Figure 59 : Précipité d'uranium après dissolution du bloc de sel, filtration et séchage.....	65
Figure 60 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide de l'U(III) présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ).....	66
Figure 61 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la précipitation par argon humide de l'U(III) présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ).....	66
Figure 62 : Analyse ATG du précipité d'uranium.....	67
Figure 63 : Image MEB du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	67
Figure 64 : Dépôt présent sur les parois froides du réacteur au cours de la précipitation de l'uranium (III) par l'argon humide.....	69
Figure 65 : Photo du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	71
Figure 66 : Photo du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	71
Figure 67 : Diagramme X du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	72
Figure 68 : Diagramme X du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	72
Figure 69 : Diagramme X du précipité d'uranium contenant l'uranate $CaUO_4$ obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	73

Figure 70 : Image MEB du précipité d'uranium contenant l'uranate $\text{CaUO}_4$ obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu. ....	73
Figure 71 : Diagramme E-pO <sup>2-</sup> de l'uranium dans l'eutectique $\text{LiCl-KCl}$ à 450°C, $[\text{U}^{3+}] = [\text{U}^{4+}] = [\text{UO}_2^+] = [\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L [MAR86] avec illustration (a) des conditions de précipitation standard, (b) des conditions après ajout d'uranium métallique.....	74
Figure 72 : Diagramme X du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en présence d'uranium métallique en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	75
Figure 73 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval du réacteur lors de la précipitation d'uranium (III) en présence d'uranium métallique en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu.....	75
Figure 74 : Diagramme X du coprecipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu obtenu par bullage d'argon humide pendant 8 heures.....	77
Figure 75 : Diagramme X du coprecipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu obtenu par bullage d'argon humide pendant 1 heure.....	77
Figure 76 : Diagramme E-pO <sup>2-</sup> de l'uranium dans l'eutectique $\text{LiCl-KCl}$ à 450°C, $[\text{U}^{3+}] = [\text{U}^{4+}] = [\text{UO}_2^+] = [\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L [MAR86] avec superposition de la limite $\text{Nd}^{3+}/\text{NdOCl}$ pour $[\text{Nd}^{3+}] = 10^{-2}$ mol/kg déduit du $K_s$ de [CAS03] (a) conditions de précipitation standard, (b) conditions après ajout d'uranium métallique.....	79
Figure 77 : Diagramme X du coprecipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) en présence d'uranium métallique. Bullage d'argon humide pendant 8 heures.....	79
Figure 78 : Diagramme X du coprecipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) en présence d'uranium métallique. Bullage d'argon humide pendant 1 heure. ....	79
Figure 79 : Diagramme X du solide issu de la précipitation du néodyme (III) en présence d'uranium métallique (a) avant lavage dans $\text{HCl}$ 0,1M ; (b) après lavage dans $\text{HCl}$ 0,1M. ....	80
Figure 80 : Cartographies de l'uranium, du néodyme et du chlore réalisées à la microsonde de Castaing sur une coupe du solide obtenu par précipitation du néodyme (III) en présence d'uranium métallique, (a) $\text{UO}_2$ , (b) $\text{NdOCl}$ , (c) $\text{UNdO}_3\text{Cl}$ . ....	81
Figure 81 : Photo du montage de précipitation installé en boîte à gants. ....	84
Figure 82 : Prélèvement de sel contenant du Pu(III) solubilisé. ....	84
Figure 83 : pO <sup>2-</sup> de la précipitation du Pu(III) seul initialement à 2% massiques dans $\text{LiCl-CaCl}_2$ (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu, par bullage d'argon humide à 2NL/heure.....	85

Figure 84 : Bloc de sel à l'issue de la précipitation du Pu(III) et retour à température ambiante, en cours de dissolution dans l'eau. ....	87
Figure 85 : Précipité de plutonium, après dissolution du sel, filtration et séchage.....	87
Figure 86 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide du Pu(III) seul présent initialement à 2% massiques en milieu LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ).....	87
Figure 87 : Introduction du précipité de plutonium dans HCl 1M avec dissolution sélective de PuOCl. ....	88
Figure 88 : Poudre de PuO <sub>2</sub> à l'issue du lavage d'une partie du précipité de plutonium à l'acide 1M.....	88
Figure 89 : Pourcentage massique d'oxyde dans le précipité, en fonction de l'énergie libre de la réaction $UCl_3 + MO_2 \leftrightarrow UO_2 + MCl_3$ . Les valeurs pour Am et Np sont déduites par interpolation.....	89
Figure 90 : Suivi du $pO^{2-}$ des coprécipitations U(III)-Pu(III) initialement à 2% massiques dans LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu, par bullage d'argon humide à 2NL/heure, sur un domaine $n_{H_2O}/n_U$ de 0 à 3.....	91
Figure 91 : Suivi du $pO^{2-}$ des coprécipitations U(III)-Pu(III) initialement à 2% massiques dans LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ) fondu, par bullage d'argon humide à 2NL/heure, sur un domaine $n_{H_2O}/n_U$ de 0 à 5.....	91
Figure 92 : Dépôt bleu de condensat de PuCl <sub>3</sub> , sur les parties du tube initialement présent à l'intérieur du réacteur, causé par la volatilisation d'une partie du plutonium au cours de la carbochloration.....	93
Figure 93 : Photo des précipités d'uranium et de plutonium pour un rapport initial dans le sel fondu de $X_{Pu} = 0, 0,20, 0,50, 0,75$ et 1.....	94
Figure 94 : Diagrammes X des précipités obtenus suivant la proportion $X_{Pu}=Pu/(U+Pu)$ initiale dans LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ).....	95
Figure 95 : Affinement des paramètres de maille de UO <sub>2</sub> et PuO <sub>2</sub> obtenus suivant la proportion $X_{Pu}=Pu/(U+Pu)$ initiale dans LiCl-CaCl <sub>2</sub> (30-70% <sub>mol</sub> ). ....	96



# INTRODUCTION GENERALE



# Introduction Générale

La voie de référence utilisée aujourd'hui pour le traitement du combustible irradié se base sur des procédés hydrométallurgiques. On trouve parmi eux le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction*), employé à l'échelle industrielle en France dans l'usine de la Hague, traitant chaque année de l'ordre de 1000 tonnes de combustible irradié. Néanmoins, les procédés pyrochimiques, qui utilisent des solvants sel fondu à haute température, font l'objet de nombreuses recherches pour le traitement du combustible du futur. En effet, les sels halogénures fondus possèdent des avantages qui leurs sont propres, comme l'insensibilité à la radiolyse, ou la diminution du risque de criticité.

L'étude réalisée au cours de cette thèse est basée sur la synthèse d'oxydes d'actinides en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%mol) à 700°C. Cette étude vise à comprendre et développer l'étape finale de traitement du combustible nucléaire par voie pyrochimique, dans le but de refabriquer du combustible nucléaire.

Ce manuscrit de thèse s'articule de la manière suivante :

- Tout d'abord, le chapitre 1 sera l'occasion de replacer l'étude dans son contexte, ce qui permettra de mieux cerner les objectifs de l'étude. Les oxydes d'uranium et de plutonium, qui possèdent une grande diversité du fait, notamment, des différents degrés d'oxydation, seront ensuite décrits de manière générale, avant de détailler plus particulièrement la description des oxydes intervenant lors de leur synthèse en milieu sel fondu. Ces différents points nous amèneront à décrire et justifier le choix de la méthode de précipitation privilégiée au cours de la thèse.
- Le chapitre 2 se penchera sur l'étude d'un système simulant Nd(III)-Ce(III). Ces travaux permettront de développer la méthode de précipitation en milieu chlorure fondu à 700°C et d'acquérir un maximum de données sur le procédé par l'intermédiaire d'éléments non radioactifs, permettant une plus grande facilité expérimentale. La conversion du néodyme (III), du cérium (III) et la coconversion des deux éléments seront étudiées, en se penchant particulièrement sur la caractérisation des solides obtenus. Les résultats permettront une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu, ce qui facilitera

l'interprétation des observations lors du passage sur des éléments radioactifs.

- La méthode de précipitation développée sur l'étude des lanthanides sera ensuite adaptée dans le chapitre 3 à la conversion de l'uranium en chlorures fondus. Cet élément est le constituant le plus abondant du combustible nucléaire, qu'il soit irradié ou non, et quel que soit le type de combustible utilisé, ce qui rend ce chapitre central d'un point de vue procédé. Cette partie sera également l'occasion de mettre en avant l'influence des conditions d'oxydoréduction sur la conversion de cet élément.
- Enfin, le chapitre 4 traitera de la coconversion U(III)-Pu(III) solubilisés en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub>. Différentes caractéristiques de la coprecipitation seront développées, comme le taux de conversion, la caractérisation des solides obtenus, mais également le suivi *in situ* de la précipitation, à travers l'utilisation d'électrodes spécifiques aux ions oxyde.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre l'UCCS de Lille et le CEA Marcoule. Elle s'est déroulée dans un premier temps dans les laboratoires lillois, spécialisés en chimie du solide, pour se concentrer sur l'étude des poudres obtenues pour les systèmes peu ou pas radioactifs (uranium et lanthanides) et s'est terminée dans l'équipe de recherche des procédés pyrochimiques de Marcoule, pour l'étude sur le plutonium.

# CHAPITRE 1

## BIBLIOGRAPHIE



# Chapitre 1 : Bibliographie

Il convient dans un premier temps de replacer cette thèse dans son contexte afin de justifier le système et les éléments étudiés. L'objectif de l'étude est l'obtention d'oxyde d'actinide  $AnO_2$  à partir d'un sel chlorure fondu contenant les actinides en solution. Une description générale de ces oxydes sera donc dans un premier temps détaillée pour l'uranium et le plutonium, puis la description des solides obtenus par précipitation de ces éléments en sel fondu sera abordée. Ces deux points seront l'occasion de souligner l'importance des conditions d'oxydoréduction lors de la manipulation conjointe de ces éléments. Finalement, le système simulant cérium-néodyme sera abordé selon le même schéma, en abordant tout d'abord la description des oxydes des deux éléments, suivi de la description de leurs précipités en sel fondu.

## I - Traitement du combustible nucléaire irradié

L'étude réalisée au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement des procédés de traitement du combustible nucléaire usé par voie pyrochimique. Nous verrons donc, dans un premier temps, les principes et les enjeux du traitement du combustible irradié, puis décrirons les atouts des procédés pyrochimiques.

### 1 - Enjeux du traitement du combustible nucléaire usé

Le combustible des réacteurs nucléaires actuels est constitué d'oxyde d'uranium ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX). Après son séjour en réacteur, le combustible contient encore une quantité importante de matières valorisables qu'il est intéressant de récupérer. Il présente également une grande diversité d'éléments chimiques : la transformation de l'uranium (ou du plutonium) initial, suite aux réactions de capture neutronique et de fission, conduit à des radionucléides de nature et de propriétés très diverses (Figure 1).

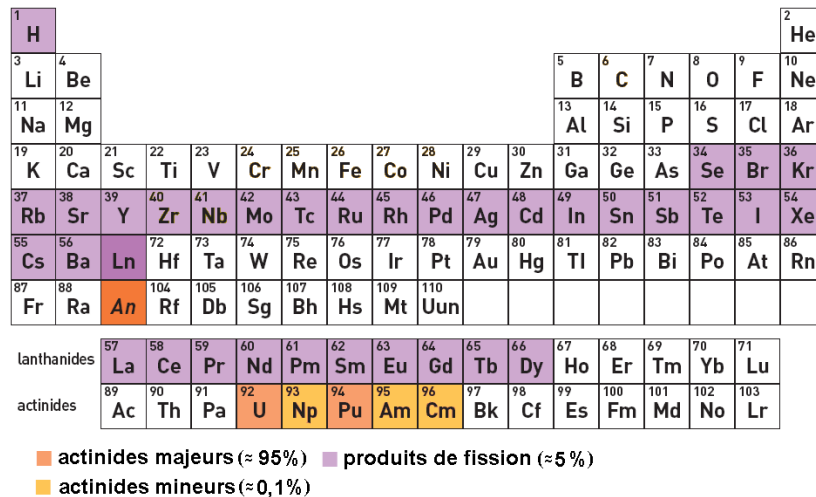


Figure 1 : Inventaire des éléments présents dans le combustible nucléaire utilisé [CEA08].

Au sein de ce vaste ensemble d'éléments, les actinides occupent une position remarquable. Les actinides dits « majeurs » tout d'abord, sont les plus abondants dans le combustible utilisé : l'uranium représente encore 94 % en masse dans le combustible déchargé « standard » des réacteurs à eau et le plutonium environ 1 %. Le caractère fissile ou fertile de ces noyaux fait tout l'intérêt de leur récupération aux fins de recyclage. De plus, le plutonium est de loin le principal contributeur de la radiotoxicité à long terme du combustible utilisé. Quant aux actinides dits « mineurs » (neptunium, américium, curium), même s'ils ne représentent que le millième de la masse du combustible utilisé, ils constituent, une fois le plutonium retiré, la principale composante de la nocivité résiduelle du combustible au-delà de quelques siècles (Figure 2). La séparation des actinides peut donc ouvrir la voie à des options de recyclage pouvant contribuer à la réduction de la radiotoxicité des déchets ultimes.

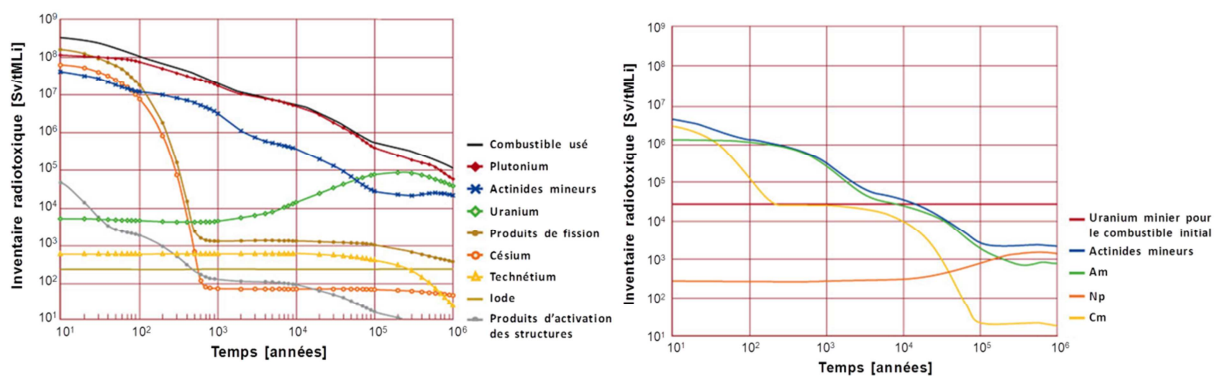


Figure 2 : Evolution de la radiotoxicité du combustible utilisé en fonction du temps [CEA08].

En ce qui concerne la séparation des actinides majeurs en vue de leur réutilisation dans les réacteurs nucléaires, la pratique est déjà utilisée industriellement, notamment en France, avec le procédé hydrométallurgie PUREX (acronyme de *Plutonium Uranium Refining by EXtraction*) à l'usine de La Hague. Ce procédé, qui repose sur une extraction liquide-liquide après dissolution du



combustible utilisé dans l'acide nitrique, fait appel à la sélectivité du phosphate tributylque (plus connu sous le nom anglais TBP : TriButylPhosphate) vis-à-vis de l'uranium et du plutonium. L'uranium peut être ré-enrichi pour la fabrication de combustible classique UOX (acronyme de *Uranium OXide*) et le plutonium, sous forme d'oxyde  $\text{PuO}_2$  mélangé à de l'oxyde d'uranium appauvri pour la fabrication du combustible MOX (acronyme de *Mixed OXide*).

Au-delà de cette première étape, qui constitue l'essentiel d'une stratégie de développement d'un nucléaire durable, le recyclage des actinides mineurs constituerait une voie de progrès afin de réduire encore la radiotoxicité des déchets ultimes. En effet, la radiotoxicité du combustible utilisé retrouverait dans ce cas le niveau de l'uranium extrait pour le fabriquer en seulement quelques siècles (Figure 3).

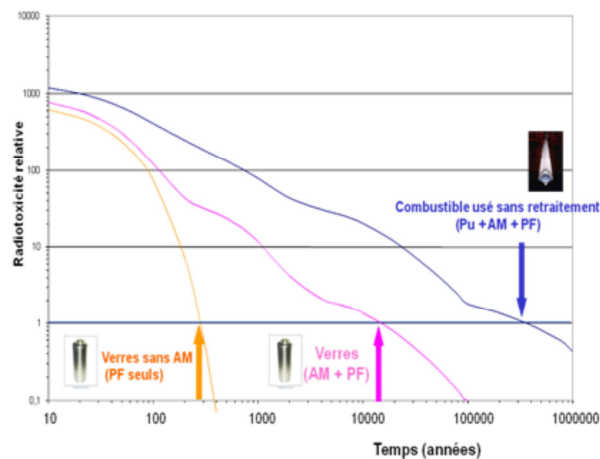


Figure 3 : Influence de la séparation des actinides sur la nocivité des déchets ultimes, relativement à la nocivité de l'uranium minier [CEA08].

Le recyclage des actinides mineurs, envisageable dans les réacteurs à neutrons rapides dont le déploiement dans le parc nucléaire mondial est estimé autour de 2040, est une voie de recherche bien établie, mais avec de nombreuses options encore à l'étude et des problématiques non encore résolues. Des procédés hydrométallurgiques destinés à la séparation des actinides mineurs en aval du procédé PUREX sont en cours de développement, comme le procédé SANEX-DIAMEX pour le recyclage de l'ensemble des actinides mineurs, ou le procédé EXAm pour la séparation de l'américium seul, qui est le plus gros contributeur de chaleur résiduelle et le plus radiotoxique des actinides mineurs.

En parallèle des procédés hydrométallurgiques, les procédés en milieu non aqueux, et notamment les procédés pyrochimiques, sont également à l'étude. Ces procédés traitent les déchets nucléaires en milieu halogénure fondu à haute température. Malgré leur absence à l'échelle industrielle dans le monde, les

propriétés générales attribuées à ces sels d'halogénure en font des solvants d'intérêt pour traitement du combustible irradié.

## 2 - Place de la pyrochimie et procédé développé par le CEA

L'application des procédés pyrochimiques au traitement des combustibles nucléaires civils a été initialement envisagée dans le cadre du développement de la filière des réacteurs à neutrons rapides [CEA08]. En effet, ces réacteurs acceptent une décontamination de la matière fissile en produits de fission moins poussée que celle exigée par les réacteurs à neutrons thermiques. Cet objectif peut être atteint en un minimum d'étapes par des techniques séparatives dans des sels fondus.

Le traitement du combustible nucléaire utilisé par voie pyrochimique est limité par la difficulté de récupérer séparément chaque actinide et par la faiblesse des facteurs de décontamination globaux vis-à-vis des produits de fission comparés à ceux des procédés hydrométallurgiques.

Néanmoins, les milieux halogénures fondus présentent l'avantage d'être des solvants insensibles à la radiolyse. En effet, dans les procédés en milieu aqueux comme le procédé PUREX, l'interaction entre les différents rayonnements ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ ) et les molécules extractantes (TBP) provoque des transformations chimiques. Une partie de l'extractant est alors dénaturé. Le solvant utilisé dans les procédés pyrochimiques permet ainsi la mise en solution d'objets très irradiés et peu refroidis.

C'est dans ce cadre que le CEA développe des procédés pyrochimiques pour le traitement du combustible irradié. Les travaux se sont portés ces dernières années sur la mise au point d'un procédé centré sur l'extraction sélective des actinides entre une phase fluorure fondu et cuivre-aluminium métallique fondu [CON05, LAC09]. L'étude effectuée au cours de cette thèse concerne l'étape finale du procédé qui peut être représenté de la manière suivante (Figure 4) :

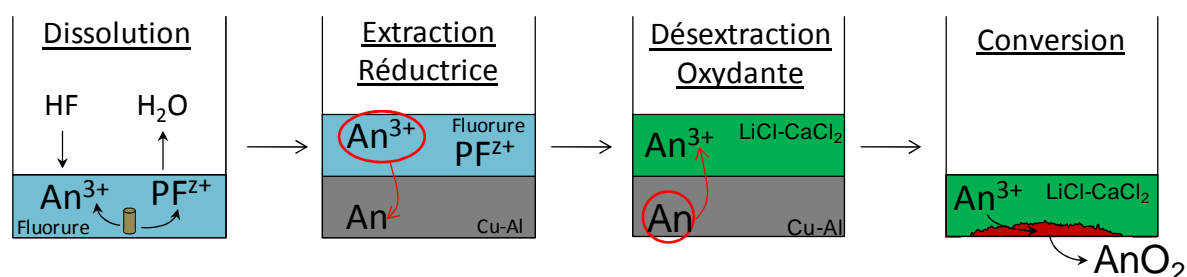
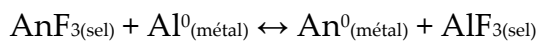


Figure 4 : Schéma du procédé pyrochimique pour le traitement du combustible irradié, simplifié en quatre étapes.

**Dissolution** : Le combustible oxyde utilisé est dans une première étape dissous dans un bain fluorure fondu LiF-AlF<sub>3</sub>. Pour cela, une hydro-fluoration permet de

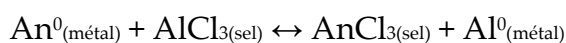
convertir les oxydes en fluorures solubles. Au cours de cette étape, les fluorures les plus volatils comme le fluorure de zirconium  $ZrF_4$  sont extraits du milieu par volatilisation.

Extraction réductrice : Cette étape constitue le cœur de procédé pyrochimique puisque c'est ici que les actinides sont extraits sélectivement et donc séparés des produits de fission. Pour cela, le bain fluorure fondu contenant les produits de fission et les actinides en solution est mis au contact d'une phase métallique cuivre-aluminium fondu. Les actinides sont alors réduits sous forme métallique et intègrent la phase cuivre-aluminium. Cette réaction est possible grâce à l'effet de solvation des actinides métalliques dans l'aluminium fondu. Parallèlement à ce transfert, de l'aluminium métallique s'oxyde au degré (III) pour former du fluorure d'aluminium qui intègre la phase fluorure fondu.



La présence de cuivre dans la phase aluminium fondu n'intervient pas dans les mécanismes mis en jeu. Elle permet uniquement d'obtenir une phase métal fondu plus dense qui reste ainsi sous la phase fluorure fondu. Les lanthanides présents en tant que produits de fission sont des métaux trop réducteurs pour pouvoir être extraits de cette façon. Ils restent donc en solution dans le bain fluorure fondu.

L'étape de dés extraction oxydante : Les actinides présents sous forme métallique dans la phase cuivre-aluminium fondu sont ensuite dés extraits dans un bain chlorure fondu. Pour ce faire, la phase métallique contenant les actinides est mise au contact d'un sel  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>omol</sub>). Un excès d' $AlCl_3$  ajouté à ce mélange permet l'oxydation des actinides au degré (III) qui sont alors transférés vers la phase chlorure fondu.



Le choix du sel  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>omol</sub>) a été fait en raison de sa chloroacidité, permettant de favoriser le déplacement de la réaction vers la droite [MEN04]. En effet, l'utilisation d'un sel chlorobasique (comme  $CsCl$ ) stabilise  $AlCl_3$  en milieu chlorure fondu ce qui limite son caractère oxydant vis-à-vis des actinides.

Conversion des actinides sous forme oxyde : L'étape finale consiste à convertir les actinides solubilisés au degré (III) dans le milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>omol</sub>) sous forme oxyde dans le but de fabriquer du combustible neuf. Cette étape, qui n'avait pas encore été étudiée dans le cadre de ce procédé, fait l'objet de cette thèse.

Le système étudié dans cette thèse est donc clairement défini. Les actinides au degré (III) dans le milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>omol</sub>) doivent être convertis sous forme

oxyde  $AnO_2$ . Or, les oxydes d'uranium et de plutonium possèdent une importante diversité du fait de leurs différents degrés d'oxydation. La partie suivante sera donc dédiée à la description de ces oxydes, ainsi qu'aux oxydes mixtes des deux éléments. Les études réalisées au cours de cette thèse se concentrent sur les actinides majeurs (uranium et plutonium).

*Le combustible nucléaire déchargé contient une importante quantité de matière valorisable composée principalement d'uranium et de plutonium. Le recyclage des actinides mineurs est également envisageable dans les réacteurs de IV<sup>ème</sup> génération. Pour isoler ces éléments, le CEA développe, parallèlement aux procédés hydrométallurgiques, des procédés haute température en sel fondu appelés procédés pyrochimiques. Les études menées dernièrement aboutissent à la récupération des actinides (III) dans un milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>mol</sub>) fondu à 700°C. L'objectif de cette thèse est de convertir ces actinides (III) sous forme  $AnO_2$  pour la refabrication de combustible nucléaire.*

## II - Description des oxydes d'uranium et de plutonium

Le combustible MOX est constitué d'un mélange d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ . L'uranium et le plutonium sont alors au degré d'oxydation (IV). Néanmoins, suivant les conditions d'oxydoréduction, d'autres types d'oxydes sont susceptibles de se former pour ces deux éléments. Cette partie porte sur la description des oxydes d'uranium et de plutonium, ce qui permettra de mettre en valeur les difficultés liées à la gestion groupée de ces deux actinides.

### 1 - Oxydes d'uranium

La description des différents oxydes d'uranium susceptibles de se former peut se faire par l'analyse du diagramme de phase uranium-oxygène (Figure 5) [GRE06]. La conversion des actinides en milieu chlorure fondu sous forme oxyde se faisant à  $700^\circ\text{C}$ , nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude du diagramme de phase à cette température.

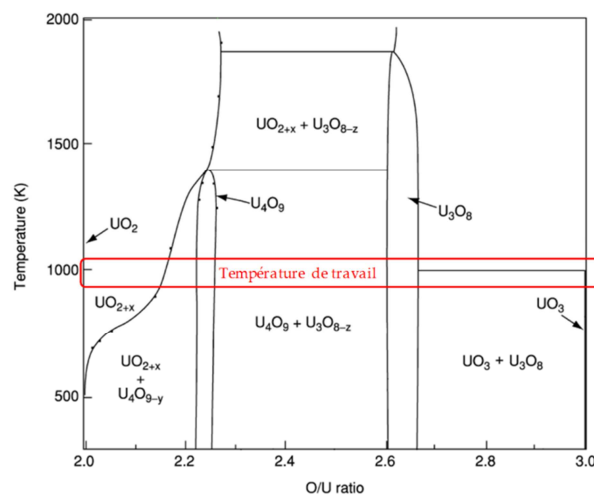


Figure 5 : Diagramme U-O [GRE06].

Le dioxyde  $\text{UO}_2$  est la forme la plus réduite des oxydes d'uranium à  $700^\circ\text{C}$ . Il peut donc être obtenu par calcination de tout type d'oxyde d'uranium sous atmosphère réductrice (hydrogène par exemple). Cet oxyde possède une structure type fluorine  $Fm-3m$  (Figure 6). La forme sous-stœchiométrique  $\text{UO}_{2-x}$  n'existe qu'au-delà de  $1300^\circ\text{C}$ .

Le dioxyde d'uranium peut également se présenter sous forme sur-stœchiométrique  $\text{UO}_{2+x}$ . A  $700^\circ\text{C}$ , Il y a un large domaine de sur-stœchiométrie avec des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 0,15. Ces oxydes présentent toujours une structure type fluorine, avec une contraction du paramètre de maille d'autant plus

importante que la valeur de  $x$  augmente. Cette contraction est causée par l'oxydation de l'uranium qui présente donc un rayon moyen plus petit.

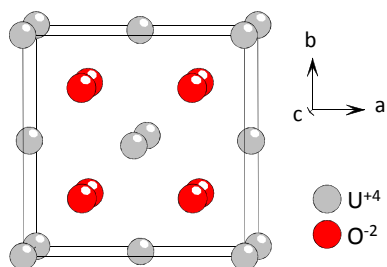


Figure 6 : Structure fluorine de l'oxyde d'uranium  $UO_2$ .

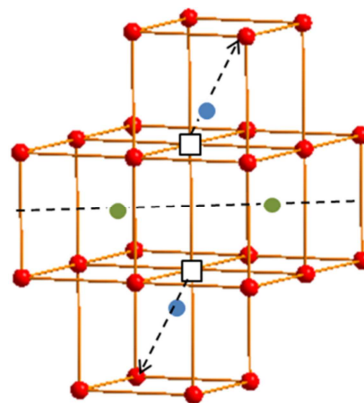


Figure 7 : Réorganisation des atomes d'oxygène dans l'oxyde  $U_4O_9$  par rapport à la structure fluorine  $UO_2$ . Atomes d'oxygène : rouge= inchangés, vert= ajoutés, bleu= déplacés.

L'oxyde  $U_4O_9$  possède une structure cubique  $I4_132$  très proche de la structure type fluorine. La maille de ce composé s'apparente à un empilement de  $4 \times 4 \times 4$  mailles fluorine dans laquelle s'est produite une réorganisation des atomes d'oxygène, ce qui est montré par une étude par diffraction neutronique [MAS72] (Figure 7). L'identification de cette phase par DRX se distingue d'une maille fluorine par l'apparition de raies de surstructure de faible intensité.

L'oxyde  $U_3O_8$  est la forme la plus stable des oxydes d'uranium sous atmosphère oxydante. Il est obtenu lors de la calcination sous air de tous types d'oxydes d'uranium. Sous forme  $\alpha$  à température ambiante [LOO64], il se transforme à  $1350^\circ\text{C}$  en variété  $\beta$  [LOO70].

Enfin, l'oxyde  $UO_3$  est la forme la plus oxydée des oxydes d'uranium. La littérature décrit une phase amorphe et cinq phases cristallines ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) [HOE61] dont les structures tridimensionnelles se déduisent par déformation de la structure  $\delta$  de type  $ReO_3$ . Néanmoins,  $700^\circ\text{C}$  correspond à la limite de stabilité de cet oxyde qui se transforme sous air à plus haute température en  $U_3O_8$ , ce qui limite les possibilités d'observer ce composé dans le cadre de cette étude.



## 2 - Oxydes de plutonium

Le sesquioxyde de plutonium  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  est la forme la plus réduite de l'oxyde de plutonium (Figure 8) [CLA06]. Il peut se présenter sous la forme hexagonale  $P-3m1$  (sesquioxyde de type A) ou cubique  $Ia-3$  (sesquioxyde de type C désigné par  $\text{PuO}_{1,52}$  sur la Figure 8). La structure sesquioxyde type C dérive d'une structure fluorine avec un paramètre de maille  $a_C \approx 2a_F$ . A  $700^\circ\text{C}$ , seule la forme hexagonale existe.

L'oxyde  $\text{PuO}_{1,61}$ , stable au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , est un sesquioxyde type C sur-stœchiométrique  $\text{Pu}_2\text{O}_{3+x}$ .

L'oxyde  $\text{PuO}_2$  possède une structure fluorine. Cet oxyde est la forme la plus oxydée du système plutonium-oxygène et peut être obtenu par calcination sous air d'autres types d'oxydes de plutonium ou de nombreux composés de plutonium. Enfin, un large domaine sous-stœchiométrique  $\text{PuO}_{2-x}$  est également présent à  $700^\circ\text{C}$ .

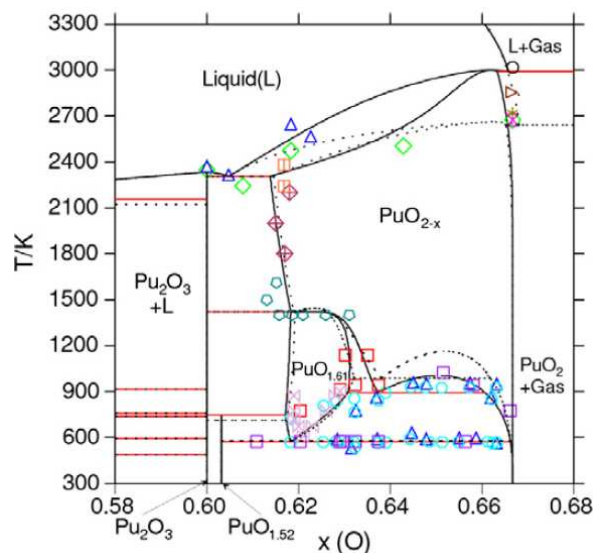


Figure 8 : Diagramme Pu-O [GUE11].

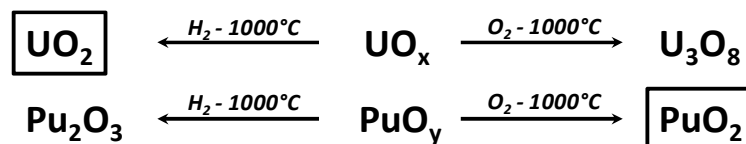


Figure 9 : Schématisation du comportement thermique des oxydes d'uranium et de plutonium.

On constate donc que, contrairement à  $\text{UO}_2$  qui est obtenu en atmosphère réductrice, l'obtention de  $\text{PuO}_2$  nécessite un traitement oxydant (Figure 9).

En terme d'identification par DRX,  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  ont tous deux une structure de type fluorine,  $\text{U}_4\text{O}_9$ , C- $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\text{PuO}_{1,61}$  ont une structure dérivée de la structure fluorine. Les diagrammes X de ces composés sont donc très semblables, avec des raies de surstructure de faible intensité pour  $\text{U}_4\text{O}_9$ , C- $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\text{PuO}_{1,61}$ . Cependant,

chacun de ces composés possède un paramètre de maille distinct (Tableau 1). L'identification des oxydes d'uranium et de plutonium pourra donc s'appuyer sur l'affinement des paramètres de maille.

Tableau 1 : Paramètres de maille des oxydes d'uranium et de plutonium de structure type fluorine ou dérivé.

composé	Paramètre de maille (Å)		Ref
UO <sub>2</sub>	a = 5,468 (1)		[GRO55]
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	a = 5,443 (2)	x 4	[GRO55]
PuO <sub>2</sub>	a = 5,3960 (3)		[CLA06]
PuO <sub>1,61</sub>	a = 5,475-5,505	x 2	[CLA06]
C-Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a = 5,51 (1)	x 2	[CLA06]

### 3 - Diagramme ternaire U-Pu-O

Le diagramme ternaire U-Pu-O présente de nombreuses zones biphasiques (Figure 10) [CLA06]. Néanmoins, le pseudo système binaire UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> a l'avantage d'être monophasique en formant une solution solide U<sub>1-x</sub>Pu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sur toute la gamme de concentration (0 ≤ x ≤ 1). Cette solution solide possède une structure type fluorine dont le paramètre de maille suit une loi de Végard [MAR07, YAM00]. Dans le cas des compositions riche en uranium, cette solution solide doit être protégée de l'oxydation pour éviter la démixtion d'une partie de l'uranium sous forme U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Inversement, pour les compositions riches en plutonium, des conditions trop réductrices aboutissent à la démixtion d'une partie du plutonium sous forme Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

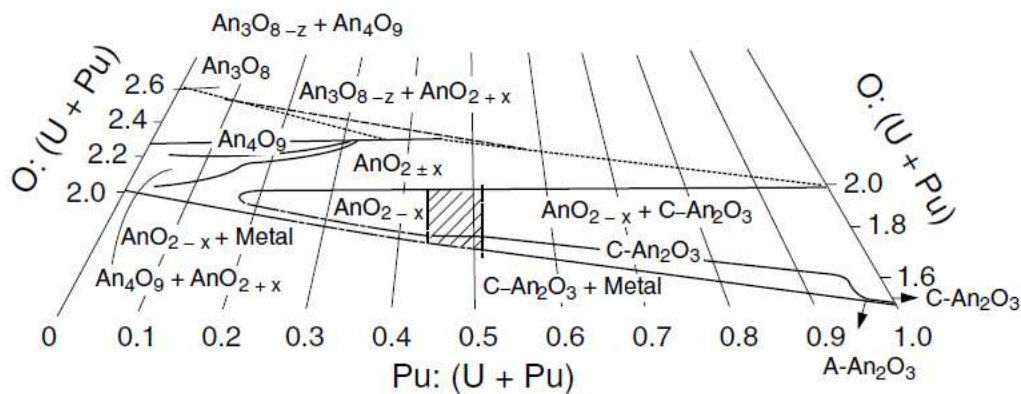


Figure 10 : Diagramme ternaire U-Pu-O [GRE06].

L'oxyde UO<sub>2</sub> étant la forme la plus réduite des oxydes d'uranium, et PuO<sub>2</sub> la forme la plus oxydée des oxydes de plutonium, les conditions d'oxydoréduction doivent être suffisamment modérées pour permettre une coexistence des deux éléments sous forme AnO<sub>2</sub>. Ainsi, la méthode de conversion d'U(III) et de Pu(III) en milieu chlorure fondu doit être suffisamment oxydante pour obtenir le plutonium sous forme PuO<sub>2</sub>, mais ne doit pas être trop oxydante afin d'éviter l'oxydation de l'uranium au-delà d'UO<sub>2</sub>.



*L'uranium et le plutonium au degré (III) dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> doivent être coconvertis sous forme AnO<sub>2</sub>. Or UO<sub>2</sub> est sensible à l'oxydation et PuO<sub>2</sub> à la réduction en formant différents oxydes. La méthode de conversion de ces éléments sous forme oxyde doit donc se dérouler dans des conditions d'oxydoréduction modérées.*

### III - Conversion en sel fondu

La conversion sous forme oxyde d'U(III) et Pu(III) initialement solubilisés dans le sel fondu est un mécanisme de précipitation. Pour mieux comprendre ce phénomène, quelques propriétés des sels fondus seront dans un premier temps abordées. Ceci nous amènera à décrire quelques exemples de précipitation de l'uranium et du plutonium en milieu sel fondu ce qui permettra de justifier le choix de la méthode de conversion au vu des contraintes d'oxydoréduction.

#### 1 - Propriétés des sels fondus

La capacité des milieux chlorure fondu à solubiliser les cations métalliques en fait des solvants intéressants pour le traitement du combustible nucléaire usé. Ces milieux ont également la particularité de solubiliser les ions oxyde  $O^{2-}$ .

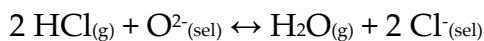
Alors qu'en solution aqueuse, les équilibres acido-basiques font intervenir le proton  $H^+$ , on définit dans les sels fondus, les systèmes *oxoacide-oxobase* où l'ion oxyde  $O^{2-}$  est le ligand échangeable [TRE93] :



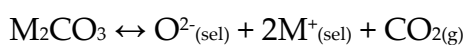
De manière similaire au pH, le potentiel en ions oxyde  $pO^{2-}$  d'un sel fondu définit ainsi son oxoacidité. La concentration des ions  $O^{2-}$  s'exprime en moles par kilogramme de sel.

$$pO^{2-} = -\log[O^{2-}]$$

L'activité des ions  $O^{2-}$  est ici assimilée à leur concentration. Le  $pO^{2-}$  peut être contrôlé par l'apport d'oxoacides ou d'oxobases dans le sel fondu. Par exemple, l'apport d'HCl, qui est oxoacide, provoque un dégagement d'eau qui s'accompagne d'une augmentation du  $pO^{2-}$ . Inversement, l'apport d'eau (oxobasique) s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique et d'une diminution du  $pO^{2-}$ .



L'ajout de ces ions oxyde dans le sel se fait couramment par l'apport de l'oxyde  $M_2O$  ou  $M'O$  du métal alcalin ou alcalino-terreux présent dans le milieu chlorure fondu (par exemple  $Li_2O$  ou  $CaO$ ), ou par l'apport de carbonate  $M_2CO_3$  (ou  $M'CO_3$ ) qui se dissocie en dégageant du  $CO_2$ .



L'évacuation du  $CO_2$  formé par balayage d'un gaz vecteur permet d'obtenir une décomposition totale du carbonate dans le sel.

## 2 - Précipitation de U et Pu

Bien que différents sels chlorure fondu soient décrits dans la littérature, aucune information sur le comportement de l'uranium et du plutonium dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> utilisé dans cette étude n'est donnée. Néanmoins, la nature des précipités formés semble varier peu d'un sel à l'autre.

### A - Uranium

La description du comportement d'un élément dans un sel fondu est généralement faite par l'élaboration de son diagramme de Pourbaix (Figure 11), qui représente les zones de stabilité des espèces en fonction du potentiel du milieu et du  $pO^2$ . Ainsi, dans le diagramme de Pourbaix réalisé par Martinot *et al.* [MAR86] pour le sel LiCl-KCl à 450°C, les 6 espèces de l'uranium généralement discutées dans la littérature sont représentées. Quatre de ces espèces sont solubles, les cations  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $UO_2^+$  et  $UO_2^{2+}$ , et 2 sont insolubles,  $UO_2$  et  $UO_3$ . Ainsi, les espèces uranium en solution dans ces milieux sont tout à fait semblables aux espèces rencontrées en solution aqueuse, avec la formation d'ions uranyles  $UO_2^{2+}$  pour le degré (VI). Le degré d'oxydation (V) de l'uranium, également présent sous forme uranyle  $UO_2^+$ , n'est pas observé dans tous les chlorures fondus. Ce degré d'oxydation semble stabilisé par les hautes températures et l'utilisation d'un solvant à « petits » cations comme LiCl [POL08].

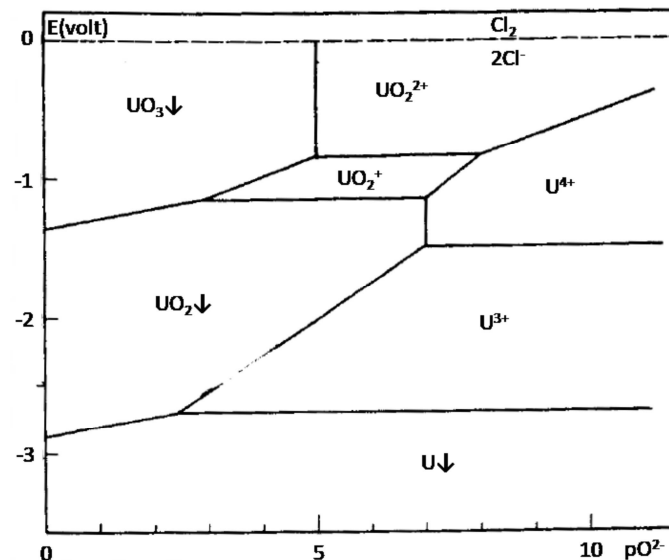


Figure 11 : Diagramme E- $pO^2$  de l'uranium dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C,  $[U^{3+}] = [U^{4+}] = [UO_2^+] = [UO_2^{2+}] = 10^{-2}$  mol/L [MAR86].

Un sel fondu contenant l'uranium en solution possède un  $pO^2$  élevé (faible concentration en ions  $O^{2-}$ ). Il s'agit des zones sur la droite du diagramme de

Pourbaix. La conversion de ces chlorures ou oxychlorures solubles sous forme oxyde consiste à apporter au milieu une source d'ions  $O^{2-}$  permettant de se décaler vers la gauche dans le diagramme et d'atteindre les faibles valeurs de  $pO^2$ . L'uranium forme alors des espèces insolubles comme  $UO_2$  ou  $UO_3$ .

Tableau 2 : espèces solubles et insolubles de l'uranium observées en sel fondu ( $M$ =cation alcalin,  $M'$ =cation alcalino-terreux).

Degrés d'oxydation	Espèces solubles	références	Espèce insoluble	références
III	$U^{3+}$	[POL08] [VOL03] [GRI05]		
IV	$U^{4+}$	[POL08] [VOL03] [GRI05]	$UO_2$	[CHO10] [KAN09] [KIM11] [LEE10]
V	$UO_2^+$	[POL08] [VOL03]	$MUO_3$	[MAR89]
VI	$UO_2^{2+}$	[POL08] [VOL03] [GRI05]	$UO_3$ $M_2UO_4$ $M_2U_2O_7$ $M'UO_4$ $M'U_2O_7$	[MAR89] [GRI99]

Différentes espèces solubles et insolubles de l'uranium en milieu chlorure fondu de la littérature sont reportées dans le Tableau 2.

Pour le degré d'oxydation VI de l'uranium, l'ion  $UO_2^{2+}$  ne précipite pas forcément sous forme d'oxyde  $UO_3$  mais a tendance à former, suivant les conditions, des uranates ou diuranates d'alcalin ou d'alcalino-terreux [MAR89, GRI99]. La formation de telles espèces dans le cadre de l'étude dans  $LiCl-CaCl_2$  serait extrêmement gênante pour la fabrication de combustible nucléaire neuf. En effet, si la formation d'un précipité  $UO_3$  pourrait être suivie de la conversion de celui-ci en oxyde  $UO_2$  par un traitement thermique en atmosphère réductrice, la précipitation d'uranates entrainerait par contre une pollution en lithium ou en calcium qu'il serait difficile de corriger par la suite.

Martinot rapporte également la précipitation de l'uranium sous forme d'un uranate (V) dans le sel  $NaCl-KCl$  à  $700^\circ C$  [MAR89]. En revanche, l'ensemble des études présentant la précipitation d'un solide d'uranium (IV) conclut à la formation de l'oxyde  $UO_2$ , la formation d'uranate n'étant pas décrite pour ce degré d'oxydation.

Il est donc impératif que la méthode de conversion des actinides choisie ne soit pas trop oxydante afin d'éviter l'oxydation de l'uranium au-delà du degré d'oxydation IV et ainsi la formation d'uranates.

En ce qui concerne la précipitation de l'uranium (III), tous les exemples de la littérature montrent l'oxydation en U(IV) et la formation d'un solide  $\text{UO}_2$ . Etonnamment, même lorsque la précipitation de l'uranium (III) se fait par une méthode non oxydante (telle que l'ajout de  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [CHO10, KAN09]) le solide formé est  $\text{UO}_2$ . La réaction proposée pour la précipitation fait alors intervenir la formation de  $\text{UO}$  pour équilibrer les charges, mais la présence réelle de cet oxyde particulièrement instable n'est pas démontrée dans ces études. La formation d'un solide d'uranium (III) ne semble donc pas envisageable en sel fondu. Ce point est encourageant pour la formation d'oxyde  $\text{UO}_2$  à partir du sel  $\text{LiCl-CaCl}_2$  contenant de l'uranium (III).

### B - Plutonium

Le diagramme de Pourbaix du plutonium dans le sel  $\text{LiCl-KCl}$  à  $450^\circ\text{C}$  construit par Caravaca *et al.* [CAR08] est présenté en Figure 12. Les espèces présentes dans ces conditions se limitent à  $\text{PuCl}_3$  soluble et aux deux oxydes  $\text{PuO}_2$  et  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  insolubles. La présence d'un domaine de stabilité de  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  a été mise en évidence pour la première fois par Martinot *et al.* [MAR86] (même sel et même température) qui font précipiter le  $\text{Pu}^{3+}$  à l'aide de  $\text{Li}_2\text{O}$ . La formation de l'oxyde nécessite un flux d'hydrogène afin de stabiliser le degré d'oxydation III du plutonium. Le solide obtenu est identifié par DRX comme un sesquioxyde cubique  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

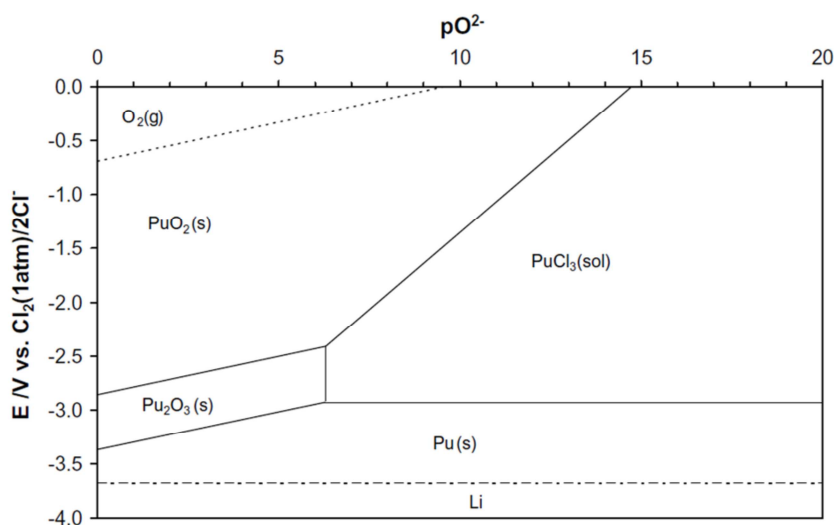


Figure 12 : Diagramme  $E$ - $p\text{O}^2$  du plutonium dans l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$  à  $450^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Pu}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol/kg}$  [CAR08].

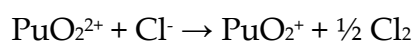
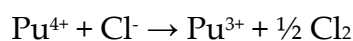
Smith *et al.* [SMI01] étudient l'oxydation des résidus de plutonium de degrés d'oxydation inférieurs à IV issus des procédés de retraitement par voie pyrochimique. Les composés étudiés sont alors  $\text{PuCl}_3$ ,  $\text{PuOCl}$  et  $\text{Pu}^0$  dans le sel  $\text{NaCl-KCl}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, le précipité de plutonium (III) n'est pas  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  mais  $\text{PuOCl}$ . Selon Lambertin *et al.* [LAM05], la précipitation sous forme  $\text{PuOCl}$  n'a lieu que pour les fortes concentrations en plutonium et est instable à bas  $\text{pO}^2$ .

La précipitation du plutonium en chlorure fondu sous forme  $\text{PuO}_2$  est présentée de différentes manières dans la littérature. Elle peut être réalisée par l'utilisation de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [SMI01], d'un excès de carbonates [THI06] ou par barbotage d' $\text{O}_2$  [OSI97] ou d'un mélange  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$  [BYC00].

Tableau 3 : Espèces solubles et insolubles du plutonium observées en sel fondu.

Degré d'oxydation	Espèces solubles	ref	Espèce insoluble	ref
III	$\text{Pu}^{3+}$	[CAR08] [THI06]	$\text{Pu}_2\text{O}_3$ $\text{PuOCl}$	[MAR86] [CAR08] [SMI01]
IV	$\text{Pu}^{4+}$ (instable)	[MAR86] [SAT05]	$\text{PuO}_2$	[SMI01] [THI06] [BYC00]
V	$\text{PuO}_2^+$ (instable)	[SAT05] [VAV84]		
VI	$\text{PuO}_2^{2+}$ (instable)	[SAT05] [VAV84]		

$\text{PuCl}_3$  est la seule espèce du plutonium stable en milieu chlorure fondu. D'autres espèces solubles du plutonium ont été décrites au-delà du degré d'oxydation III (Tableau 3) mais doivent être stabilisées par des atmosphères oxydantes.  $\text{Pu}^{4+}$  peut être stabilisé sous atmosphère de chlore. Les plutonyles  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  sont observés sous atmosphère chlore/oxygène. Toutes ces espèces se réduisent spontanément :



Ainsi, en l'absence de chlore, la seule espèce du plutonium susceptible d'être présente en solution dans le sel  $\text{LiCl-CaCl}_2$  est la forme  $\text{Pu}^{3+}$ .

### C - Mise en compétition du plutonium et de l'uranium

Les trois seuls exemples trouvés dans la littérature mettant en œuvre une précipitation dans un sel fondu contenant à la fois de l'uranium et du plutonium sont présentés ici. Le premier exemple précipite sélectivement le plutonium sous forme  $\text{PuO}_2$ , le second précipite sélectivement l'uranium sous forme  $\text{UO}_2$  et le dernier réalise une co-précipitation des deux éléments sous forme d'une solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . Les deux derniers exemples concernent des précipitations en milieu fluorure fondu et non chlorure fondu.

La précipitation sélective du plutonium dans le sel  $\text{NaCl-KCl}$  à  $630^\circ\text{C}$  contenant un mélange U-Pu est présentée par Bychkov *et al.* [BYC00]. La conversion est assurée par bullage d'un mélange gazeux  $\text{O}_2/\text{Cl}_2$  dans le milieu chlorure fondu. Dans ces conditions très oxydantes, l'uranium en solution est présent au degré VI sous forme uranyle. Le plutonium forme également des espèces plutonyles. Ces espèces étant instables, elles se réduisent spontanément au degré d'oxydation IV formant de l'oxyde  $\text{PuO}_2$  insoluble. Cette méthode de conversion sélective du plutonium joue donc sur la plus grande sensibilité des ions  $\text{Pu}^{4+}$  que des ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  vis-à-vis de la précipitation.

La précipitation sélective de l'uranium à  $800^\circ\text{C}$  dans l'eutectique  $\text{LiF-NaF}$  contenant un mélange d' $\text{U}^{4+}$  et de  $\text{Pu}^{3+}$  en solution est présentée par Gorbunov en 1976 [GOR76]. La précipitation est réalisée par l'ajout progressif de  $\text{CaO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permettant la précipitation de l'uranium sous forme  $\text{UO}_2$  tandis que les ions  $\text{Pu}^{3+}$  restent en solution dans le sel fondu. La précipitation sélective de l'uranium joue dans ce cas sur la plus grande sensibilité des ions  $\text{U}^{4+}$  que des ions  $\text{Pu}^{3+}$  vis-à-vis de la précipitation.

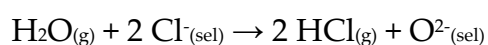
Enfin, le même auteur réalise, dans les mêmes conditions, la co-précipitation des ions  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$  (stable en milieu fluorure fondu) [GOR76]. Dans ce cas, l'uranium et le plutonium sont tous deux présents au degré d'oxydation IV. Il n'y a plus de différence de sensibilité notable des deux éléments vis-à-vis de la précipitation et ils sont alors convertis simultanément sous forme d'une solution solide  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . La formation de la solution solide dans notre étude serait particulièrement intéressante pour la fabrication de combustible. En effet, une solution solide se traduit par une homogénéité parfaite de répartition des deux éléments à l'échelle atomique ce qui permet d'éviter la formation de points chauds dans le réacteur lors de l'utilisation de ce combustible. Néanmoins, l'uranium et le plutonium dans le sel  $\text{LiCl-CaCl}_2$  sont tous deux présents au degré d'oxydation III. Il paraît peu envisageable de concevoir

une étape préalable d'oxydation des deux éléments au degré IV, les ions Pu<sup>4+</sup> étant instables en milieu chlorure fondu et UCl<sub>4</sub> étant volatil à la température de travail.

Ces exemples montrent la plus grande sensibilité des ions An<sup>4+</sup> vis-à-vis de la précipitation que les cations An<sup>3+</sup> ou uranyle UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Ceci s'explique par le potentiel ionique plus élevé des cations tétravalents (cation « durs ») que celui des cations trivalents et uranyles. Ainsi, jouer sur les conditions d'oxydoréduction permet d'influencer le type d'espèces actinides présent en solution et donc la sensibilité vis-à-vis de la précipitation.

### 3 - Choix de la méthode de précipitation

Comme il a été vu précédemment, la précipitation de l'uranium et du plutonium consiste à apporter au milieu chlorure fondu une source d'ions O<sup>2-</sup>. La plupart des exemples de la littérature utilisent des oxydes ou des carbonates. L'adaptation de ce principe dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> à 700°C consisterait donc en l'utilisation de Li<sub>2</sub>O, CaO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou CaCO<sub>3</sub>. Néanmoins, une telle méthode a pour conséquence l'augmentation de la quantité de Li<sup>+</sup> ou de Ca<sup>2+</sup> dans le milieu chlorure fondu. Cette augmentation du volume de solvant, parallèlement à la conversion des actinides sous forme oxyde dans le procédé, correspond à une augmentation du volume de déchets contaminés. Ainsi, dans une logique de minimisation de ces déchets secondaires, le choix de la méthode de conversion des actinides s'est porté sur l'utilisation d'un réactif gazeux. L'oxygène étant trop oxydant vis-à-vis de l'uranium, qui risque s'oxyder au degré VI et former des uranates, la méthode de conversion choisie est l'utilisation d'argon humide. L'utilisation d'eau comme oxobase permet de garder une quantité de sel constante mais provoque le dégagement d'acide chlorhydrique qu'il est nécessaire de gérer dans le procédé.



La production d'argon humide sera assurée par barbotage du gaz dans l'eau en amont du réacteur. Le mélange gazeux réagira ensuite dans le sel fondu par bullage.

Dans le but de mettre au point la précipitation de l'uranium (III) et du plutonium (III) en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> fondu, la méthode de conversion choisie sera dans un premier temps expérimentée sur la précipitation du néodyme (III) et du cérium (III).



*Les exemples de conversion des actinides en sel fondu ont une fois de plus souligné les contraintes d'oxydoréduction. Si les précipités de plutonium se limitent à  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  et  $\text{PuOCl}$ , l'uranium peut lui former des uranates dans le cas d'une oxydation au-delà du degré IV, ce qu'il faut absolument éviter. De plus, les conditions redox permettent de maîtriser la forme de l'espèce soluble, surtout dans le cas de l'uranium, pouvant se présenter sous forme  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^+$  et  $\text{UO}_2^{2+}$ . Les cations tétravalents étant plus sensibles à la précipitation que les cations trivalents et actinyles, le redox des espèces en solution influence également la précipitation.*

*La méthode de conversion qui sera étudiée est la précipitation par l'argon humide. Le choix d'un réactif gazeux a été effectué dans une logique de minimisation des déchets secondaires. Les études permettront d'identifier si les conditions d'oxydoréduction de cette méthode de conversion sont satisfaisantes pour la fabrication de combustible neuf.*

## IV - Systèmes simulants

Afin d'acquérir un maximum d'informations sur la précipitation en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> par l'argon humide, l'uranium et le plutonium sont, dans un premier temps, simulés par le cérium (III) et le néodyme (III). En effet, ces deux éléments posent moins de contraintes expérimentales et permettront donc d'obtenir une étude détaillée qui servira de base pour la compréhension de la conversion des actinides. La description des oxydes simples et mixtes de cérium et de néodyme est dans un premier temps abordée, puis des exemples de précipitation de lanthanides seront mentionnés.

### 1 - Les oxydes simples et mixtes de CeO<sub>2</sub> à Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> cristallise dans une structure cubique de type fluorine (Figure 13). La substitution d'une partie du cérium(IV) par du néodyme(III) est possible et a fait l'objet de nombreuses études [BRA54, CHA05, SAC05, HOR11]. Cette substitution s'accompagne de lacunes en oxygène pour former la solution solide Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-0,5x</sub> de structure fluorine *Fm-3m*, notée F, jusque x≈0,4. Cette valeur dépend du mode de préparation des oxydes. Pour un taux supérieur à x≈0,4 les oxydes mixtes cristallisent dans une maille cubique *Ia-3* et adoptent une structure qui peut être décrite à partir du type bixbyite Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette structure est la forme stable des oxydes de lanthanide de Tb à Lu (sesquioxyde de type C-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La forme la plus stable de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est hexagonale (A-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), par contre la forme cubique a été obtenue, par exemple, par Costa *et al.* [COS08]. La substitution du néodyme par le cérium dans cette structure cubique s'accompagne de l'insertion d'atomes d'oxygène, la formule peut alors s'écrire Nd<sub>1-y</sub>Ce<sub>y</sub>O<sub>1,5+0,5y</sub>. En effet, l'environnement du métal dans la structure bixbyite est composé de 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre MO<sub>6</sub>. Néanmoins, cet octaèdre est irrégulier et peut être assimilé à un pseudo polyèdre cubique MO<sub>6</sub>(□)<sub>2</sub> grâce à la présence de deux lacunes. Ce sont ces lacunes qui permettent l'inclusion d'oxygène supplémentaire dans la structure et donc la substitution d'une partie du néodyme par le cérium. Le paramètre de maille de cet oxyde est le double de celui de la structure type fluorine.

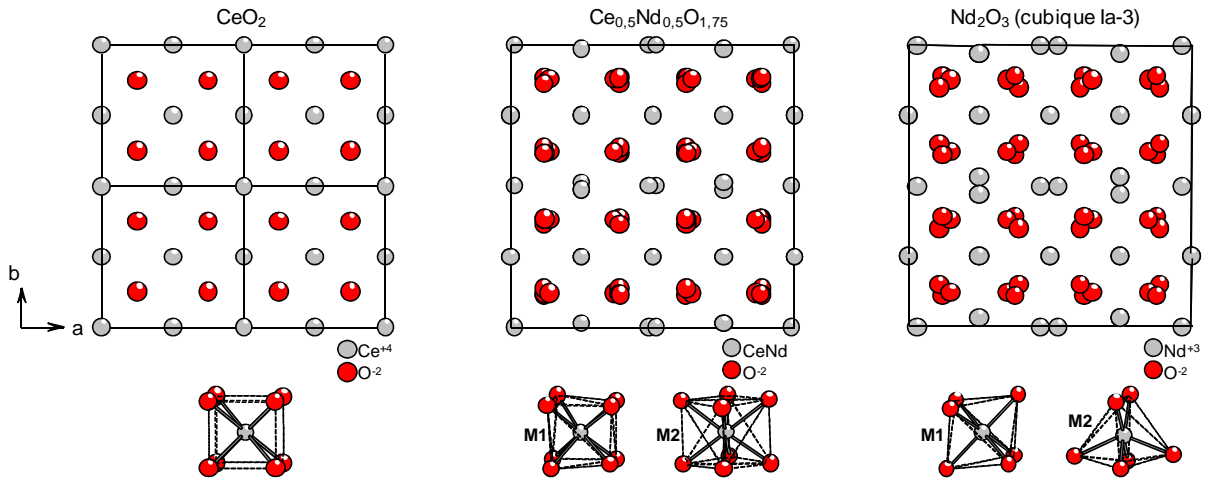


Figure 13 : Représentation cristallographique de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , de l'oxyde mixte  $\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  et de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  type C [COS08, CHA06].

La limite de solubilité du néodyme dans la structure type fluorine, et donc la valeur de  $x$  correspondant au passage de la structure F à la structure C, reste controversée dans la littérature (Figure 14). En effet, les structures sont très proches et ne sont différenciées par DRX que par la présence de pics de diffraction supplémentaires de faible intensité (Figure 15). Si différents auteurs décrivent la structure de l'oxyde mixte dans la structure de type fluorine pour une composition  $x=0,5$ , elle a été identifiée comme possédant une symétrie  $Ia-3$  par diffraction des neutrons [CHA06].

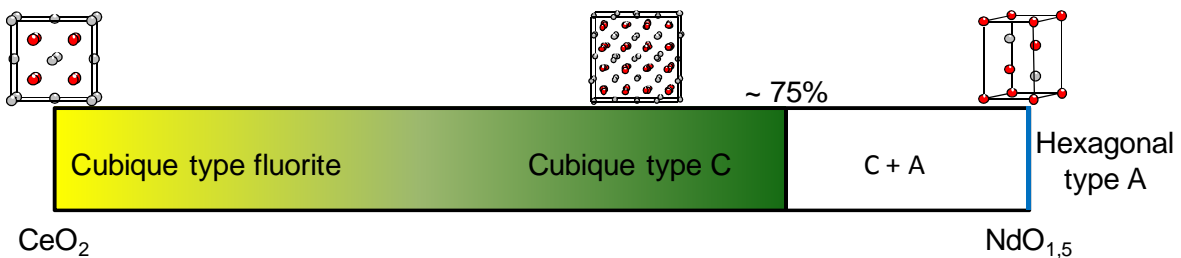


Figure 14 : Domaine de solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  dans le binaire  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ .

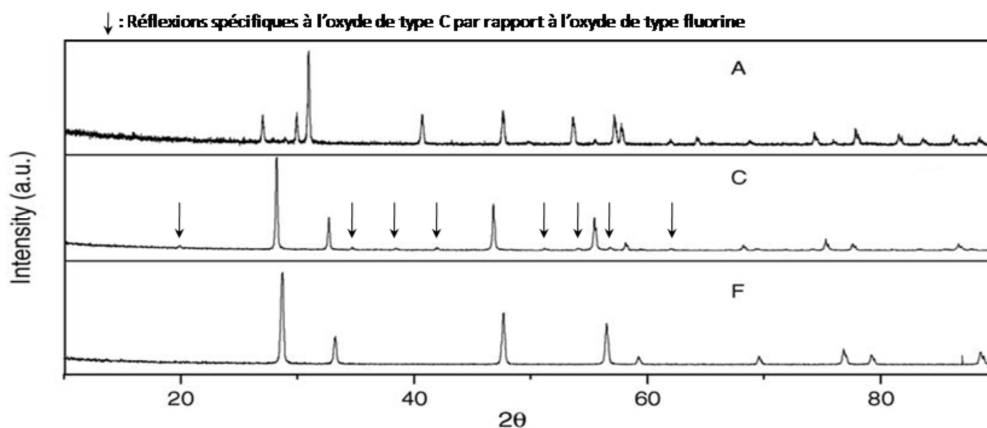


Figure 15 : A = diagramme X de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  type A (hexagonal) ; C = diagramme X de  $\text{Ce}_{0,40}\text{Nd}_{0,60}\text{O}_{1,70}$  type C (cubique  $Ia-3$ ) ; F = diagramme X de  $\text{CeO}_2$  de structure type fluorine F (cubique  $Fm-3m$ ) [CHA05].

L'enrichissement de l'oxyde mixte en néodyme s'accompagne d'une dilatation de la maille en accord avec l'augmentation des rayons ioniques de Ce(IV) à Nd(III) en coordination 8 [SHA76]. Le suivi de la solution solide peut donc être contrôlé par la variation du paramètre de maille (Figure 16) [CHA05, CHA06].

Si la structure cubique de l'oxyde de néodyme  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a été observée par Costa *et al.* [COS08] et permet de comprendre l'évolution de la solution solide, cet oxyde cristallise dans la plupart des conditions dans une maille hexagonale P-3m1 (sesquioxyde de type A). Ceci explique qu'au-delà d'une certaine limite on observe un domaine biphasé constitué de la solution solide C et de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  A. La limite de la solution solide est située aux alentours de  $x=0,75$  (variable selon les auteurs).

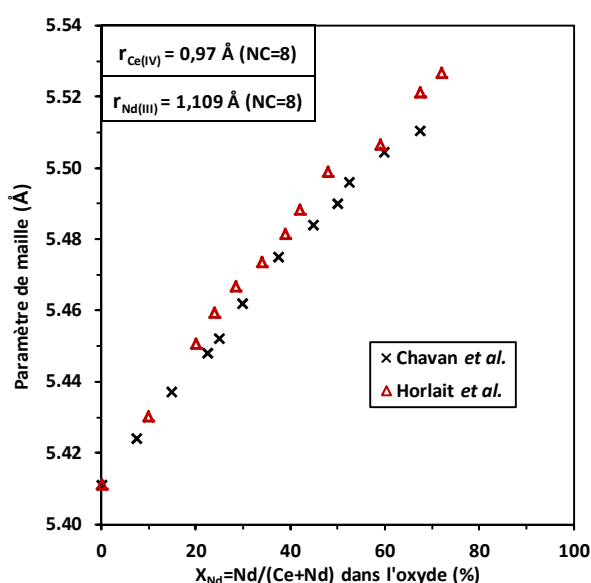


Figure 16 : Variation du paramètre  $a$  de l'oxyde mixte  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  (ou  $a/2$  dans les cas des oxydes mixtes 1a-3) en fonction du taux de néodyme [CHA05, HOR11] avec indication des rayons ioniques du Ce(IV) et du Nd(III) pour un nombre de coordination de 8 [SHA76].

## 2 - Précipitation des lanthanides en milieu chlorure fondu

La partie précédente a décrit les oxydes à base de néodyme et de cérium. Cependant, la littérature sur la précipitation de ces deux éléments en milieu chlorure fondu indique que la forme oxyde, forme recherchée dans le cadre de la refabrication du combustible, n'est pas toujours obtenue au cours de la précipitation. En effet, ces deux éléments peuvent également former des oxychlorures.

### A – Diagrammes de Pourbaix

Des études électrochimiques [CAS02, CAS03] ont permis de déterminer les zones de stabilité du néodyme et du cérium en milieu  $\text{NaCl-CaCl}_2$  équimolaire fondu (Figure 17, Figure 18). Encore une fois, le sel utilisé dans cette étude étant différent de

celui que nous avons retenu (LiCl-CaCl<sub>2</sub> 30-70% molaires), les diagrammes devraient différer sensiblement. Néanmoins, les études effectuées par Y. Castrillejo *et al.* [CAS03] sur l'élaboration de diagrammes potentiel- $pO^2$  du cérium pour deux types de sel mettent en évidence un simple "décalage" des domaines de stabilité. Ces diagrammes permettent donc d'évaluer les différentes espèces susceptibles de précipiter suivant les valeurs de  $pO^2$ , et suivant la présence d'espèces réductrices ou oxydantes capables de changer le degré d'oxydation du lanthanide en solution.

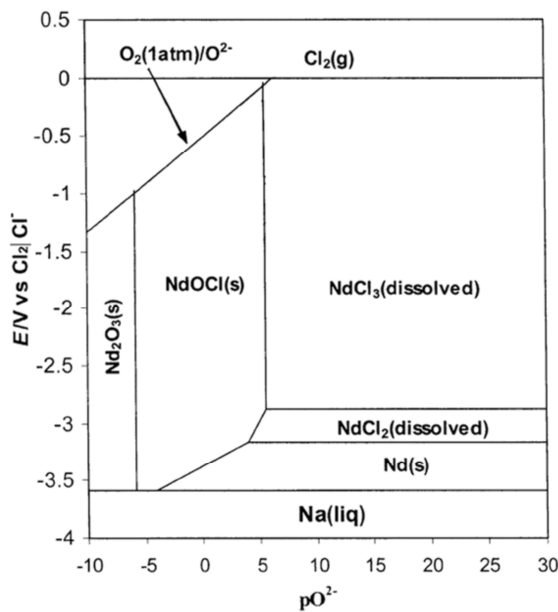


Figure 17 : Diagramme Potentiel- $pO^2$  du néodyme dans NaCl-CaCl<sub>2</sub> équimolaire - 550°C - [Nd(III)] = [Nd(II)] = 1 mol/kg [CAS03].

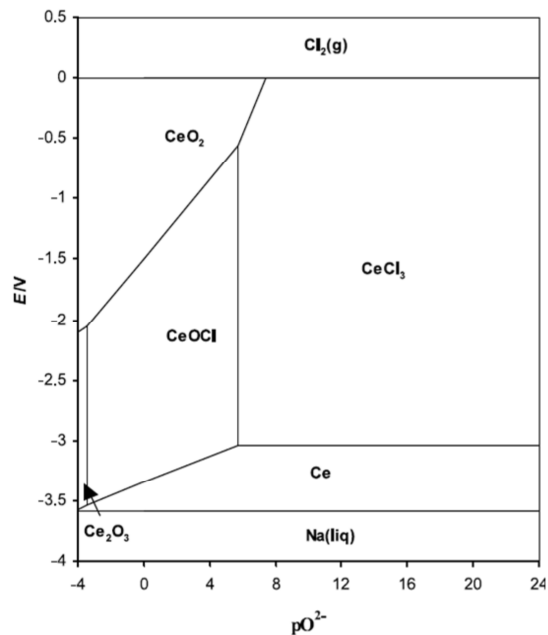


Figure 18 : Diagramme Potentiel- $pO^2$  du cérium dans NaCl-CaCl<sub>2</sub> équimolaire - 550°C - [Ce(III)] = [Ce(IV)] = 1 mol/kg [CAS02].

L'augmentation de la concentration en ions O<sup>2-</sup> (décalage vers la gauche dans le diagramme) dans un sel fondu contenant des ions Ln<sup>3+</sup> (Ln=Ce et Nd) est à l'origine de la formation d'oxychlorure LnOCl, voire de la formation de sesquioxides Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les très basses valeurs de  $pO^2$ . Le diagramme du cérium met également en évidence la possibilité d'une oxydation de cet élément, provoquant sa précipitation sous la forme de CeO<sub>2</sub>. La construction de ces diagrammes potentiel- $pO^2$  reste en partie théorique. En effet, des  $pO^2$  de -4 ou de 24 ne sont pas accessibles expérimentalement.

## B - Précipitation

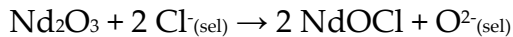
Comme pour l'uranium et le plutonium, la précipitation des lanthanides en milieu chlorure fondu est généralement provoquée par ajout d'oxyde ou de carbonate alcalin ou alcalino-terreux ou par bullage du dioxygène dans le sel fondu.

Tableau 4 : Résultats de précipitation en milieu chlorure fondu reportés dans la littérature.

Elément dans le sel fondu	Type de sel	Température	Méthode de précipitation	Précipité	Référence
Ce(III)	LiCl-KCl eutectique	450°C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CeOCl	[CAS02]
Ce(III)	CaCl <sub>2</sub> -NaCl équiolaire	550°C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CeOCl	[CAS02]
Ce(III)	LiCl-KCl eutectique	450°C - 550°C -650°C - 750°C	O <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	[EUN07]
Pr(III)	LiCl-KCl eutectique	450°C - 550°C -650°C	O <sub>2</sub>	PrOCl	[EUN07]
Pr(III)	LiCl-KCl eutectique	750°C	O <sub>2</sub>	PrOCl + PrO <sub>2</sub>	[EUN07]
Nd(III)	LiCl-KCl eutectique	450°C	O <sub>2</sub>	NdOCl	[CHO06]
Gd(III)	LiCl-KCl eutectique	450°C	O <sub>2</sub>	GdOCl	[CHO06]
La(III)	LiCl-KCl eutectique	450°C	O <sub>2</sub>	LaOCl	[CHO06]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCl-KCl eutectique	450°C		LaOCl	[HAY05]
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCl-KCl eutectique	450°C		NdOCl + Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[HAY05]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCl-KCl eutectique	450°C		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[HAY05]
La(III)	LiCl-KCl eutectique	550°C	Li <sub>2</sub> O	LaOCl	[KAT95]
Gd(III)	LiCl-KCl eutectique	550°C	Li <sub>2</sub> O	GdOCl + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[KAT95]
Y(III)	LiCl-KCl eutectique	550°C	Li <sub>2</sub> O	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[KAT95]

Différents résultats sur la précipitation de lanthanides en milieu chlorure fondu par diverses méthodes sont reportés dans le Tableau 4. La majorité de ces études a été effectuée pour de la décontamination en produits de fission d'un sel LiCl-KCl dans le cadre d'un procédé pyrochimique. Ces données permettent d'apporter de nombreuses informations sur le comportement des lanthanides dans les sels fondus : le cérium(III) précipite, soit sous la forme d'oxyde CeO<sub>2</sub> si la source d'ion O<sup>2-</sup> est oxydante (oxygène gazeux), soit sous la forme d'oxychlorure CeOCl si elle ne l'est pas. L'étude sur le praséodyme(III) indique que l'augmentation de la température favorise son oxydation. Le néodyme précipite sous la forme d'oxychlorure NdOCl. Les études effectuées par Y. Katayama *et al.* [KAT95] et par H. Hayashi *et al.* [HAY05] mettent en évidence la dépendance entre la nature du précipité formé et le rayon ionique de l'élément : les terres rares en milieu chlorure fondu précipitent sous la forme d'oxychlorure LnOCl pour les éléments à rayon ionique élevé et sous la forme de sesquioxyde Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les rayons ioniques faibles, la transition étant située au niveau du gadolinium (Figure 19). Des études sur Tm(III) [CAS09] et Lu(III) [BER08] montrent néanmoins qu'au cours de la précipitation, ces éléments forment tout d'abord l'oxychlorure avant d'être convertis en oxyde. Les

sesquioxydes à rayon ionique élevé sont instables en milieu chlorure fondu et agissent donc comme des oxobases.



Les rayons ioniques des actinides de l'uranium au curium sont également indiqués en Figure 19. Ainsi, en se limitant à un raisonnement sur la comparaison de la taille des cations, une précipitation des actinides (III) qui ne serait pas accompagnée d'une oxydation se ferait préférentiellement sous forme oxychlorure  $\text{AnOCl}$  plutôt que sous forme sesquioxyde  $\text{An}_2\text{O}_3$ . Cependant, si un bon nombre des lanthanides se limite au degré d'oxydation (III), les actinides ont la capacité de s'oxyder à différents degrés d'oxydations en raison de l'activité de leurs orbitales 5f. Cette propriété rend notable la différence de comportement chimique des deux familles d'éléments.

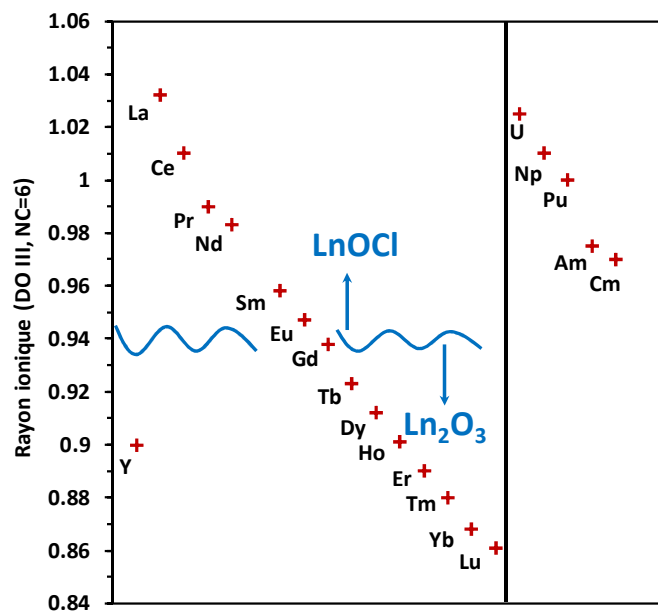


Figure 19 : Variation du rayon ionique ( $r$ ) des terres rares et des actinides au degré d'oxydation III pour un nombre de coordination de 6 [SHA76].  $\text{LnOCl}$  et  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  indiquent une tendance des espèces formées lors de la précipitation des cations  $\text{Ln(III)}$  en milieu chlorure fondu.

### C - Coprécipitation

Des études sur la coprécipitation des huit terres rares différentes (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ce, Pr) au degré d'oxydation III par apport d'oxygène en milieu  $\text{LiCl-KCl}$  fondu ont été effectuées par Y.Z. Cho *et al.* [CHO09a,b] dans le cadre de la décontamination du sel en produits de fission suite au procédé d'électroraffinage. Parmi ces éléments, seuls le cérium et le praséodyme peuvent exister au degré d'oxydation IV. Les analyses DRX du précipité obtenu mettent en évidence deux composés (Tableau 5) : l'oxychlorure  $\text{LnOCl}$  et l'oxyde de structure type fluorine

$\text{LnO}_2$ . Des analyses de spectrométrie à dispersion en énergie (EDS) mettent en évidence la formation de deux solutions solides : les lanthanides au degré d'oxydation III ont précipité sous la forme d'une solution solide d'oxychlorure, tandis que les éléments qui se sont oxydés au degré IV et l'yttrium (au degré III) forment un oxyde mixte. La mise en évidence de solutions solides reste néanmoins limitée à ces analyses EDS.

Tableau 5 : Résultats sur la coprécipitation de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ce et Pr en milieu LiCl-KCl eutectique fondu [CHO09a].

Identification (DRX)	Morphologie (MEB)	Composition (EDS)
$\text{LnOCl}$	plaquette	Solution solide La, Nd, Sm, Eu, Gd, Pr
Oxyde type fluorine	cube	Solution solide Ce(IV) Pr(IV) Y(III)

Tous les oxychlorures de la série des lanthanides (exceptés les éléments Er à Lu) sont isostructuraux [HOL02], cristallisant dans une maille quadratique  $P4/nmm$  (Figure 20). Hölsa montre que deux lanthanides peuvent former une solution solide en prenant l'exemple de  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{OCl}$  [HOL95] dont l'évolution du paramètre de maille suit une loi de Végard. En effet, la substitution d'un lanthanide par un autre ne crée pas, dans ces conditions, de déformation structurale importante, mise à part une dilatation ou une contraction de la maille.

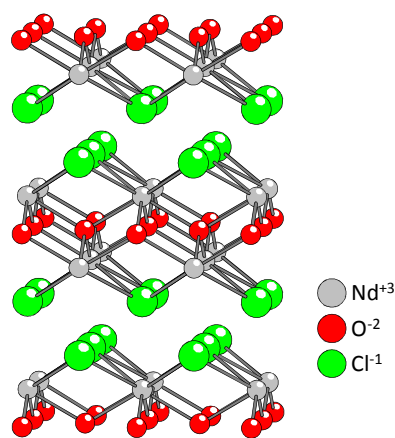


Figure 20 : Représentation de la structure des oxychlorures de lanthanide  $\text{LnOCl}$ .



*La précipitation du néodyme en milieu chlorure fondu aboutit, dans les exemples cités, à la formation de NdOCl. Le cérium forme soit du CeO<sub>2</sub>, soit du CeOCl suivant l'utilisation d'un réactif oxydant ou non oxydant. Les données présentées sur l'uranium et le plutonium mettant en évidence l'importance des conditions redox de la méthode de précipitation, l'étude du cérium permettra d'avoir une première appréhension sur le caractère oxydant du bullage à l'argon humide dans le chlorure fondu.*

*De manière plus générale, la précipitation de lanthanide (III) en milieu chlorure fondu semble se limiter à la formation de Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les « petits » cations, LnOCl pour les « gros » cations et LnO<sub>2</sub> pour une précipitation s'accompagnant d'une oxydation.*



## CHAPITRE 2

ETUDE DE LA METHODE DE  
PRECIPITATION SUR DES  
SYSTEMES NON RADIOACTIFS



# Chapitre 2 : Etude de la méthode de précipitation sur des systèmes non radioactifs

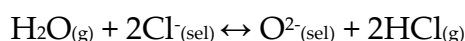
Afin de caractériser au mieux la méthode de conversion à l'argon humide en milieu sel fondu, les études sont, dans un premier temps, développées sur des systèmes inactifs, permettant de plus grandes facilités expérimentales et un nombre d'expériences plus importants. La détermination de la constante de réaction de l'eau dans le sel sera réalisée en utilisant un sel ne contenant ni lanthanide, ni actinide. Puis l'étude sera menée sur la précipitation du cérium(III) et du néodyme(III), séparément et en mélange, afin d'avoir une première évaluation de la précipitation en termes de rendement, de nature des composés formés et des mécanismes de précipitation.

## I - Caractérisation du bullage d'argon humide dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub>

La réaction de dissociation de l'eau dans le sel fondu est au cœur de la méthode de conversion étudiée dans cette thèse. En effet, elle permet l'apport des ions oxyde nécessaires à la précipitation. Les études sont donc initialement menées sur la réaction de l'eau dans le sel seul.

### 1 - Détermination de la constante de réaction de l'eau dans le sel fondu

La constante de réaction qui sera déterminée dans ce paragraphe correspond à la réaction suivante :



Les ions chlorures constituant le solvant, leur activité est considérée comme constante et égale à 1. Ainsi,

$$K_{H_2O} = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2O}} \times [O^{2-}]$$

K en atm.mol.kg<sup>-1</sup>

P en atm

[O<sup>2-</sup>] en mol.kg<sup>-1</sup>

$$pK_{H_2O} = -\log(K_{H_2O})$$

Non seulement la détermination de cette constante permet une approche fondamentale en terme de caractérisation de notre méthode de précipitation, mais d'une manière plus générale, c'est au travers de cette constante que le pouvoir oxoacide d'un sel fondu est généralement évalué. Ce pouvoir oxoacide correspond à la capacité d'un sel fondu à solubiliser les ions oxyde. Plus un sel possède un pK<sub>H<sub>2</sub>O</sub> faible, plus la réaction sera déplacée vers la droite et plus le sel sera oxoacide. Le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C n'étant pas décrit dans la littérature, cette constante doit être déterminée.

L'équation du pK<sub>H<sub>2</sub>O</sub> peut s'écrire de la manière suivante

$$pK_{H_2O} = -\log\left(\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2O}}\right) + pO^{2-}$$

$$pO^{2-} = \log\left(\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2O}}\right) + pK_{H_2O}$$

Ainsi, grâce à l'utilisation d'une électrode spécifique aux ions oxyde [CAS03], la mesure du pO<sup>2-</sup> du sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C soumis à différents rapports de pressions P<sup>2</sup><sub>HCl</sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> permet de calculer pK<sub>H<sub>2</sub>O</sub>.

L'électrode de référence est constituée d'une gaine en mullite contenant un sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) avec 0,75 mol/kg d'AgCl dans lequel plonge un fil d'argent (Figure 21). L'électrode de mesure est constituée d'une gaine en zircone yttrée (matériaux conducteur des ions O<sup>2-</sup>) contenant un sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) avec 0,75 mol/kg d'AgCl et 0,1mol/kg de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dans lequel plonge également un fil d'argent. Ces électrodes sont étalonnées dans 35g de sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C par ajout de carbonates dans une gamme de pO<sup>2-</sup> compris entre 1 et 2.

L'obtention d'argon contenant des pressions partielles en HCl et en H<sub>2</sub>O contrôlées se fait par barbotage d'argon dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue et thermostatée à 25°C. La dilution progressive de cet acide aboutit à différentes pressions partielles données dans la littérature [ZEI28].

Les mesures permettent d'obtenir la droite présentée en Figure 22. Les différents points expérimentaux présentent un bon alignement. Cependant, la pente

de 0,7 présente un écart notable par rapport à la pente théorique de 1. Cet écart peut être causé par plusieurs facteurs tels que la calibration ou l'intervention d'ions secondaires.

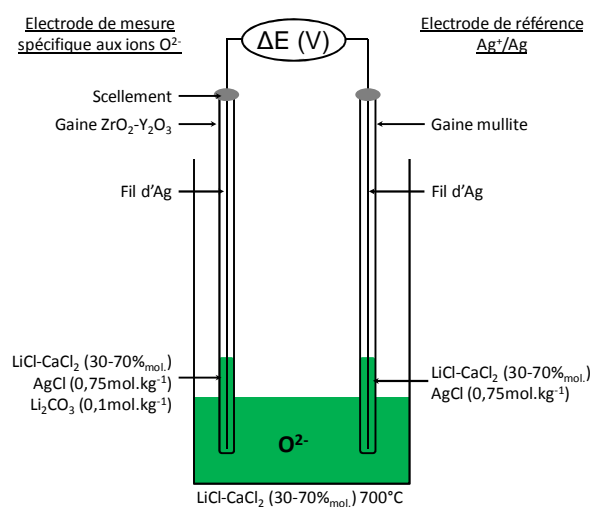


Figure 21 : Principe de mesure du  $pO_2$  en milieu sel fondu [CAS03].

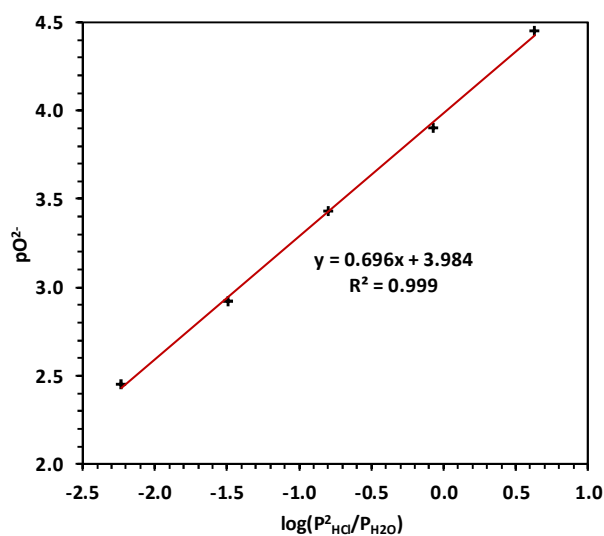


Figure 22 : Variation du  $pO_2$  du sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C soumis à différentes pressions partielles en HCl et H<sub>2</sub>O.

La valeur du  $pK_{H_2O}$  obtenue expérimentalement est de 4,0. Cette valeur est caractéristique d'un sel oxoacide (Tableau 6), ce qui est peu surprenant étant donné que chacun des deux chlorures constituant le sel est oxoacide. Un sel oxoacide n'est pas favorable à la précipitation des lanthanides ou des actinides, en raison de sa capacité à solubiliser les oxydes. Il est rappelé que le choix d'un sel oxoacide vient de l'optimisation de l'étape en amont de la précipitation dans le procédé pyrochimique. Néanmoins, plus un sel est oxoacide, plus la réaction de l'eau dans le sel est favorisée, ce qui va en faveur de la précipitation à l'argon humide et compense en partie le premier effet.

Tableau 6 : Valeurs de la constante  $K_{H_2O}$  (atm.mol.kg<sup>-1</sup>) à 1000K dans différents chlorures alcalin et alcalino-terreux [COM82].

Mélange chlorure	Fraction molaire (en %)	$pK_{H_2O}$ (avec $K_{H_2O}$ en atm.mol.kg <sup>-1</sup> )
NaCl-KCl	50-50	14
LiCl-KCl	45-55	6,5
CaCl <sub>2</sub> -NaCl-KCl	10-45-45	5,2
MgCl <sub>2</sub> -KCl	50-50	2,4

Pour mieux évaluer la méthode de précipitation à l'argon humide, cette valeur peut être réutilisée pour le calcul du taux de dissociation  $\alpha$  de l'eau dans le sel en fonction de la concentration en ions oxyde.

$$\alpha = \frac{\frac{-K_{H_2O}}{4[O^{2-}]} + \sqrt{\frac{K_{H_2O}^2}{16[O^{2-}]^2} + \frac{K_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^{sat}}{[O^{2-}]}}}{2P_{H_2O}^{sat}}$$

$P_{H_2O}^{sat}$  (en atm) est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de l'eau de bullage (température ambiante).

Les résultats de ce calcul sont présentés en Figure 23 et suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique. Ils mettent en évidence une réaction totale de l'eau dans le sel fondu pour un  $pO^2$  supérieur à 5, typiquement atteint lorsque le sel contient des lanthanides ou des actinides en solution qui sont consommateurs de ces ions oxyde. Inversement, pour un sel avec un  $pO^2$  inférieure à 2, la réaction de l'eau dans le sel devient très limitée.

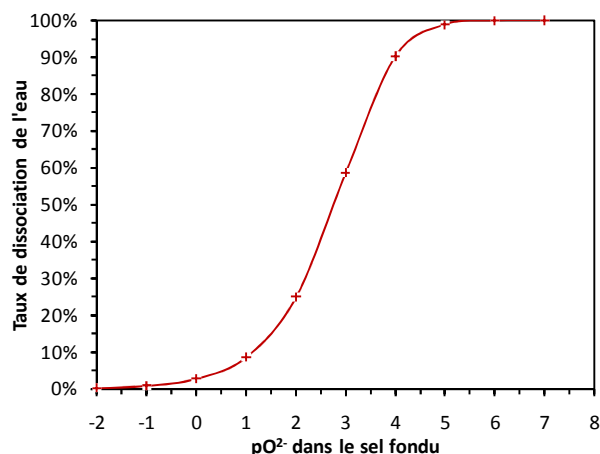


Figure 23 : Taux de dissociation de l'eau en fonction du  $pO^2$  calculé à partir du  $K_{H_2O}$  dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C lors du barbotage d'argon saturé en eau à 25°C.

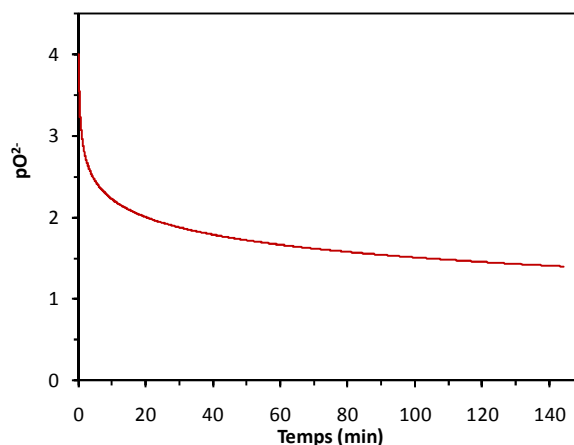


Figure 24 : Calcul de l'évolution du  $pO^2$  à partir du  $K_{H_2O}$  dans 30g de sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C lors du barbotage à 2NL/heure d'argon saturé en eau à 25°C.

Tableau 7 : durée nécessaire calculée du bullage à 2NL/heure d'argon humide saturé en eau à 25°C dans 30g de LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C pour atteindre différentes valeurs de  $pO^2$ .

$pO^2$ cible	Durée nécessaire du barbotage d'argon humide
4	4 sec
3,5	15 sec
3	1 min
2,5	4 min
2	20 min
1,5	2 heures
1	9 heures
0,5	50 heures
0	280 heures



Les taux de réaction théoriques permettent de calculer l'évolution du  $pO^{2-}$  du sel seul dans le temps par barbotage d'argon humide saturé à 25°C avec un débit de 2NL/heure (conditions expérimentales de précipitation utilisées par la suite) (Figure 24). Ce calcul est réalisé par sommation d'intervalles de  $pO^{2-}$  suffisamment faibles pour pouvoir considérer  $\alpha$  constant sur ces périodes, et suppose que l'équilibre est constamment atteint. L'évolution obtenue est caractéristique d'une fin de précipitation, lorsque le sel ne contient plus de lanthanide ou d'actinides. Ce calcul met en évidence une chute de  $pO^{2-}$  sous la valeur de 2 en quelques minutes seulement, puis une évolution lente autour de la valeur de 1,5 après 2 heures de bullage d'argon humide. Enfin, ce calcul témoigne de la difficulté d'accéder à des valeurs de  $pO^{2-}$  inférieures à 1 par bullage d'argon humide (Tableau 7). Au vu des diagrammes E- $pO^{2-}$  reportés dans le chapitre 1, ces  $pO^{2-}$  obtenus par bullage d'argon humide semblent tout à fait suffisants pour atteindre les zones d'insolubilité des lanthanides et des actinides en sel fondu. Néanmoins, le sel de notre étude étant un peu plus oxoacide ( $pK_{H_2O}$  plus faible) cette information devra être vérifiée.

## 2 - Bullage d'argon humide dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> seul

Le paragraphe précédent présente différentes caractéristiques de la réaction de l'eau dans LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C, calculé à partir de la constante de réaction  $K_{H_2O}$  obtenue expérimentalement. Afin de vérifier certaines des propriétés suggérées par le calcul (baisse rapide de la réaction de l'eau dans le sel fondu seul, évolution lente du  $pO^{2-}$  autour de la valeur de 1,5), le bullage d'argon humide est effectué dans 30g de sel.

Le suivi de la réaction peut se faire par le contrôle de la quantité d'acide chlorhydrique dégagée. La mesure de conductivité d'une solution de soude placée en sortie de réacteur permet ainsi de suivre la réaction de l'eau se déroulant au sein du sel fondu. Le débit d'argon et la pression de vapeur saturante étant connus, le dégagement maximal d' $HCl_{(g)}$  d'une réaction totale de l'eau dans le sel fondu peut être calculé (Tableau 8). Ce calcul est effectué pour un débit d'argon de 2NL/heure saturé en eau à 25°C. La saturation effective de l'argon en eau sera vérifiée par la suite.

Réaction de l'eau dans le sel fondu :  $H_2O_{(g)} + 2 Cl^-_{(sel)} \rightarrow 2 HCl_{(g)} + O^{2-}_{(sel)}$

Neutralisation de HCl par la soude :  $HCl + OH^- + Na^+ \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

Tableau 8 : Conditions expérimentales appliquées lors du suivi de réaction de l'eau dans le sel par conductimétrie de la solution de soude placée en sortie du réacteur.

Données d'entrée		Données calculées	
Débit d'argon	2 NL/heure	Pression de vapeur saturante de l'eau	3169 Pa
Température de l'eau de bullage	25 °C	Débit molaire eau	0,00256 mol/heure
Volume de la solution de soude	500 mL	Débit molaire HCl max	0,00512 mol/heure
Concentration initiale en NaOH	0,1M	$\Delta\sigma_{\max}$	-1,25 mS.cm <sup>-1</sup> .heure <sup>-1</sup>

Le rapport des pentes entre l'évolution expérimentale de la conductivité et l'évolution maximale théorique permet d'obtenir le taux de réaction de l'eau dans le sel fondu (Figure 25). Ce suivi confirme une baisse de la réactivité de l'eau dans le temps, ne représentant plus que quelques pourcents après 10 heures de bullage.

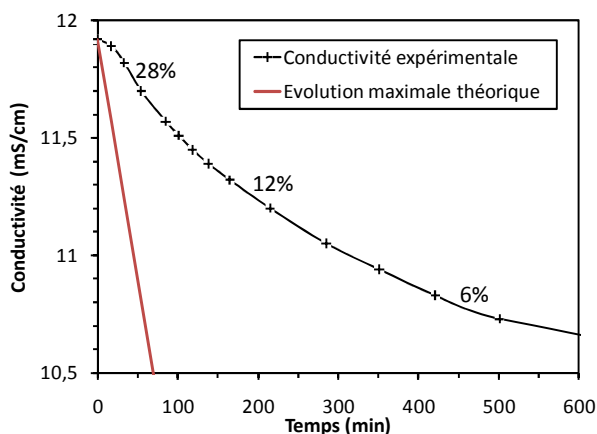
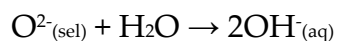


Figure 25 : Evolution de la conductivité de la solution de soude en aval du réacteur lors de la réaction d'argon humide dans 30 g de sel fondu. Les pourcentages indiqués correspondent aux taux de réaction de l'eau déduits de la pente expérimentale.

Au-delà de ce suivi, le bullage d'argon humide est maintenu 24 heures. Une fois le sel ramené à température ambiante, le bloc de chlorures chargé en ion O<sup>2-</sup> est dissous dans l'eau, donnant une solution basique :



Ainsi, le dosage de la solution par de l'acide chlorhydrique titré permet de remonter au pO<sup>2-</sup> du sel avant dissolution. La valeur obtenue expérimentalement est de 1,0 ce qui est légèrement supérieure à la valeur de 0,7 théorique calculé à partir du K<sub>H2O</sub>. Cet écart met en avant une stabilisation légèrement plus rapide du pO<sup>2-</sup> expérimentalement. Ces deux valeurs restent néanmoins très proches, montrant une

bonne cohérence entre la réaction de l'eau dans le sel fondu et les prévisions faites à partir de la constante de réaction.

Une fois cette étude réalisée sur le sel seul, permettant de caractériser le comportement du sel et de l'eau en fin de précipitation, nous allons entreprendre l'étude de l'effet du bullage d'argon humide sur la précipitation du cérium (III) et du néodyme (III).

*La constante de réaction de l'eau dans le sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C est de 10<sup>-4,0</sup> atm.mol.kg<sup>-1</sup>. Cette valeur permet de prédire une réaction totale de l'argon humide dans le sel pour des pO<sup>2-</sup> supérieurs à 5, valeurs accessibles lorsque le sel contient des lanthanides ou des actinides en solution. Inversement, la réaction devient très limitée lorsque le pO<sup>2-</sup> est inférieure à 2, valeur qui serait atteinte en quelques minutes après la fin de précipitation. Un excès de bullage d'argon humide de 2 heures permet une stabilisation du pO<sup>2-</sup> à 1,5 environ.*

## II - Caractérisation des précipités et coprecipités de cérium et de néodyme

La méthode de conversion à l'argon humide est étudiée sur la précipitation et la coprecipitation du cérium (III) et du néodyme (III) en sel fondu. Ce paragraphe est dédié à la caractérisation de l'état final de précipitation, à travers la détermination du rendement et l'identification des solides formés à l'issue de cette méthode de conversion. La coprecipitation sera étudiée pour des compositions  $X_{Nd} = n_{Nd}/(n_{Ce}+n_{Nd}) = 0,25 - 0,50$  et  $0,75$ .

### 1 - Description du montage

Dans le montage utilisé, un creuset en alumine contenant les réactifs est placé dans un réacteur en quartz étanche, relié au dispositif de circulation de gaz (Figure 26). Ce réacteur est introduit dans un four tubulaire. Le débit d'argon est régulé par un débitmètre à flotteur. L'argon humide est obtenu par bullage du gaz dans l'eau à l'aide d'un bulleur en Téflon. Un tube de barbotage en alumine assure l'arrivée du mélange gazeux dans le sel fondu. Afin de neutraliser les vapeurs d'acide chlorhydrique dégagées par la réaction de l'eau dans le mélange  $LiCl-CaCl_2$ , une solution de soude est positionnée en sortie du réacteur.

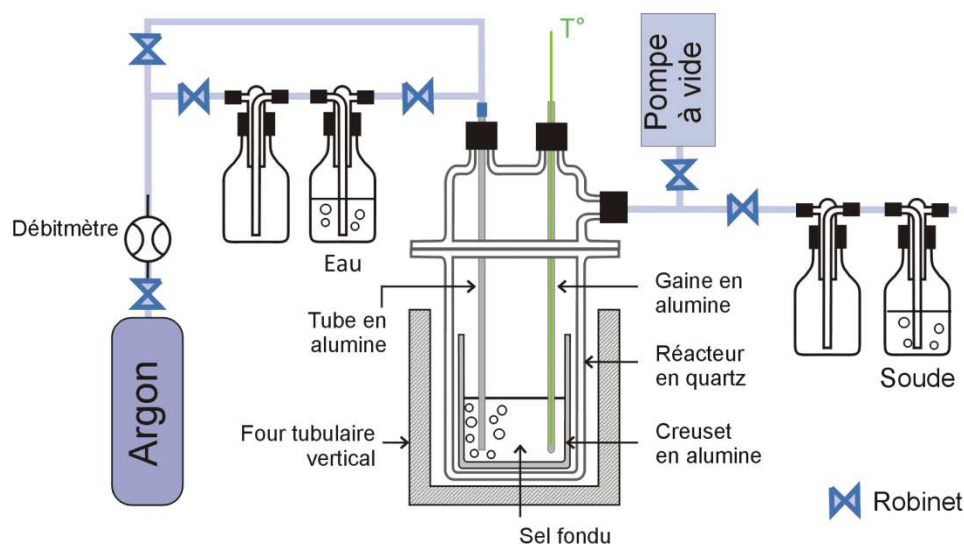


Figure 26 : Montage pour la précipitation de Nd et Ce en milieu  $LiCl-CaCl_2$  fondu.

Les réactifs utilisés étant sous forme hydratée ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  ;  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ ), un système de vide est intégré au montage pour faciliter la déshydratation préalable. Un ballon rempli d'argon est intégré au montage afin de faciliter le retour du système à pression atmosphérique.

Le milieu étudié est le mélange LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) dans lequel le taux de lanthanide (cérium (III) + néodyme (III)) est de 10% massiques. Les différents chlorures (LiCl, CaCl<sub>2</sub>, NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) sont pesés et mélangés dans un mortier puis introduits dans le creuset en alumine. Le mélange est déshydraté sous vide au cours de la montée en température du four (montée sous vide à 200°C à 2°C/min et pallier sous vide de 5 heures). Ce protocole de déshydratation ne permet pas d'éviter totalement la réaction d'une partie de l'eau de constitution des sels avec les chlorures de lanthanide pour former des oxychlorures LnOCl. Néanmoins, une étude comparative, avec des réactifs anhydres achetés sous ampoule et manipulés en boîte à gants inerte, a montré que ce phénomène n'avait pas de conséquence sur la nature du précipité final.

La température de fusion du milieu chlorure utilisé est d'environ 680°C d'après le diagramme binaire du mélange de LiCl-CaCl<sub>2</sub> (Figure 27) déterminé par K.H. Mahendra *et al.* [MAH01]. La température du milieu fondu est fixée à 700°C.

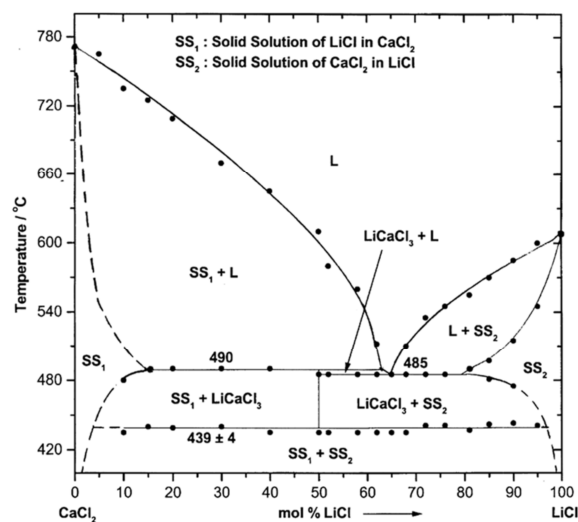


Figure 27 : Diagramme binaire LiCl-CaCl<sub>2</sub> [MAH01].

La précipitation est provoquée par bullage d'argon humide dans le sel fondu pendant 8 heures. L'argon est saturé en eau à température ambiante et possède un débit de 2NL/heure. A l'issue de la précipitation et après retour du sel à température ambiante, le précipité est isolé par dissolution du sel dans l'eau. En effet, les chlorures (réactifs et solvants) sont solubles dans l'eau alors que les précipités formés ne le sont pas.

## 2 - Rendements

La mesure du rendement de la précipitation se fait par prélèvement à chaud d'échantillons de sel en fin de réaction à l'aide d'un tube en quartz muni d'une seringue. L'échantillon est ensuite dissous dans l'eau puis filtré. Le dosage par ICP-AES du néodyme et du cérium dans la solution correspond à la quantité de réactif résiduel non réagi.

La gamme étalon est préparée avec des solutions standard de néodyme et de cérium de 1g/L (Alfa Aesar). Elle est composée de 4 solutions de 0,8 à 0,1 ppm en lanthanides, ce qui correspond à des taux de précipitation allant de 99,2 à 99,9% respectivement. La présence de LiCl-CaCl<sub>2</sub> en solution peut avoir un effet de matrice sur le dosage du cérium et du néodyme. La gamme étalon est donc préparée avec une concentration identique en sel pour prendre en compte ces effets de matrice.

Les résultats des dosages par ICP (Tableau 9) mettent en évidence le caractère quantitatif de la réaction de précipitation avec des taux de précipitation qui sont, pour toutes les compositions étudiées, supérieurs à 99,8%. Ainsi, le bullage d'argon humide est particulièrement efficace pour la conversion des lanthanides en bain salin, ce qui est encourageant dans l'optique de la transposition sur les actinides.

*Tableau 9 : Rendements des différentes précipitations obtenus par dosage ICP en fonction de la composition initiale en cérium et en néodyme.*

xNd	Taux de Ce précipité (en %)	Taux de Nd précipité (en %)
0	99,9(1)	
0,25	99,8(1)	99,9(1)
0,50	99,9(1)	99,9(1)
0,75	99,9(1)	99,95(5)
1		99,9(1)

En accord avec ce que nous avons décrit lors du bullage d'argon humide dans le sel seul, la fin de la précipitation s'accompagne d'une augmentation de la concentration en ions O<sup>2-</sup>. L'eau de dissolution du mélange LiCl-CaCl<sub>2</sub> devient alors basique. Lors du traitement du précipité, cette observation est donc un moyen simple de déterminer si la réaction de précipitation a bien été complète.

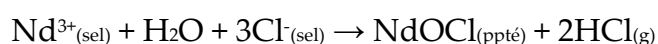
### 3 - Identification des précipités de cérium et de néodyme

La conversion des lanthanides par bullage d'argon humide est donc quantitative. Cette partie se consacre donc maintenant à identifier sous quelle forme ces lanthanides ont été convertis.

#### A - Inventaire et description des composés majoritaires

Une fois la précipitation terminée, le sel est ramené à température ambiante et dissous dans l'eau pour en extraire le précipité par filtration. La poudre obtenue est ensuite analysée.

La précipitation du néodyme (III) seul conduit à la formation d'oxychlorure de néodyme NdOCl comme unique composé (Figure 28).



Le diagramme X du précipité de cérium seul montre la présence d'un mélange d'oxychlorure majoritaire CeOCl s'accompagnant d'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> (Figure 29). La présence d'oxyde, dans lequel le cérium est passé au degré IV, met en avant le caractère partiellement oxydant de la méthode de conversion. En effet, la présence des deux composés diffère avec les résultats de précipitations de la littérature reportés dans le premier chapitre. La conversion du cérium (III) en sel fondu ne donne généralement soit que l'oxychlorure CeOCl (méthode moins oxydante) [CAS02], soit que l'oxyde CeO<sub>2</sub> (méthode plus oxydante) [CHO06].

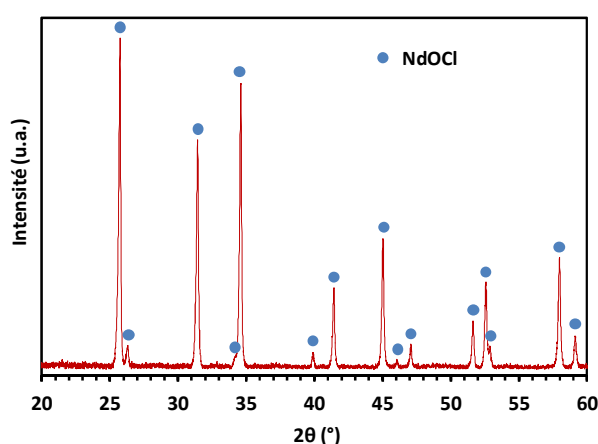
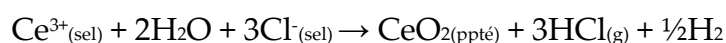
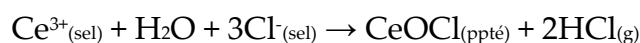


Figure 28 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide du Nd(III) seul présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>).

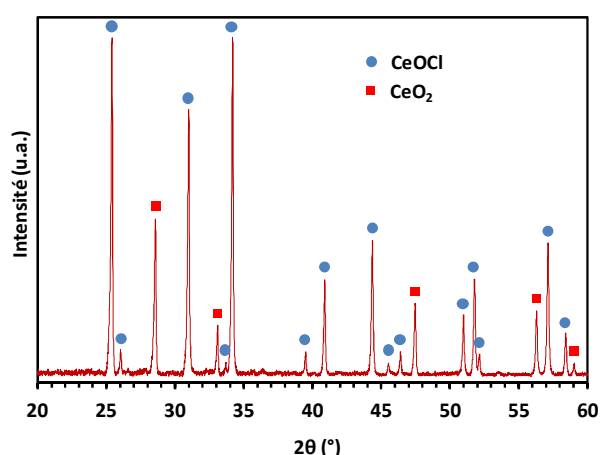


Figure 29 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide du Ce(III) seul présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>).

En ce qui concerne les résultats de coprécipitation, l'oxychlorure  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  est présent en quantité majoritaire pour toutes les compositions (Figure 30), accompagné d'oxyde  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  pour les mélanges  $X_{Nd} < 0,75$ . Au fur et à mesure que le précipité s'enrichit en cérium, les pics de diffraction de l'oxychlorure  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  se décalent progressivement vers les bas  $\theta$ , ce qui témoigne d'une dilatation de la maille provoquée par un rayon ionique du cérium(III) supérieur à celui du néodyme(III). Ceci est caractéristique de la formation d'une solution solide. Un élargissement des pics de diffraction, comparativement au oxychlorure simple, est discernable et pourrait provenir d'une légère distribution de la valeur de  $y$  dans  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  autour d'une valeur moyenne. Inversement, le décalage des pics de diffraction de l'oxyde  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  vers les hauts  $\theta$  quand  $X_{Nd}$  diminue met en évidence la contraction de la maille avec un rayon ionique du cérium(IV) inférieur à celui du néodyme(III). Il y a donc introduction de néodyme(III) dans l'oxyde contrairement à la précipitation à l'oxygène reportée dans la littérature [CHO09a,b]. Néanmoins, l'affinement des paramètres de maille à l'aide du logiciel Jana 2006 [PET00] indique que la composition de ces oxydes mixtes est plus riche en cérium que la composition initiale du sel (Tableau 10). La précipitation du rapport  $X_{Nd}=0,6$  a été effectuée en plus des compositions annoncées afin d'affiner l'étude de l'oxyde.

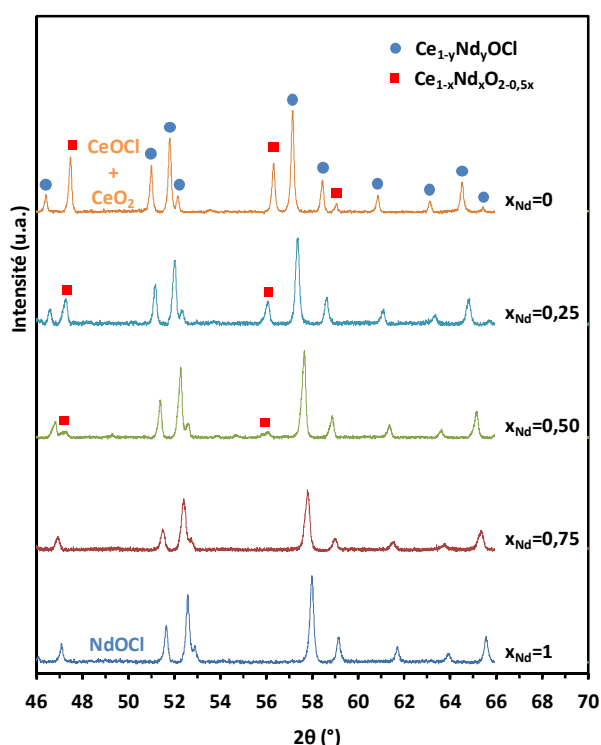


Figure 30 : Diagrammes X des précipités obtenus suivant la proportion  $X_{Nd} = Nd/(Ce+Nd)$  initiale.

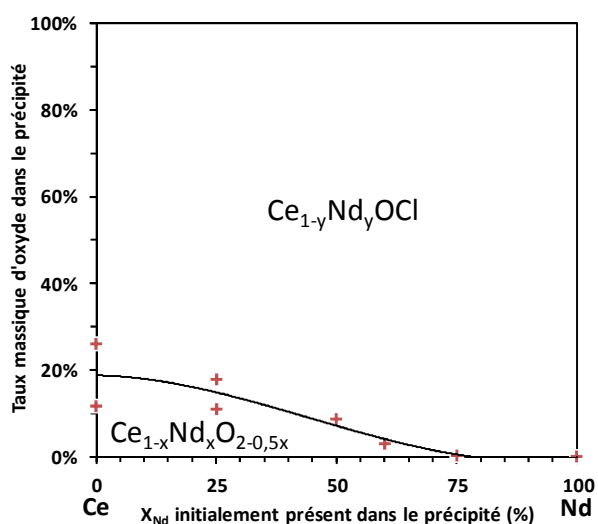


Figure 31 : Représentation de la répartition des espèces présentes dans le précipité en fonction de  $X_{Nd}$  présents dans le sel initialement.



Tableau 10 : Affinement du paramètre de maille de l'oxyde  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  présent dans les différents précipités.

$X_{Nd}$ initiale dans le sel fondu	Affinement du paramètre de maille de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$	Valeur de x dans $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$ déduite de [CHA05] et [HOR11]
0	5,4106(4)	0
0,25	5,4364(2)	0,15-0,12
0,50	5,4457(6)	0,20-0,17
0,60	5,4595(6)	0,29-0,25

La proportion de l'oxyde  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  peut être déterminée par lavage du précipité à l'acide chlorhydrique 0,1M. En effet, l'oxychlorure  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  est soluble dans l'acide dilué tandis que la phase oxyde  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  ne l'est pas. Le taux d'oxyde peut varier sensiblement pour 2 précipitations se déroulant *a priori* dans les mêmes conditions (Figure 31). Néanmoins, ce dosage permet déterminer une répartition des espèces contenues dans le précipité en fonction de la composition en cérium et en néodyme introduite initialement dans le sel fondu. Cette répartition témoigne de la présence majoritaire de l'oxychlorure par rapport à l'oxyde quelle que soit la composition en néodyme et en cérium (Figure 31). Une calcination sera donc nécessaire pour atteindre l'oxyde attendu.

Les images MEB montrent la différence de morphologie entre oxydes et oxychlorures (Figure 32, Figure 33 et Figure 34). Les oxychlorures cristallisent sous forme de plaquettes pouvant atteindre quelques dizaines de micromètres tandis que les oxydes forment des cubes ou parallélépipèdes de l'ordre du micromètre.

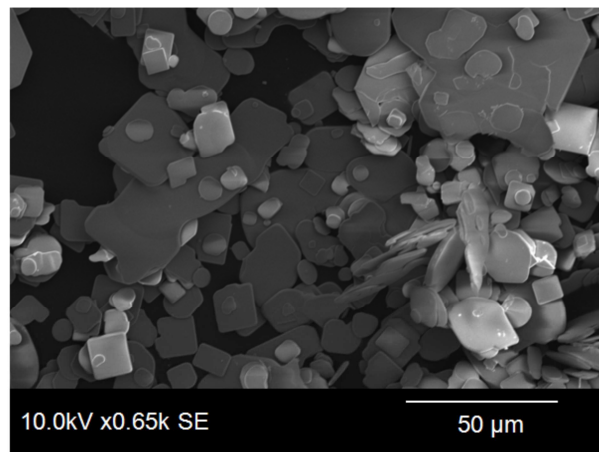


Figure 32 : Image MEB du précipité de néodyme.

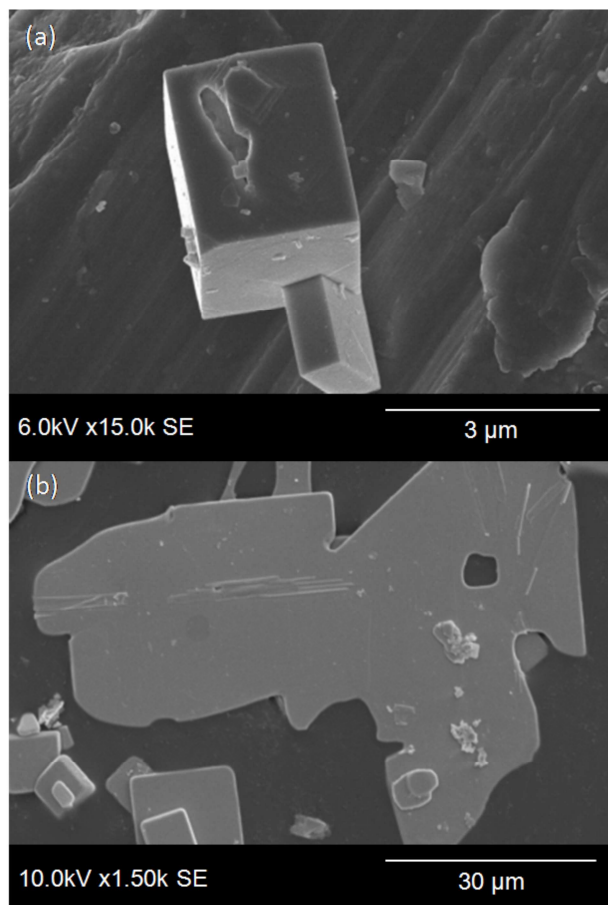


Figure 33 : Image MEB du précipité de  $X_{Nd}=0,5$   
(a) oxyde, (b) oxychlorure.

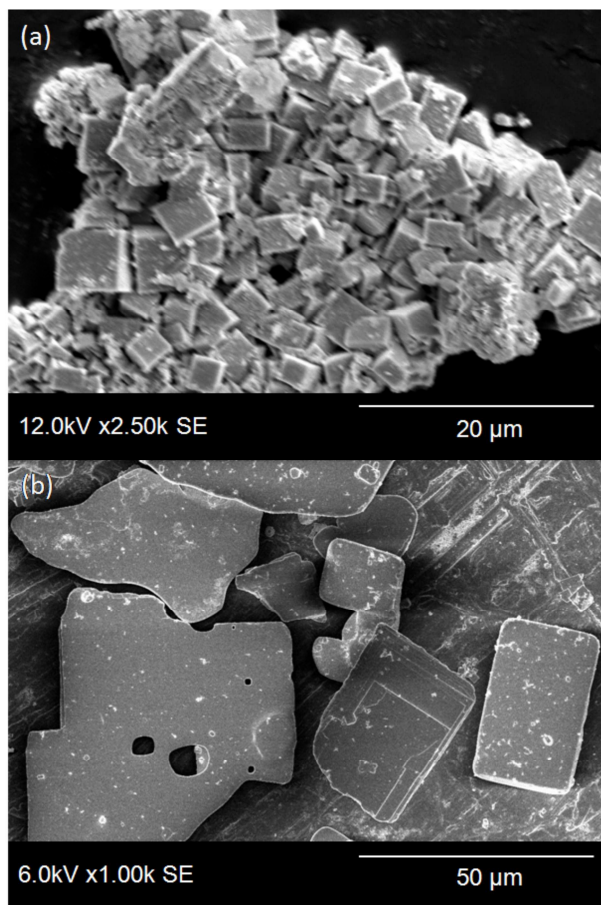


Figure 34 : Image MEB du précipité de cérium  
(a) oxyde, (b) oxychlorure.

Enfin, un troisième composé est parfois détecté en quantité très faible lors de la coprécipitation  $X_{Nd}=0,5$  (Figure 35). L'interrogation des bases de données JCPDS et ICSD n'a pas permis d'identifier cette phase. Une étude a donc été entreprise pour déterminer sa formule et sa structure cristalline. Cette étude est décrite dans le paragraphe suivant.

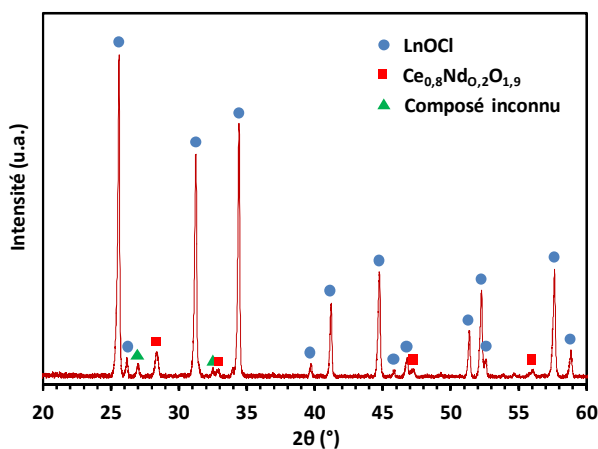


Figure 35 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la coprécipitation par bullage d'argon humide du rapport  $X_{Nd}=0,5$  présent initialement à 10% massiques en milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>mol</sub>).

### B - Identification du nouvel oxychlorure de cérium(IV) et lanthanide(III) [VIG12]

Le composé de structure originale parfois présent pour  $X_{Nd}=0,5$  étant en quantité trop faible pour une identification, les conditions de précipitation ont dû être optimisées afin d'obtenir cette phase en proportion plus importante. Dans les conditions retenues, la précipitation est provoquée par bullage d'argon humide à 1NL/heure dans le sel  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>omol</sub>) contenant 10%<sub>omass</sub> de lanthanides dans les proportions  $X_{Nd}=0,5$ . L'arrêt du bullage d'argon humide est effectué au bout de trois heures de précipitation seulement. La précipitation des lanthanides n'est alors pas terminée. Le précipité contient l'oxychlorure  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  majoritaire, de l'oxyde mixte  $Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{1,9}$  en faible quantité, et le composé inconnu. Le lavage en milieu acide chlorhydrique dilué de ce mélange permet la dissolution sélective de l'oxychlorure conduisant à un mélange d'oxyde  $Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{1,9}$  et du nouveau composé (Figure 36) en proportion importante permettant d'entreprendre une étude structurale.

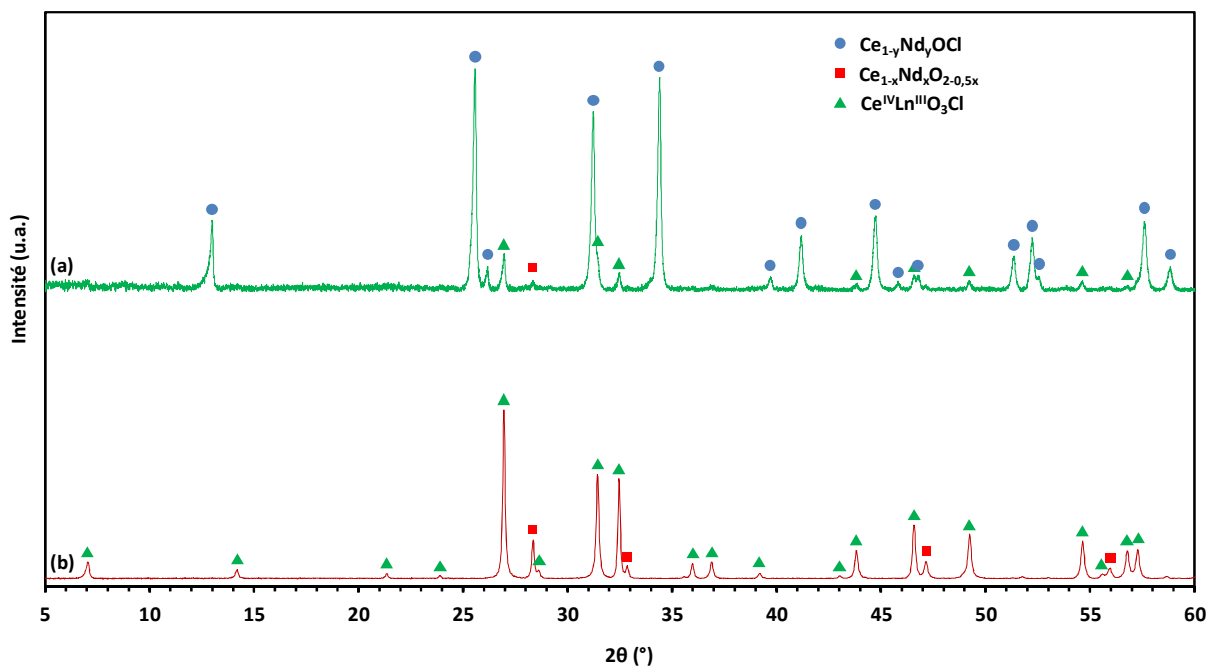


Figure 36 : Diagramme X du précipité du mélange  $X_{Nd}=0,5$  après 3 heures de bullage d'argon humide à 1NL/heure (a) avant dissolution dans HCl 0,1M ; (b) après dissolution dans HCl 0,1M.

La structure a été déterminée et affinée à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre. L'acquisition du diagramme X sur poudre a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker AXS, pour un domaine angulaire compris entre 5° et 120°. La poudre possédant une très forte tendance à l'orientation préférentielle et n'étant préparée qu'en faible quantité (de l'ordre de 0,1g), la

préparation du porte échantillon DRX est réalisée par tamisage sur un monocristal de silicium orienté. Cette méthode est à l'origine d'un effet de rugosité de surface, se traduisant par une perte d'intensité pour les hauts  $\theta$ , qui est corrigée en utilisant le modèle de Pitschke, Hermann et Matter [PIT93]. Ce composé cristallise dans une maille quadratique avec  $a = 3,8948(3)$  et  $c = 12,467(2)$  Å (Tableau 11). La structure a été déterminée dans le groupe spatial P4/nmm. La position des atomes a été déterminée à l'aide d'Expo2004, puis l'affinement Rietveld a été réalisé à l'aide du logiciel Jana 2006 [PET00]. La structure a été affinée avec 2 motifs  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl}$  par maille.

L'affinement Rietveld a également permis de déterminer le rapport ( $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl} : \text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) de (88:12).

La structure de ce composé possède un site pour le cérium(IV) et un site lanthanide(III). L'analyse EDS, réalisée au cours des observations au MEB (Figure 37), donne une proportion (Ce:Nd)=(68:32). Ce dosage est confirmé par la calcination de ce composé sous air qui se déroule en deux étapes (Figure 38) et qui forme un oxyde mixte  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  (Figure 39) possédant un paramètre de maille de 5,4716(1)Å ce qui correspond à un rapport (Ce:Nd)=(65:35) d'après Chavan *et al.* [CHA05]. Cette composition indique que, si le premier site est totalement occupé par du cérium(IV), le second est occupé à 0,7 par Nd(III) et à 0,3 par Ce(III), ce qui correspond à un composé de formule  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl}$ . Il y a donc présence dans le composé de cérium (III) et (IV), ce qui a été confirmé par une analyse XPS (Figure 40) présentant les contributions u' et v' caractéristiques du cérium (III) [ZHA04].

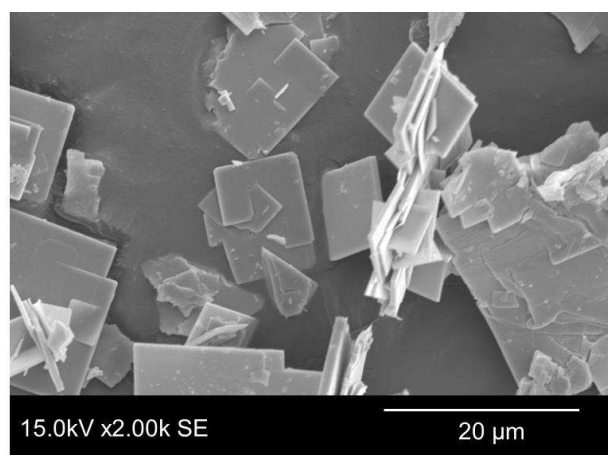


Figure 37 : Image MEB des cristaux de  $\text{Ce}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})\text{O}_3\text{Cl}$ .

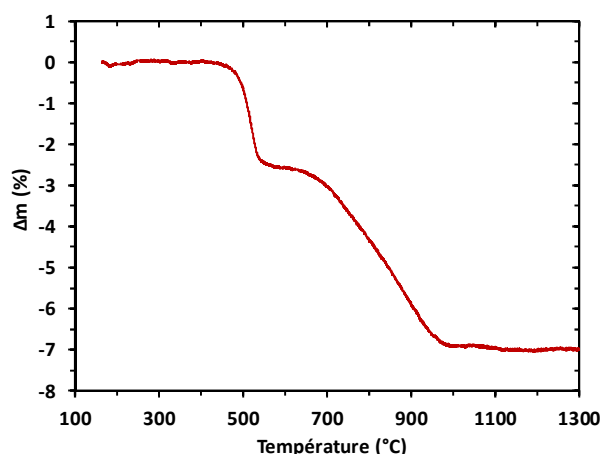


Figure 38 : Analyse thermogravimétrique sous air à 5°C/min de  $\text{Ce}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})\text{O}_3\text{Cl}$ .

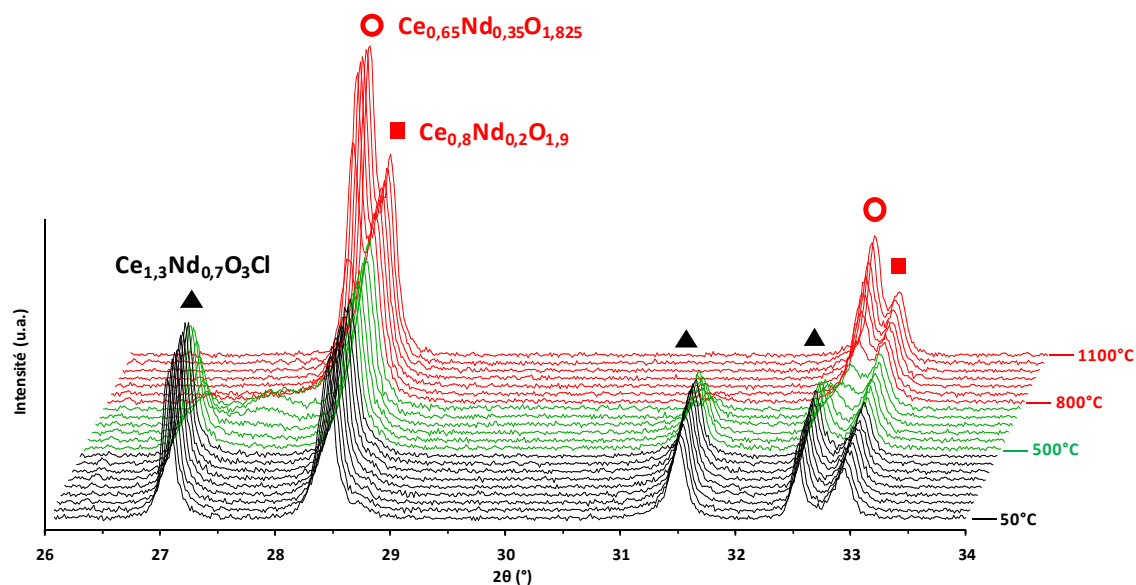


Figure 39 : DRX en température de mélange  $Ce_{1,3}Nd_{0,7}O_3Cl$  et  $Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{1,9}$  sous air.

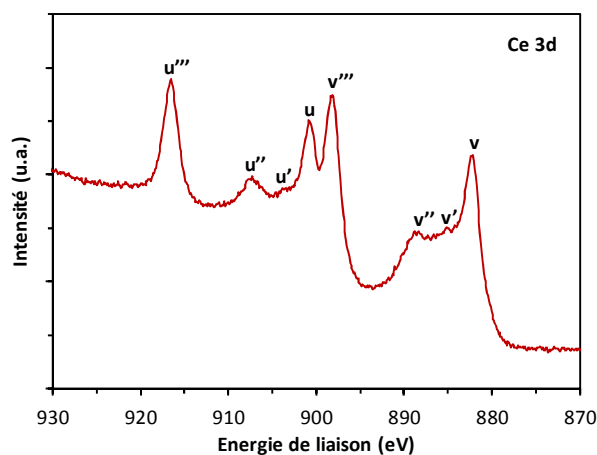


Figure 40 : Spectre XPS des niveaux d'énergie 3d du cérium réalisé sur le précipité lavé.

La structure de  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  est représentée en Figure 41. Les atomes de cérium Ce(2) (Tableau 12) sont entourés de 8 atomes d'oxygène en coordinance quasi cubique, et les lanthanides Nd(1) et Ce(1) du site mixte sont situés au centre d'un antiprisme à base carrée capée constitué de 4 atomes d'oxygène et de 5 atomes de chlore. Cette structure correspond à une nouvelle phase des structures types de Sillen, correspondant au symbole  $X_2^4$  où une quadruple couche type fluorine  $[M_4O_6]$ , contenant des atomes Ce(IV) dans les couches internes et des atomes Nd(III) et Ce(III) dans les couches externes, est alternée par une double couche d'ions chlorure. Cet arrangement peut être assimilé à une intercroissance d'oxyde de cérium  $CeO_2$  et d'oxychlorure  $(Nd_{0,7}Ce_{0,3})OCl$  (Figure 42, Tableau 13), formant le composé  $(CeO_2)_2(LnOCl)_2$  (avec  $Ln=Ce_{0,7}Nd_{0,3}$ ). Comparativement à l'oxychlorure simple  $LnOCl$  ( $a = 4,020\text{\AA}$  pour  $NdOCl$ ,  $a = 4,075\text{\AA}$   $CeOCl$ ), la double couche  $(LnOCl)_2$  du composé  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  possède une forte contraction suivant le paramètre a

de  $3,8948(2)\text{\AA}$ , en raison du caractère rigide de la quadruple couche fluorine, compensée par une dilatation suivant le paramètre  $c$  grâce au caractère plus souple de la double couche de chlorure. Cette dilatation se traduit par la liaison Nd/Ce(1)-Cl(1) de  $3,24(2)\text{\AA}$  suivant la direction  $[001]$  nettement supérieure aux quatre autres liaisons Nd/Ce(1)-Cl(1) de  $3,072(9)\text{\AA}$ .

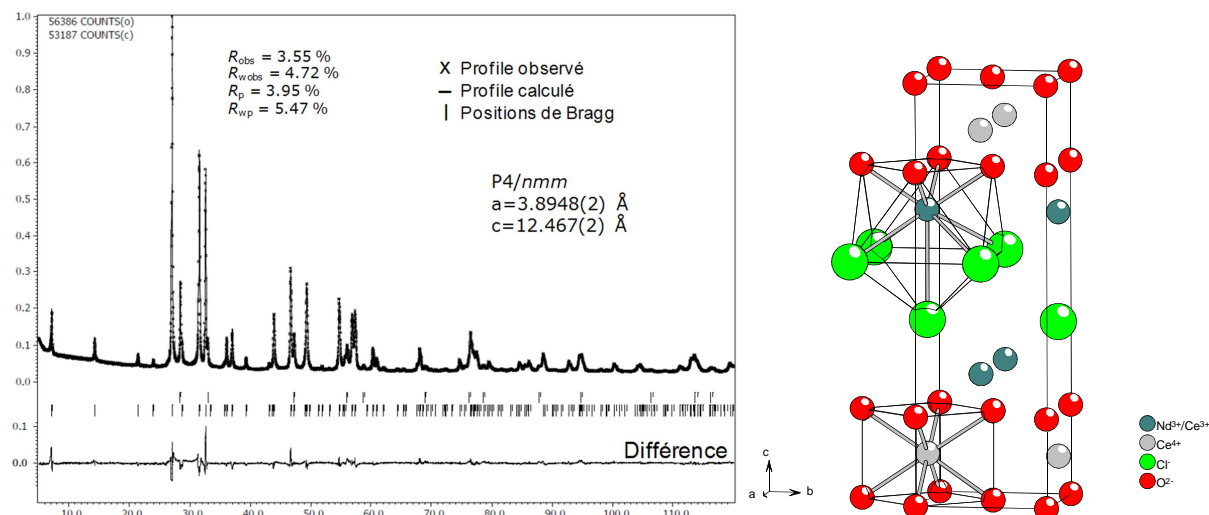


Figure 41 : (gauche) Affinement Rietveld du composé  $\text{Ce}(\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{O}_3\text{Cl}$  ; (droite) Représentation de la maille du composé  $\text{Ce}(\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{O}_3\text{Cl}$  avec illustration de la coordination des ions  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ .

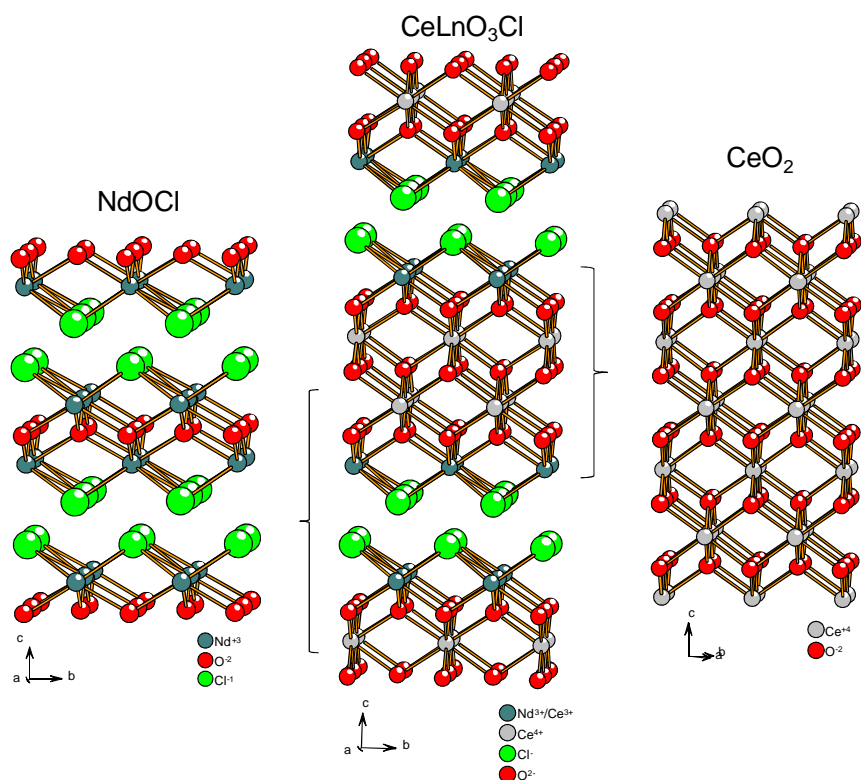


Figure 42 : Mise en évidence des similitudes entre les structures de  $\text{NdOCl}$ ,  $\text{Ce}(\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{O}_3\text{Cl}$  et  $\text{CeO}_2$ .

L'apparition de cette nouvelle structure par précipitation à l'argon humide est particulièrement intéressante, puisque si la formation d'oxyde fluorine comme  $\text{CeO}_2$

et d'oxychlorure PbFCl comme NdOCl sont couramment décrits lors des précipitations en chlorure fondu, on constate ici qu'une coprécipitation peut aboutir à l'intercroissance de ces deux composés. Cette possibilité ouvre des perspectives de synthèses de nouveaux oxychlorures.

Tableau 11 : Facteur de corrélation et paramètres de maille de l'affinement Rietveld du composé  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$ .

Paramètre	Poudre
$R_{obs}$ (%)	3,55
$R_{wobs}$ (%)	4,72
$a$ (Å)	3,8948(2)
$c$ (Å)	12,467(2)
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	189,12(2)

Tableau 12 : Affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique de  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  dans le groupe d'espace  $P4/nmm$ .

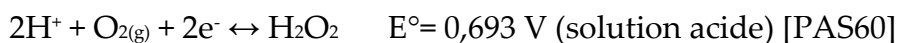
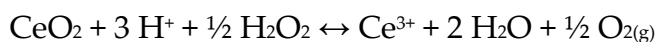
Atome	Site	Occup	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Nd/Ce(1)	2c	0,7/0,3	1/2	0	0,6845(4)	0,014(3)
Ce(2)	2c	1	0	1/2	0,8928(5)	0,008(2)
Cl(1)	2c	1	0	1/2	0,575 (2)	0,019(7)
O(1)	4f	1	1/2	1/2	0,789(3)	0,022(9)
O(2)	2a	1	1/2	1/2	1	0,022

Tableau 13 : Distances interatomiques (en Å) dans  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  et report des distances équivalentes dans les composés CeOCl, NdOCl, CeO<sub>2</sub>.

	$Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$	CeOCl	NdOCl	CeO <sub>2</sub>
Nd/Ce(1)-O(1) X4	2,35(2)	2,364	2,336	
Nd/Ce(1)-Cl(1) X1	3,24(2)	3,103	3,082	
Nd/Ce(1)-Cl(1) X4	3,072(9)	3,180	3,141	
Ce(2)-O(1) X4	2,34(2)			2,33
Ce(2)-O(2) X4	2,362(3)			2,33

### C - Dosage du calcium

Les précipités et coprécipités de cérium et de néodyme sont donc composés d'un oxychlorure ou d'un mélange oxyde, oxychlorure suivant la composition  $X_{Nd}$  initiale dans le sel. Un second oxychlorure  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  peut également se former pour  $X_{Nd}=0,5$ , mais en proportion plus marginale. Afin d'approfondir la caractérisation des précipités formés, le calcium du solide est dosé par ICP. En effet, l'utilisation d'un milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> pourrait entraîner une pollution des poudres par le calcium. Les précipités sont dissouts dans l'acide nitrique concentré en présence d'eau oxygénée qui permet la réduction du cérium(IV) en cérium(III), beaucoup plus soluble.



Des solutions de 1000 ppm en lanthanides sont préparées à partir de différents précipités obtenus pour  $X_{\text{Nd}} = 0,5$  et ayant subi des temps de bullage de 8 à 72 heures. Deux solutions sont également préparées à partir d'oxydes issus de la précipitation et calcination du cérium seul et du néodyme seul. Les taux de calcium dosés sont de l'ordre de 0,1% massique (Tableau 14). Il est à noter que la précipitation est totale dès 8 heures de bullage d'argon humide. Les précipitations se faisant sur 24 et 72 heures ont été réalisées dans le but de déceler une éventuelle évolution du solide après la fin de la précipitation.

Le bullage excessif d'argon humide après la fin de la précipitation est à l'origine d'une augmentation de ce taux de calcium. Le très faible taux de calcium détecté dans le cas du néodyme seul (qui ne présente pas d'oxyde dans le précipité) semble indiquer une présence préférentielle du calcium dans l'oxyde plutôt que dans l'oxychlorure.

Tableau 14 : Dosage du calcium dans différents précipités calcinés.

Taux massique de Ca	Conditions de précipitation
0,20%	8 heures de précipitation $X_{\text{Nd}}=0,5$
0,11%	9 heures de précipitation $X_{\text{Nd}}=0,5$
0,11%	24 heures de précipitation $X_{\text{Nd}}=0,5$
0,40%	72 heures de précipitation $X_{\text{Nd}}=0,5$
0,13%	8 heures de précipitation, $X_{\text{Nd}}=0$ (cérium seul)
<0,02%*	8 heures de précipitation, $X_{\text{Nd}}=1$ (néodyme seul)

\* : hors de la droite de calibration

L'analyse ICP donne la concentration moyenne en calcium dans le précipité. Pour affiner les résultats et confirmer que le calcium apparaît dans l'oxyde de cérium, des cartographies de concentrations élémentaires par spectrométrie à dispersion en longueurs d'ondes (WDS) sont réalisées sur microsonde de Castaing.

Le précipité issu du mélange  $X_{\text{Nd}}=0,5$  après 72 heures de bullage d'argon humide a été mélangé à une résine puis poli afin d'analyser des coupes de grains. La cartographie des éléments (Figure 43) met en évidence une répartition du calcium à la fois de manière diluée dans le précipité (en concentration supérieure dans l'oxyde) et de manière isolée, probablement causée par le bullage prolongé. Cette présence



isolée correspond donc probablement à des particules de CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub> qui n'ont pas été éliminées lors du rinçage.

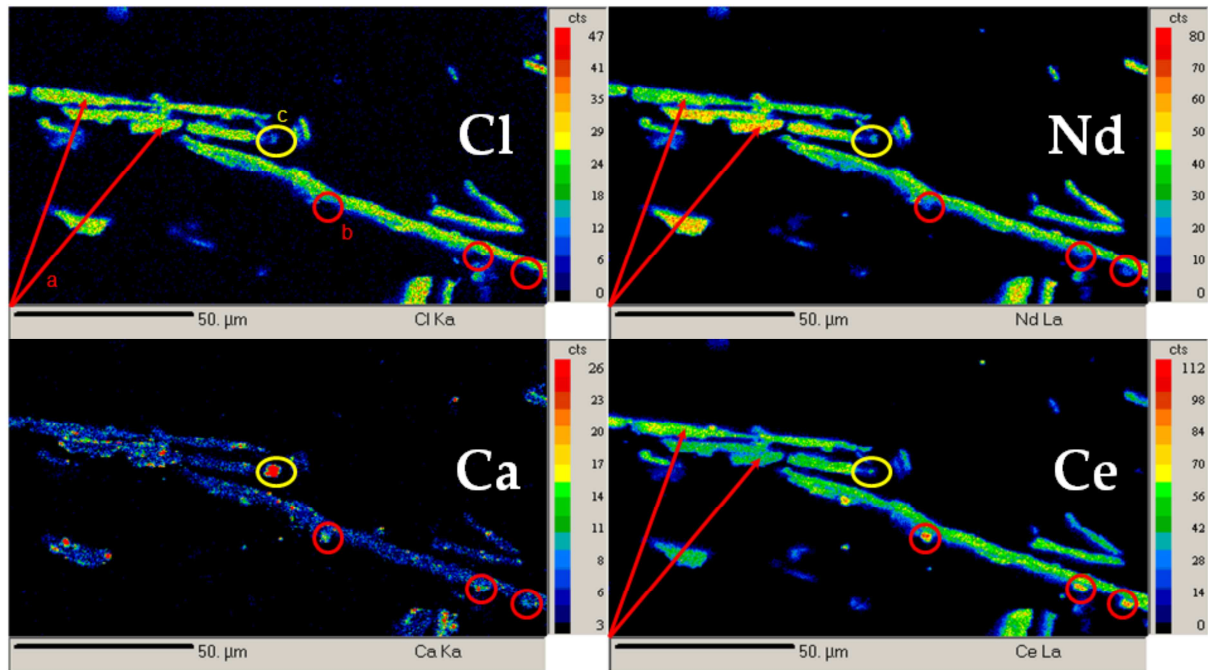


Figure 43 : Cartographies du chlore, du néodyme, du calcium et du cérium réalisées à la microsonde de Castaing sur une coupe du précipité (a)  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  (b)  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  (c) calcium isolé.

La cartographie du précipité permet également de confirmer plusieurs informations précédemment évoquées :

- un rapport Ce/Nd variant légèrement d'un grain d'oxychlorure à l'autre, en accord avec l'élargissement des pics de diffraction dans le cas des précipités mixtes (zones a, Figure 43). Les intensités mesurées permettent d'estimer approximativement la composition des oxychlorures mixtes  $Ce_{1-x}Nd_xOCl$  dans l'intervalle  $x=0,5\pm 0,1$ .
- la présence d'oxyde particulièrement riche en cérium comparativement à la composition initiale du sel  $X_{Nd}=0,5$  (zones b, Figure 43).

*Certaines caractéristiques de la précipitation à l'argon humide ont été décrites au travers d'analyses sur l'état final du sel et du précipité formé. Les faibles quantités de lanthanides résiduels dans le sel sont révélatrices d'une précipitation quantitative de l'ordre de 99,9%.*

*La méthode de conversion décrite est partiellement oxydante avec une présence dans les solides obtenus de cérium(III) et de cérium(IV). Dans le cas des coprécipitations, quelle que soit la composition initiale étudiée, le composé majoritaire est l'oxychlorure formant des solutions solides  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$ , accompagné d'oxyde mixte  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  pour les mélanges les plus riches en cérium. Un nouvel oxychlorure  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  a également été détecté en très faible quantité.*

*Enfin, la pollution des précipités par le calcium du solvant a été évaluée à 0,1% environ, avec une concentration plus importante dans l'oxyde que dans l'oxychlorure.*

### III - Suivi de précipitation

Afin de mieux caractériser la méthode de conversion par argon humide en chlorure fondu, des analyses ont été effectuées en cours de précipitation. Pour cela, le suivi de la réaction de l'eau dans le sel fondu est réalisé à travers l'évolution de la conductivité de la solution de soude en aval du réacteur. L'évolution des solides formés est par ailleurs étudiée en effectuant des prélèvements d'échantillons de sel et de précipité en cours de précipitation.

#### 1 - Suivi conductimétrique

Le suivi de la réaction de l'eau est réalisé par conductimétrie de la solution de soude, méthode décrite lors de l'analyse du sel fondu seul (chapitre 2, paragraphe I-2). En effet, en connaissance du débit d'argon et de la température d'eau de bullage en amont du sel (eau non thermostatée mais dont la température est mesurée à chaque expérience), un débit d'eau et donc un débit maximal d'acide chlorhydrique dégagé dans le cas d'une réaction totale peut être déduit. L'évolution de la conductivité théorique est alors calculée, et le rapport des pentes entre l'évolution théorique et expérimentale permet d'obtenir une estimation du taux de réaction de l'eau dans le sel fondu.

La méthode a été appliquée à la coprécipitation du mélange  $X_{Nd}=0,5$  présent à 10% massiques dans le sel fondu (Figure 44). L'évolution mesurée est très proche de l'évolution maximale calculée, ce qui met en valeur la grande réactivité de l'eau dans le sel fondu. La dissociation de l'eau dans ces conditions expérimentales est donc totale malgré une hauteur de bullage dans le sel n'excédant pas le centimètre. La réaction de précipitation semble donc limitée uniquement par le débit d'argon humide. De plus, cette évolution confirme que le bullage d'argon dans l'eau, en amont du réacteur, permet une saturation du gaz en eau.

Les évolutions expérimentales mesurées présentent un « décalage » dans le temps avec la valeur théorique calculée. Ce décalage est attribué au temps de parcours des gaz dans le volume du montage entre le sel fondu et la solution de soude (réacteur + flacon de garde). La suppression du flacon de garde entre le réacteur et la soude diminue ce décalage (Figure 45). Néanmoins, pour des raisons de sécurité, toutes les évolutions conductimétriques réalisées par la suite ont été effectuées avec le flacon de garde.

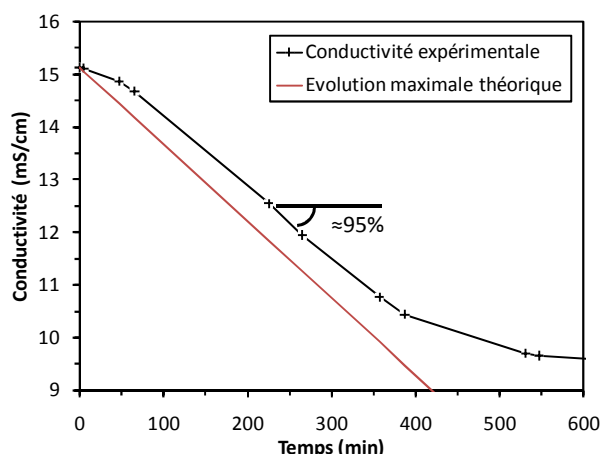


Figure 44 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la coprécipitation  $X_{Nd}=0,5$  avec flacon de garde entre le réacteur et la soude.

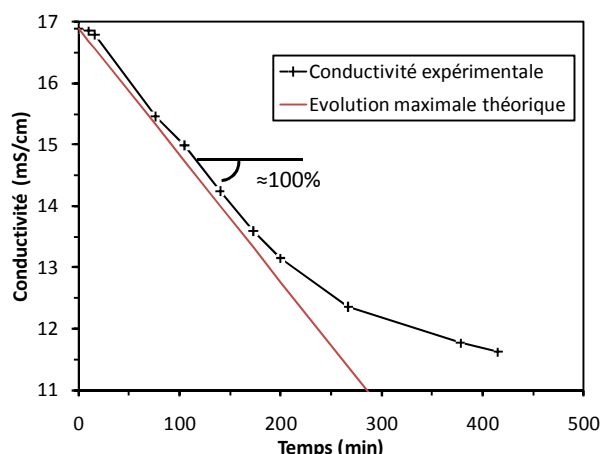


Figure 45 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la coprécipitation  $X_{Nd}=0,5$  sans flacon de garde entre le réacteur et la soude.

Les mesures de  $pO_2$  n'ont pas été effectuées sur les lanthanides. Cependant, la réaction totale de l'eau dans le sel permet de déduire que le  $pO_2$  dans le sel contenant les lanthanides est supérieur à 4, en s'appuyant sur les calculs effectués en partie I à partir de la valeur de  $K_{H_2O}$  (Figure 23).

## 2 - Suivi par analyses DRX

Afin de mettre en évidence une évolution des composés formés dans le sel fondu au cours du bullage d'argon humide, des prélèvements de sel ( $\approx 1g$ ) sont réalisés pendant la réaction. La dissolution et la filtration de ces échantillons permettent d'isoler le solide qui est alors analysé par DRX. Cette méthode de suivi est appliquée à la précipitation pour le rapport  $X_{Nd}=0,5$ .

Une première précipitation avec suivi DRX met en évidence 4 composés différents (Figure 46). La présence d'oxychlorure mixte  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  avant le début du bullage d'argon humide ( $t=0$ ) est causée par la réaction d'une partie de l'eau d'hydratation des sels au cours des étapes de déshydratation et de fusion du mélange de chlorures. Cet oxychlorure mixte est majoritaire jusqu'à la fin de la réaction. Le début de la précipitation par bullage d'argon humide est marqué par l'apparition de deux composés supplémentaires : l'hydroxychlorure  $Ln(OH)_2Cl$  qui disparaît rapidement, probablement converti en oxychlorure  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$ , et l'oxychlorure  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  qui témoigne d'une oxydation d'une partie du cérium (III) en cérium (IV) dès le début de l'apport en argon humide. Enfin, l'oxyde mixte  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  n'apparaît qu'en fin de réaction, lorsque le taux de lanthanides présents dans le sel fondu est inférieur à 1% massique d'après une analyse ICP. Ce suivi est particulièrement intéressant puisqu'il met en évidence que l'oxydation du cérium (III) au degré (IV) provoque la précipitation de l'élément sous forme

$\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl}$  en début de réaction, lorsque la concentration en lanthanide est importante, puis sous forme oxyde  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  en fin de réaction, lorsque la concentration en lanthanide est faible. La proportion inhabituellement importante des deux espèces contenant du cérium (IV) en fin de précipitation est attribuée à l'introduction d'air au cours des nombreux prélèvements effectués.

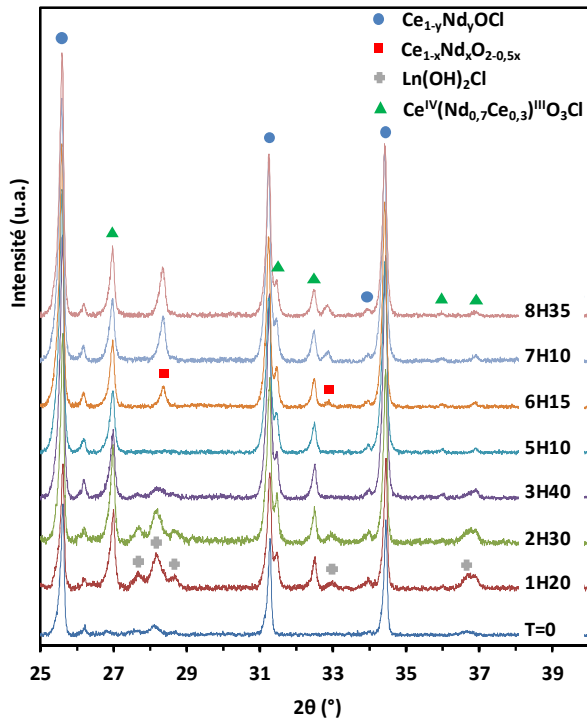


Figure 46 : Analyse DRX du solide présent dans le sel fondu en fonction du temps de bullage d'argon humide. Suivi de 8H35.

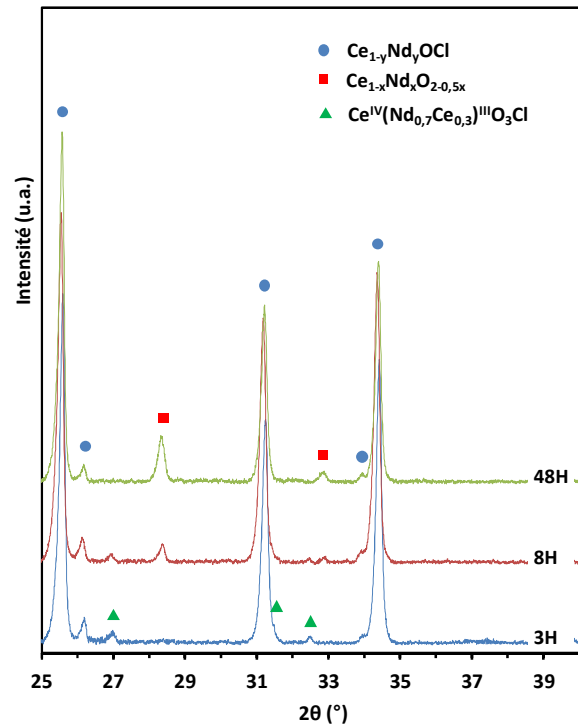


Figure 47 : Analyse DRX du solide présent dans le sel fondu en fonction du temps de bullage d'argon humide. Suivi de 48H.

Une seconde précipitation avec suivi DRX est réalisée en maintenant le bullage d'argon humide au-delà de la fin de précipitation afin d'analyser l'évolution de précipité dans le sel fondu (Figure 47). Au cours de cette manipulation, les taux de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  et de  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl}$  au bout de 8 heures de réaction sont cohérents avec ce qui est habituellement observé pour  $X_{\text{Nd}}=0,5$ . Ce nouveau suivi met en évidence l'instabilité de l'oxychlorure  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{Nd}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl}$  dans le sel fondu après 8 heures de précipitation. L'absence de ce composé a été vérifiée à plusieurs reprises sur des précipitations « longue durée » ( $\geq 24$  heures). De plus, une légère augmentation de la proportion d'oxyde  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  après 8 heures de bullage d'argon humide laisse supposer une transformation lente de l'oxychlorure  $\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y\text{OCl}$  en oxyde. Néanmoins, ce phénomène reste extrêmement limité.

*Des analyses réalisées « en cours » de précipitation pour le rapport  $X_{Nd}=0,5$  ont apporté de nouvelles informations sur la méthode de conversion par bullage d'argon humide en sel fondu. Tout d'abord, l'argon humide s'est révélé très réactif, avec une dissociation totale de l'eau dans le sel malgré un temps de contact très court entre le gaz et le milieu réactionnel. Ensuite, le début de réaction est marqué par l'apparition d'hydroxychlorure rapidement détruit. La précipitation du Ce(IV), formé par oxydation du Ce(III), se fait préférentiellement sous forme  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  en début de précipitation puis sous forme oxyde  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  en fin de réaction. Enfin, outre la consommation de  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  instable, le précipité évolue peu lors du maintien de l'argon humide après la fin de précipitation.*

#### IV - Calcination des précipités

Les études sur le système simulant Ce(III)-Nd(III) ont révélé le caractère performant de la méthode de conversion par argon humide, avec une grande réactivité de l'eau dans le sel et des taux de précipitation de l'ordre de 99,9%. Néanmoins, pour toutes les compositions  $X_{Nd}$ , le composé majoritaire est l'oxychlorure  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$ . Or, dans le cadre de la fabrication de combustible nucléaire, c'est la forme oxyde qu'il est nécessaire d'obtenir. Cette partie est donc dédiée à l'étude de la calcination sous air des précipités en vue de l'obtention d'oxydes.

La calcination des précipités est réalisée sous air à 1250°C pendant 24 heures. L'analyse DRX des précipités de néodyme (Figure 48) et de cérium (Figure 49) calcinés confirme la conversion de ces éléments sous forme sesquioxyde  $Nd_2O_3$  type A (hexagonal) et oxyde  $CeO_2$  type fluorine respectivement. Les réactions de décomposition peuvent être décrites de la manière suivante :

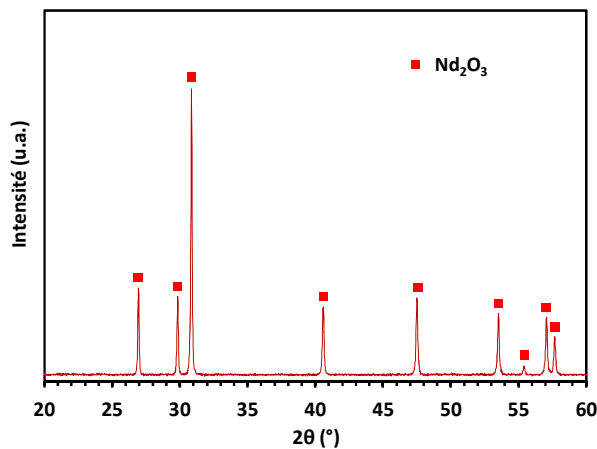
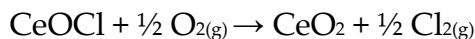
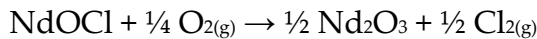


Figure 48 : Diagramme X du précipité de néodyme calciné 24 heures à 1250°C.

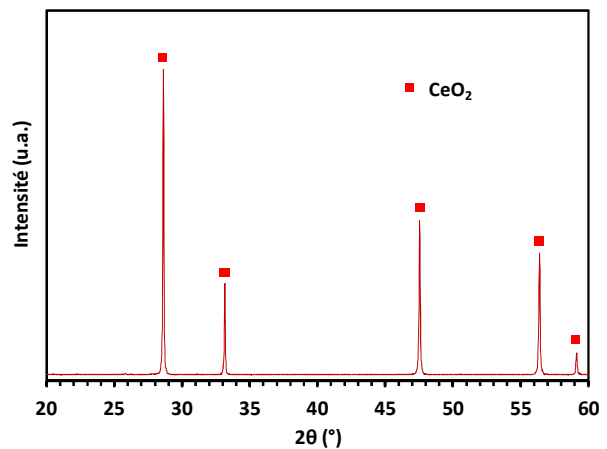


Figure 49 : Diagramme X du précipité de cérium calciné 24 heures à 1250°C.

Il est rappelé que la phase oxychlorure est nettement majoritaire dans le précipité, quelle que soit la composition  $X_{Nd}$  initiale dans le sel fondu. Ainsi, la valeur de  $y$  des oxychlorures mixtes  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  est très proche de la valeur de  $X_{Nd}$ . La calcination de ces oxychlorures permet de distinguer deux domaines (Figure 50) :

- $X_{Nd} \leq 0,75$  : La calcination de  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  aboutit à la formation des oxydes mixtes  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  correspondants. Il n'y a pas de diffusion entre ce composé et l'oxyde mixte  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  formé dès l'étape de précipitation qui est sensiblement plus riche en cérium. Il y a donc un mélange de deux oxydes mixtes.

Cette propriété est particulièrement visible pour le rapport  $X_{Nd}=0,25$  (Figure 50) présentant une quantité significative d'oxyde dès l'étape de précipitation. En accord avec ce qui est décrit dans la littérature et reporté dans le chapitre 1, les oxydes formés ont une structure type fluorine, cubique  $Fm-3m$ , pour un rapport  $X_{Nd} < 0,50$  et une structure type C, cubique  $Ia-3$ , pour  $0,50 \leq X_{Nd} \leq 0,75$ . La variation du paramètre de maille de l'oxyde formé semble confirmer une faible différence entre la valeur de  $y$  dans  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  et la composition initiale  $X_{Nd}$  dans le sel fondu (Figure 51, Tableau 15).

- $X_{Nd} > 0,75$  : La limite de la gamme de solution solide des oxydes mixtes de cérium et de néodyme se situant à 75% de néodyme environ, la calcination de  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  ne peut plus fournir l'oxyde  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  correspondant. Il y a alors formation de deux phases, un oxyde mixte proche de la composition  $Ce_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$ , et un oxyde de néodyme A- $Nd_2O_3$  de structure hexagonale.

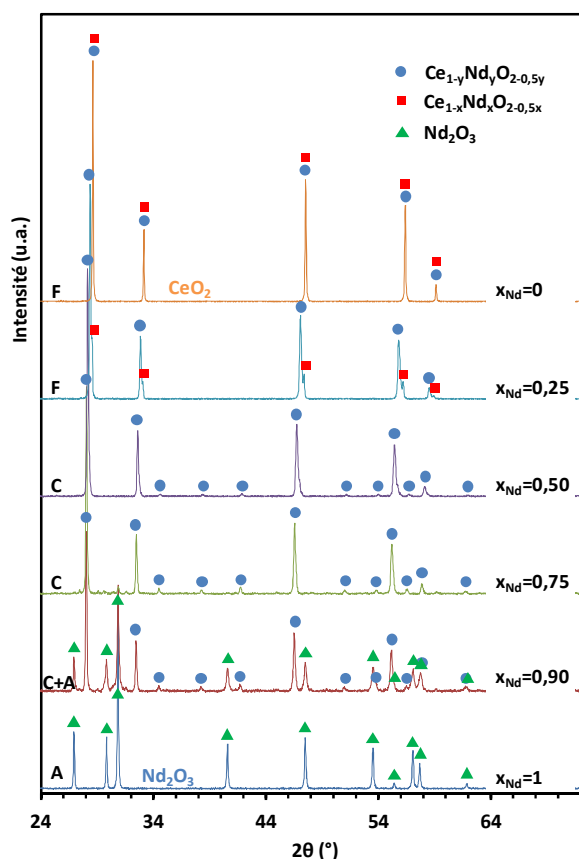


Figure 50 : Diagramme X des précipités et coprécipités de cérium et de néodyme calcinés 24 heures à 1250°C.  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  oxyde mixte provenant de la calcination de l'oxychlorure.  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  oxyde mixte formé dès la précipitation en sel fondu. F : oxyde de structure fluorine. C : oxyde de structure sesquioxyde type C. A : oxyde de structure sesquioxyde type A.

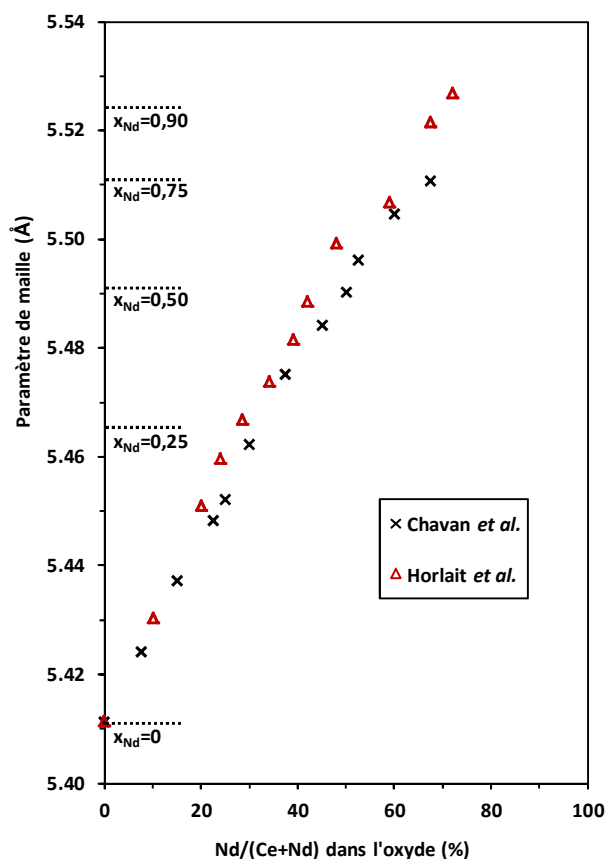


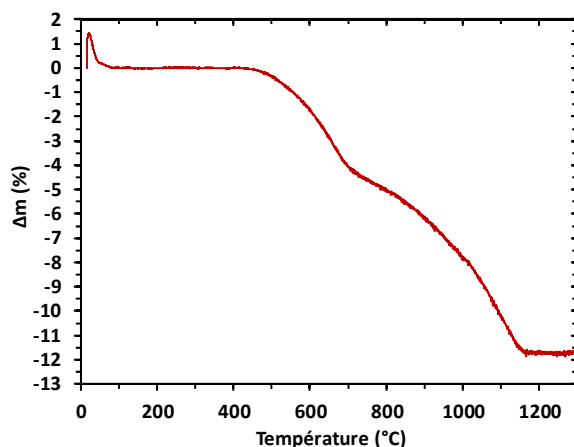
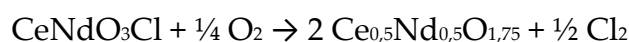
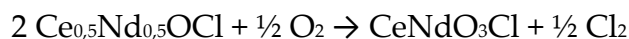
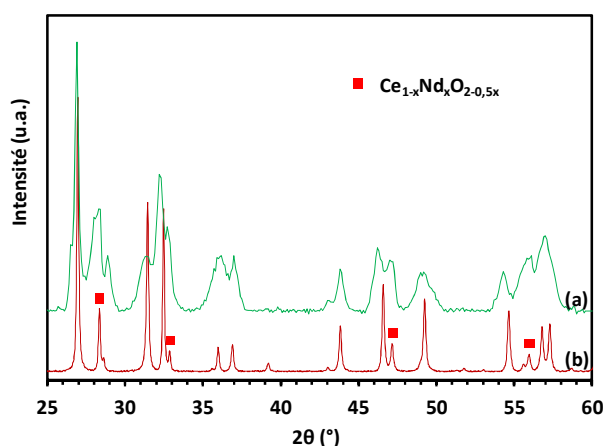
Figure 51 : Affinement des paramètres de maille de l'oxyde mixte  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  issu de la calcination de l'oxychlorure mixte 24 heures à 1250°C en comparaison avec les paramètres de maille des oxydes mixtes de la littérature. Les valeurs indiquées correspondent au paramètre  $a$  dans le cas d'une structure type F et  $a/2$  dans le cas d'une structure type C.



Tableau 15 : affinement des paramètres de maille de l'oxyde mixte  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  issue de la calcination de l'oxychlorure mixte 24 heures à 1250°C.

$X_{Nd}$ initiale	structure	paramètre de maille (Å)
0	Type F, $Fm-3m$	$a=5,4118(1)$
0,25	Type F, $Fm-3m$	$a=5,4654(1)$
0,50	Type C, $Ia-3$	$a/2=5,4915(3)$
0,75	Type C, $Ia-3$	$a/2=5,5116(4)$
0,90	Type C, $Ia-3$	$a/2=5,5242(4)$

La dégradation thermique du précipité de composition  $X_{Nd}=0,5$  se distingue des autres précipités. En effet, pour cette composition, l'analyse ATG/ATD (Figure 52) met en évidence une décomposition thermique en deux étapes, laissant supposer un intermédiaire de calcination. Une DRX en température a été réalisée, mais cet intermédiaire étant très peu cristallisé, son identification n'a pu être effectuée par cette méthode. Le précipité a alors été calciné au four à 650°C pendant 12 heures. Un diagramme X réalisé avec un temps d'acquisition plus long révèle que ce composé est isostructurale à l'oxychlorure  $Ce_{1,3}Nd_{0,7}O_3Cl$  (Figure 53). Il pourrait donc s'agir de  $CeNdO_3Cl$ . La calcination de l'oxychlorure mixte  $Ce_{0,5}Nd_{0,5}OCl$  peut donc être décrite par les deux étapes suivantes :


 Figure 52 : Analyse thermogravimétrique sous air à 5°C/min du précipité  $X_{Nd}=0,5$ .

 Figure 53 : (a) Diagramme X du précipité  $X_{Nd}=0,5$  calciné 12 heures à 650°C, (b) Diagramme X de l'oxychlorure  $Ce_{1,3}Nd_{0,7}O_3Cl$  (réflexions non marquées).

Malgré la présence d'un oxychlorure mixte comme composé majoritaire lors des coprécipitations Ce(III)-Nd(III) en milieu chlorure fondu par apport d'argon humide, la forme oxyde désirée a pu être obtenue par calcination des précipités sous air. Néanmoins, cette méthode de conversion ne pourrait pas être directement transposable dans le cas de la présence d'oxychlorure pour la coprécipitation U(III)-

Pu(III) qui devrait alors se dérouler dans des conditions plus réductrice pour éviter l'oxydation de l'uranium sous forme  $U_3O_8$ .

*La calcination des oxychlorures  $Ce_{1-y}Nd_yOCl$  à  $1250^\circ C$  sous air permet, pour  $X_{Nd} < 0,75$ , l'obtention de l'oxyde mixte  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  correspondant. Dans le cas de la présence d'un oxyde mixte  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$  dès l'étape de précipitation, il n'y a pas de diffusion entre  $Ce_{1-y}Nd_yO_{2-0,5y}$  provenant de la calcination et  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-0,5x}$ , ce qui aboutit à un mélange de 2 solutions solides. Lorsque  $X_{Nd} \geq 0,75$ , la limite d'existence de solution solide est atteinte, la calcination produit alors un mélange de  $Ce_{0,75}Nd_{0,25}O_{1,875}$  et de  $Nd_2O_3$ .*

# CHAPITRE 3

## PRECIPITATION DE L'URANIUM (III)



# Chapitre 3 : Précipitation de l'Uranium (III)

L'étude réalisée sur la précipitation des lanthanides (III) a apporté différentes données sur les caractéristiques et performances du bullage d'argon humide comme moyen de conversion : réaction totale de l'eau dans le sel en début de précipitation, rendement de l'ordre de 99,9%, précipitation partiellement oxydante avec la présence à la fois de cérium (III) et de cérium (IV) dans le précipité. Ce caractère oxydant sera analysé attentivement au cours de ce chapitre. En effet, comme il a été indiqué dans le chapitre 1, l'uranium est susceptible de s'oxyder au-delà du degré IV pour former des ions uranyle en solution dans le sel fondu. Il est donc important de contrôler si le caractère oxydant de la précipitation à l'argon humide est suffisamment modéré pour ne pas oxyder l'uranium au degré VI, qui risquerait alors de précipiter sous forme  $UO_3$  ou sous forme uranate.

Nous arrivons donc dans ce chapitre au cœur de l'étude sur la méthode de conversion étant donné que l'uranium est le plus abondant des actinides constituant le combustible nucléaire qu'il soit neuf ou irradié. De plus, la complexité chimique de cet élément est susceptible d'aboutir à des observations qui lui sont propres. La précipitation à l'argon humide de l'uranium (III) en milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70%<sub>mol</sub>) sera donc décrite. Des conditions plus oxydantes, puis plus réductrices, seront ensuite testées afin d'analyser les conséquences en terme de précipité formé. Enfin, la coprecipitation uranium(III)-néodyme(III) sera analysée.

## I - Précipitation de l'uranium (III) en conditions standard

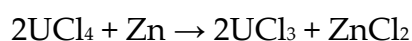
Dans cette partie, les conditions de précipitation dites « standard » correspondent à ce qui a été présenté sur la précipitation des lanthanides. La précipitation de l'uranium (III) est donc provoquée par bullage d'argon humide. Cela fait opposition à la partie II qui rapportera des essais de précipitations dans des conditions plus réductrices et plus oxydantes.

### 1 - Synthèse et caractérisation d'UCl<sub>3</sub>

La première difficulté concernant à l'étude de l'uranium (III) est liée à la préparation des produits initiaux pour la précipitation. Contrairement aux chlorures de néodyme et de cérium, UCl<sub>3</sub> n'est pas commercial. Ce premier paragraphe est donc dédié à la synthèse et la caractérisation du réactif UCl<sub>3</sub>.

Afin de synthétiser ce composé, le laboratoire s'est muni d'une boîte à gants inerte pour se prémunir du caractère hygroscopique des chlorures. La synthèse préalable d'UCl<sub>3</sub> a été privilégiée à la synthèse *in situ* d'uranium (III) en chlorure fondu afin de permettre un contrôle de la quantité de matière introduite dans le système à travers la masse du réactif initial, mais également pour simplifier et accélérer la préparation des mélanges de chlorures contenant l'uranium (III) une fois UCl<sub>3</sub> préparé.

UCl<sub>3</sub> a été synthétisé par réduction d'UCl<sub>4</sub> avec le zinc métallique [DRO05] selon la réaction suivante :



Les poudres d'UCl<sub>4</sub> (en excès de 5% par rapport à la stœchiométrie) et de zinc métallique sont mélangées dans un creuset en carbone vitreux. Le creuset est introduit sous flux d'argon dans le même réacteur que celui utilisé pour les études de précipitation. Le mélange est porté à 500°C à la vitesse de 5°C/min. A cette température, la réaction démarre. La température est ensuite augmentée à 0,5°C/minute jusqu'à 800°C afin d'évacuer progressivement, par volatilisation, le chlorure de zinc formé, puis UCl<sub>4</sub> présent en léger excès (Tableau 16). Ces deux chlorures se condensent alors sur les parois froides du réacteur. Une fois la réaction terminée, le système est ramené à température ambiante, le réacteur est alors introduit dans la boîte à gants inerte puis ouvert pour récupérer UCl<sub>3</sub>. Le composé ainsi synthétisé est partitionné par portions de 3g environ dans des microtubes munis d'un bouchon et d'un joint afin d'assurer leur étanchéité.

Tableau 16 : températures de fusion et d'ébullition des réactifs et produits mis en jeu lors de la synthèse d'UCl<sub>3</sub>.

Composé	T <sup>°</sup> <sub>fus</sub> (°C)	T <sup>°</sup> <sub>vap</sub> (°C)	ref
Zn <sup>0</sup>	405	907	[LID92]
UCl <sub>4</sub>	590	789	[GRE06]
ZnCl <sub>2</sub>	283	732	[LID92]
UCl <sub>3</sub>	835	1657	[GRE06]

L'UCl<sub>3</sub> obtenu est caractérisé par DRX grâce à l'utilisation d'une chambre balayée sous flux d'argon afin de protéger l'échantillon de l'humidité et de l'air. Le diagramme X obtenu confirme la formation d'UCl<sub>3</sub> (Figure 54). Néanmoins, ce

composé est accompagné d' $\text{UO}_2$ . Afin de quantifier la proportion d' $\text{UO}_2$  dans l' $\text{UCl}_3$  synthétisé, le chlorure est dissous dans l'eau et  $\text{UO}_2$  récupéré par filtration. Le filtrat obtenu prend une couleur verte caractéristique de l'uranium (IV) en raison de l'oxydation rapide de l'uranium (III) instable en solution aqueuse. La masse d' $\text{UO}_2$  ainsi récupérée correspond à 7% de la masse totale initiale du mélange d' $\text{UCl}_3$  et d' $\text{UO}_2$ .

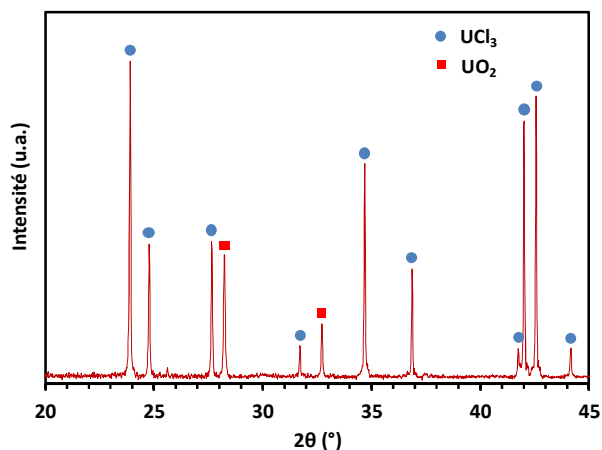


Figure 54 : Diagramme X de l' $\text{UCl}_3$  synthétisé.

Afin de compléter la caractérisation de l' $\text{UCl}_3$  formé, une analyse thermogravimétrique est effectuée (Figure 55). La perte de masse expérimentale de 18,4% est en bon accord avec la perte théorique de 19,8% correspondant à la transformation d' $\text{UCl}_3$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  (perte théorique de 21,6%) et en tenant compte des 7% d' $\text{UO}_2$  (qui s'oxyde en  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) présents dans le précipité. La formation d' $\text{U}_3\text{O}_8$  à l'issue de la calcination sous air a également été confirmée par une analyse DRX (Figure 56).

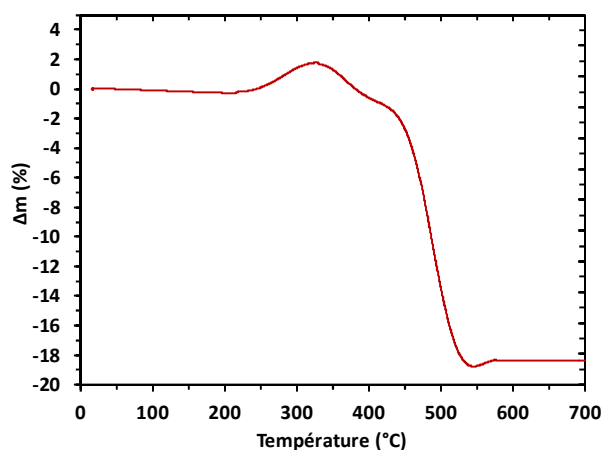


Figure 55 : Analyse ATG de l' $\text{UCl}_3$  synthétisé sous air à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

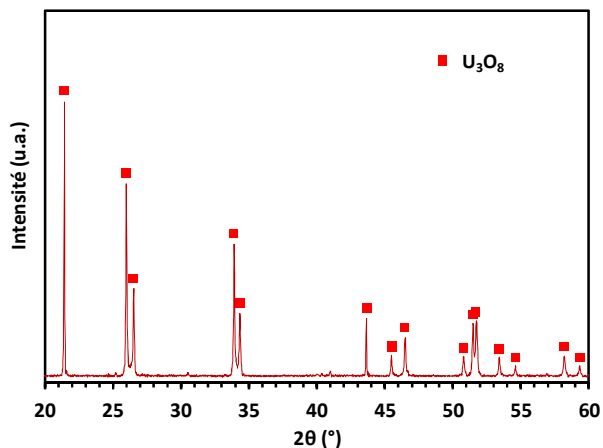


Figure 56 : Diagramme X d' $\text{UCl}_3$  calciné sous air à  $700^\circ\text{C}$ .

## 2 - Méthode expérimentale

Le montage expérimental utilisé pour l'étude de la précipitation de l'uranium (III) par argon humide est le même que celui utilisé pour l'étude des lanthanides. Cependant, tout le matériel en alumine (creuset, tube de bullage, gaine pour thermocouple) est remplacé par du carbone vitreux. Une fois la précipitation terminée et le sel ramené à température ambiante, aucune adhérence ne persiste entre le bloc de chlorure solidifié et le creuset en carbone vitreux. Cette propriété permet de démouler très facilement le bloc salin contenant le précipité à l'issue de la réaction (Figure 57).

La préparation du mélange de chlorure fondu contenant l'uranium (III) diffère sensiblement par rapport à celle des lanthanides (III). Afin d'éviter toute réaction entre l'humidité résiduelle contenue dans LiCl et CaCl<sub>2</sub> au cours de la montée en température et de la fusion du mélange de sels, cette opération est réalisée en l'absence du chlorure d'uranium. C'est donc seulement une fois le mélange de chlorure déshydraté à 300°C sous vide, fondu et amené à 700°C sous balayage d'un flux d'argon qu'UCl<sub>3</sub> est introduit dans le milieu.

Conformément à ce qui a été réalisé sur les lanthanides, la précipitation a été caractérisée sous plusieurs angles :

- Le dégagement d'HCl au cours de la précipitation a été suivi par l'évolution de la conductivité de la solution de soude servant à sa neutralisation.
- Le taux d'uranium résiduel non réagi dans le sel fondu a été contrôlé en fin de précipitation par prélèvement d'échantillons de sel à chaud, puis dissolution dans l'eau distillée, filtration et dilution en solution acide afin de réaliser des analyses ICP.
- Le précipité en fin de réaction est isolé par dissolution du bloc de sel dans l'eau puis filtration. Le solide ainsi obtenu est analysé par DRX, ATG et MEB. Le taux de calcium est contrôlé par dissolution du précipité dans l'acide nitrique concentré à chaud, dilution puis dosage ICP.



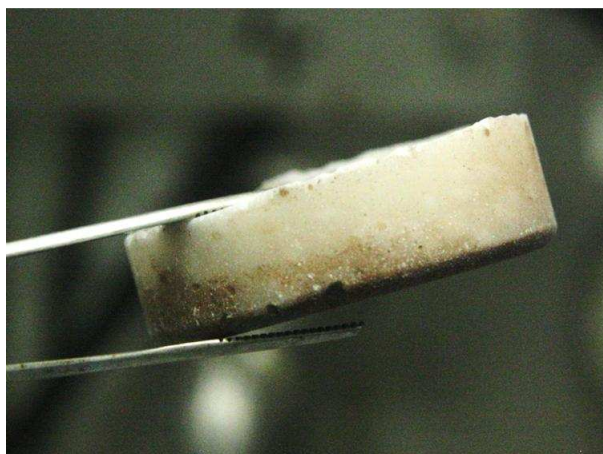


Figure 57 : Le bloc LiCl-CaCl<sub>2</sub> contenant le précipité d'uranium décanté après retour à température ambiante.

### 3 - Description de la précipitation et du précipité formé

La précipitation de l'uranium (III) en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) est donc ici encore réalisée par bullage d'argon saturé en eau à température ambiante (Figure 58). Différents paramètres ont été utilisés comme le débit (4NL/heure et 2NL/heure), ou la concentration initiale en uranium (2%, 5% et 10% massiques). Néanmoins, ces différents paramètres n'ont eu aucune conséquence sur les résultats présentés dans ce paragraphe (nature du précipité formé et rendement).



Figure 58 : Bullage de l'argon humide dans le sel fondu.



Figure 59 : Précipité d'uranium après dissolution du bloc de sel, filtration et séchage.

Le précipité d'uranium obtenu présente une couleur marron-rouge (Figure 59). L'analyse DRX de ce solide montre qu'il est constitué d'un seul composé, l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> (Figure 60). Ce résultat est extrêmement positif étant donné qu'il répond aux attentes liées au contexte de fabrication de combustible nucléaire. En effet, la méthode de conversion à l'argon humide est donc suffisamment oxydante pour une oxydation totale de l'uranium (III) au degré (IV) qui précipite alors sous

forme  $\text{UO}_2$  mais surtout, le caractère oxydant est suffisamment modéré pour éviter l'oxydation de cet élément au-delà du degré (IV).

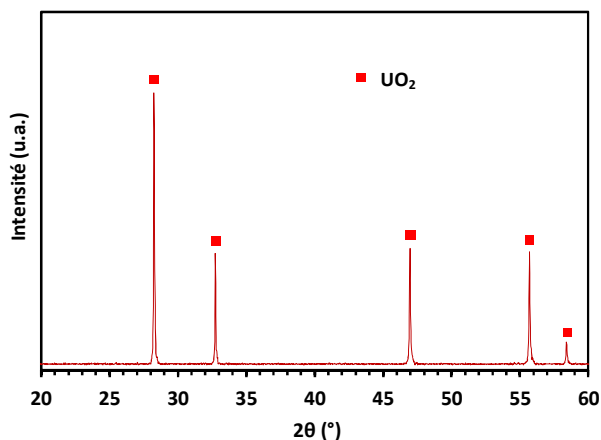


Figure 60 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide de l'U(III) présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>).

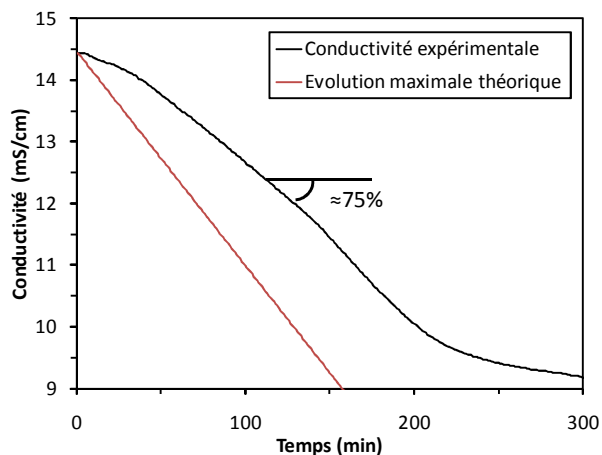
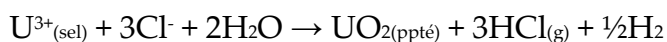


Figure 61 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la précipitation par argon humide de l'U(III) présent initialement à 10% massiques en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>).

La réaction de précipitation peut donc être décrite de la manière suivante :



Le suivi conductimétrique de la solution de soude en aval de la réaction de précipitation est en accord avec cette réaction (Figure 61). En effet, l'évolution maximale théorique a été calculée comme dans les parties précédentes sur la base de la réaction totale de l'eau dans le sel suivant le schéma :



Or, dans le cadre d'une réaction totale de l'eau pour la précipitation de l'uranium, 25% des atomes d'hydrogène de l'eau jouent un rôle oxydant et sont alors évacués sous forme  $\text{H}_2$ . Ainsi, 75% des atomes d'hydrogène de l'eau sont évacués sous forme d' $\text{HCl}$ . Le suivi conductimétrique présente une pente moyenne de l'ordre de 75% de celle de l'évolution maximale théorique, ne prenant pas en compte les phénomènes d'oxydation. Ce suivi est donc en bon accord avec la réaction de précipitation de l'uranium dans le cas d'une réaction totale de l'eau dans le sel.

Comme dans le cas de la précipitation des lanthanides, l'argon humide présente donc une grande réactivité dans le cadre de la conversion de l'uranium sous forme  $\text{UO}_2$ . De plus, le taux de conversion final est contrôlé par analyse ICP de l'uranium résiduel après mise en solution d'un échantillon de sel. Cette analyse n'a pas permis la détection d'uranium. Le taux de conversion retenu est donc estimé sur la limite de détection de l'ICP, correspondant à un taux de conversion de l'uranium dans le sel en fin de précipitation supérieur à 99,9%.

L'ATG sous air du précipité d'uranium montre un gain de masse entre 300°C et 500°C (Figure 62). Ce gain de 3,75%, qui est causé par l'oxydation du précipité, est cohérent avec la variation de masse correspondant à la transformation d' $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  (gain théorique de 3,95%). En considérant cet écart significatif, cela correspondrait à un oxyde initial de formule  $\text{UO}_{2,03}$  donc proche du composé stœchiométrique  $\text{UO}_{2,00}$ . L'affinement du paramètre de maille de cet oxyde fluorine aboutit à la valeur de 5,470(1) Å, ce qui est en accord avec les valeurs indiquées dans la littérature [GRE06]. Ce point tend à confirmer que l'oxyde obtenu est proche de la stœchiométrie  $\text{UO}_{2,00}$ . Cet oxyde forme des particules cubiques dont la taille se situe typiquement entre 200nm et 2µm (Figure 63).

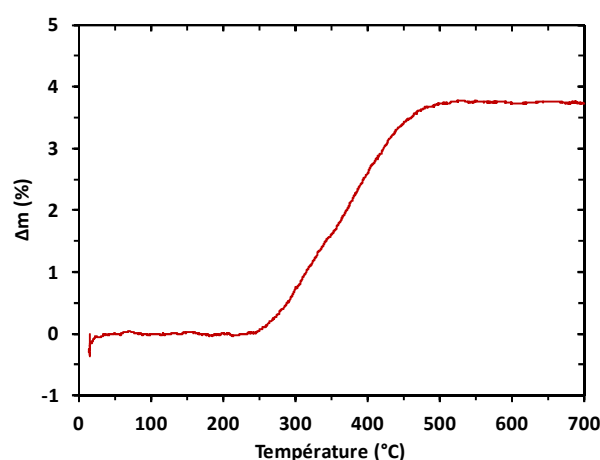


Figure 62 : Analyse ATG du précipité d'uranium.

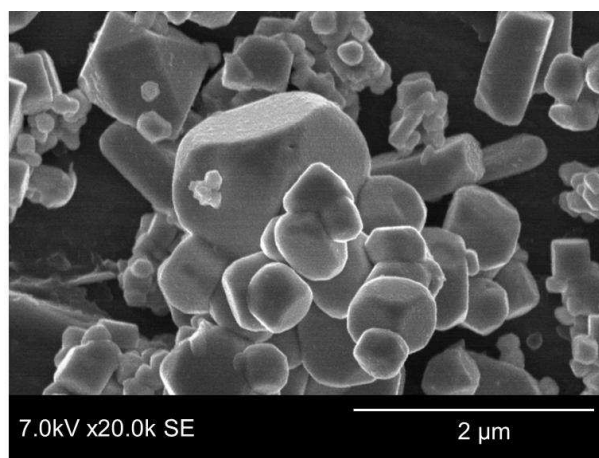


Figure 63 : Image MEB du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en milieu  $\text{LiCl-CaCl}_2$  (30-70% $_{\text{mol}}$ ) fondu.

Enfin, pour compléter la caractérisation du précipité d'uranium formé, le taux de calcium présent dans l'oxyde d'uranium est contrôlé par dissolution dans l'acide nitrique concentré d'un échantillon de précipité et dosage par ICP du calcium dans la solution ainsi obtenue. Ce dosage, réalisé sur deux précipités d'uranium distincts, conduit à des taux de calcium de 1,2% et 1,5% massiques dans le précipité. Ces taux de calcium sont très significatifs. En revanche le lithium, deuxième constituant du solvant chlorure fondu, n'est pas détecté en ICP, ce qui permet de conclure à une concentration dans le précipité inférieure à 100ppm (soit 0,01% massique).

Il est intéressant de comparer ce résultat au taux de calcium présent dans les précipités de lanthanides (Tableau 17). En effet, le calcium représentait seulement 0,1% massique du précipité mixte cérium-néodyme. Néanmoins, différents points semblaient indiquer que ce calcium était en concentration supérieure dans l'oxyde  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0,5x}$  par rapport à l'oxychlorure  $\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y\text{OCl}$ . Or, le précipité analysé avec  $X_{\text{Nd}}=0,50$  n'est composé que de 10% d'oxyde environ. La précipitation de l'uranium

n'étant composé que d'oxyde  $\text{UO}_2$ , il est cohérent que la part de calcium dans le précipité ait augmenté d'un facteur 10.

Tableau 17 : comparaison des taux de calcium des précipités de lanthanides et d'uranium par rapport à leur composition en oxyde.

Nature du précipité	% d'oxyde dans le précipité	% massique de calcium dans l'ensemble du précipité
$X_{\text{Nd}}=0,5$	≈10%	≈0,1%
Uranium seul	100%	≈1%

Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  semblent donc intégrer de manière significative les oxydes au cours de la précipitation par bullage d'argon humide en milieu chlorure fondu. Cette pollution pourrait remettre en cause l'utilisation d'un chlorure de calcium en tant que solvant pour le procédé de traitement pyrochimique du combustible irradié. Comme il a été indiqué dans le premier chapitre le choix d'un sel  $\text{LiCl-CaCl}_2$  (30-70% mol) provient de l'optimisation de l'étape de dés extraction oxydante en amont de l'étape de précipitation. Il serait donc intéressant de regarder s'il n'est pas possible d'avoir des performances suffisantes dans cette étape uniquement à partir de sels composés de cations alcalins.

#### 4 - Pertes par volatilisation

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'épuisement total du sel par bullage d'argon humide avec des taux d'uranium résiduel dans le sel à l'issue de la réaction qui sont indétectables par les moyens analytiques disponibles. Cependant, ce résultat ne signifie pas que l'ensemble de l'uranium initial soit récupéré en fin de précipitation. En effet, des pertes sont à déplorer en raison de la volatilisation d'une partie de l'uranium.

Les pertes sont estimées par la masse d'oxyde d'uranium récupéré à la fin de la précipitation (Tableau 18). Les débits d'argon humide n'étant pas les mêmes dans toutes les manipulations, ces résultats ne sont pas rigoureusement comparables. Néanmoins, plus la concentration initiale en uranium(III) dans le sel fondu est élevée, plus les pertes par volatilisation sont importantes.

Tableau 18 : perte en uranium estimée à partir de la masse de précipité final au cours de différentes précipitations à l'argon humide.

Concentration initiale du sel en U(III) (%massique)	Perte en uranium	Débit d'argon humide
10%	40%	4 NL/heure
5%	25%	4 NL/heure
2%	15%	2 NL/heure

Ces pertes par volatilisation s'expliquent probablement par la présence significative d' $\text{UCl}_4$  dans le sel fondu, résultant de l'oxydation d'uranium (III) par l'eau. En effet,  $\text{UCl}_4$  possède une température de volatilisation assez proche des conditions de travail ( $T_{\text{vap}}=739^\circ\text{C}$ ). Ce composé présente donc une forte volatilité dans les conditions de conversion à l'argon humide. Encore une fois, l'utilisation d'un sel  $\text{LiCl-CaCl}_2$  qui est acide est préjudiciable vis-à-vis de ces problèmes de volatilisation. Le caractère volatil d' $\text{UCl}_4$  pourrait, en effet, être limité par l'utilisation d'un sel basique, dit complexant, favorable à la stabilisation de l'uranium (IV) en sel fondu sous forme  $\text{UCl}_6^{2-}$  moins volatil [TRE93].

La volatilisation de l'uranium au cours de la précipitation est à l'origine d'un dépôt gris sur les parois froides du réacteur (Figure 64). Une analyse DRX a pu être réalisée sur ce dépôt montrant la présence d'oxyde d'uranium  $\text{UO}_{2+x}$ . Cependant, il est difficile de dire si des particules d'oxyde s'échappent directement du sel fondu au cours du bullage d'argon humide, ou si de l' $\text{UCl}_4$  qui s'est volatilisé a réagi dans un second temps avec l'argon humide en excès. Le dépôt d'uranium sur les parois froides contient probablement des chlorures d'uranium, mais le caractère hygroscopique de ces composés rend difficile leur identification par DRX.



Figure 64 : Dépôt présent sur les parois froides du réacteur au cours de la précipitation de l'uranium (III) par l'argon humide.

*La précipitation de l'uranium (III) en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> par l'argon humide présente les critères d'oxydo-réduction souhaités. En effet, le caractère oxydant de cette méthode de conversion permet la précipitation de l'uranium sous forme UO<sub>2</sub>, mais ce caractère oxydant est suffisamment modéré pour éviter l'oxydation de l'uranium au-delà du degré (IV). De plus, l'argon humide s'est révélé, une nouvelle fois, très réactif dans le sel fondu avec une réaction de l'eau qui semble totale et un taux de précipitation supérieur à 99,9%.*

*La précipitation de cet élément a également souligné deux difficultés. La première concerne la pollution du précipité par le calcium, déjà mise en évidence lors de l'étude des lanthanides. Le taux de calcium a été évalué à environ 1% de la masse du précipité. La deuxième difficulté concerne la perte par volatilisation d'une partie de l'uranium, probablement causée par la formation de quantités significatives d'UCl<sub>4</sub> dans le sel au cours de la précipitation.*

## II - Influence des conditions d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction présentant une importance capitale pour la précipitation de l'uranium en sel fondu, les conséquences de conditions plus oxydantes (présence d'oxygène dans l'argon humide) et plus réductrices (uranium métallique dans le sel fondu) au cours de la conversion à l'argon humide sont présentées ici.

### 1 - Conditions plus oxydantes

La précipitation de l'uranium (III) par l'argon humide en conditions plus oxydantes a été étudiée de manière « accidentelle ». En effet, dans chacune des expériences présentées ci-dessous, une pollution de l'argon humide par l'oxygène de l'air s'est produite involontairement. Cette pollution a été provoquée :

- Soit par le changement du tube servant au bullage d'argon humide dans le sel, suite à son bouchage. Ce changement a été effectué sans prendre la précaution de purger le nouveau tube avant de reprendre la précipitation.
- soit par un oubli de la purge du flacon d'eau en amont du réacteur utilisé pour la préparation de l'argon humide et contenant alors probablement des traces d'oxygène.

Ainsi, dans ces conditions, la quantité d'oxygène introduit n'est absolument pas maîtrisée. Cependant, les conséquences de cette pollution étant tout à fait caractéristiques, ces résultats méritent d'être discutés.



Figure 65 : Photo du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en milieu  $\text{LiCl-CaCl}_2$  (30-70%<sub>mol</sub>) fondu.



Figure 66 : Photo du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu  $\text{LiCl-CaCl}_2$  (30-70%<sub>mol</sub>) fondu.

La première conséquence de la pollution de l'argon humide par l'oxygène est visuelle. En effet, dans ces conditions plus oxydantes, le précipité d'uranium formé perd sa couleur caractéristique marron-rouge (Figure 65). Le solide obtenu prend alors une couleur noire (Figure 66).

Dans l'ensemble des cas observés, l'analyse DRX de ces poudres noires présente, en plus des pics de diffraction caractéristique de l'oxyde  $\text{UO}_2$  (avec  $a=5,471(1)$  Å) déjà présent dans les conditions standard (Figure 67), un deuxième composé caractérisé par un épaulement à droite sur chacune des réflexions de  $\text{UO}_2$  (Figure 68). Ce second composé possède donc une structure fluorine avec un paramètre de maille sensiblement inférieur à celui d' $\text{UO}_2$ . Il peut donc s'agir d'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique  $\text{UO}_{2+x}$ . L'affinement du paramètre de maille de cet oxyde conduit à une valeur  $a = 5,434(1)$  Å. Cette valeur indique une sur-stœchiométrie proche du maximum  $x=0,25$ , cependant cet oxyde  $\text{U}_4\text{O}_9$  ( $a/4=5,441$ Å) devrait présenter des raies supplémentaires de faible intensité (raies de surstructure) qui ne sont pas visibles sur le diagramme X, peut-être en raison de la faible cristallinité du composé. Ces observations mettent en évidence que la présence d'oxygène en faible quantité dans l'argon humide suffit à provoquer une oxydation au-delà du degré (IV).

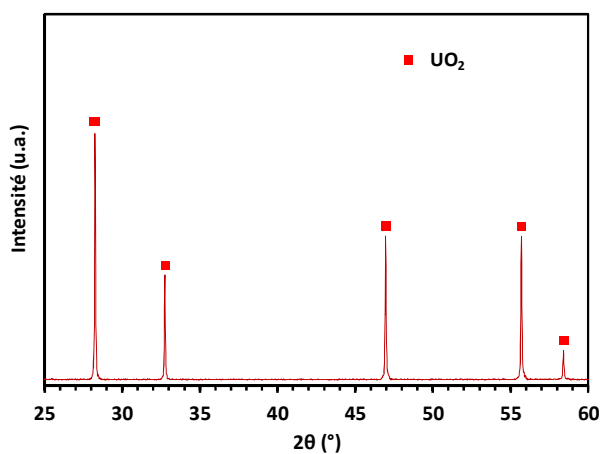


Figure 67 : Diagramme X du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu.

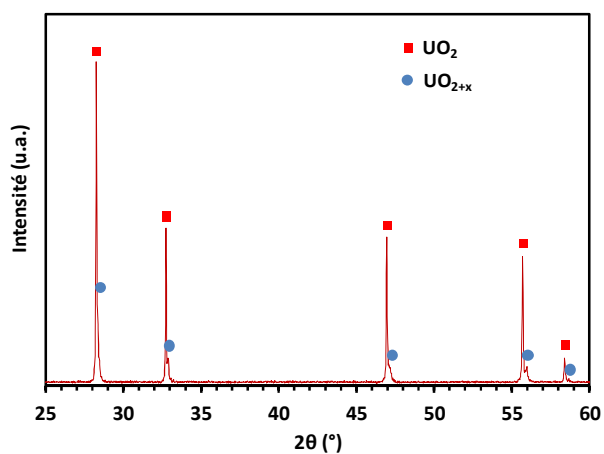


Figure 68 : Diagramme X du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu.

Cette sur-oxydation de l'uranium a des conséquences sur la pollution au calcium du précipité. Le dosage du calcium par dissolution du solide et analyse ICP conduit à des taux massiques de l'ordre de 10% (approximation, la calibration étant faite entre 0,1% et 1%). Ces taux, qui correspondraient à un rapport molaire Ca/U de 50/50, paraissent peu probables. Il est néanmoins significatif d'une forte augmentation de la pollution au calcium en comparaison à des conditions de précipitation à l'argon humide standard. Il est donc possible que la seconde phase



fluorine détectée soit une solution solide d'oxyde d'uranium et de calcium  $(U,Ca)O_{2\pm x}$  [PIA98, MAZ08].

Enfin, la précipitation en condition oxydante accidentelle a permis la formation, dans un cas, d'un troisième composé. Ce composé contenant de l'uranium(VI), son apparition vient probablement d'une pollution plus importante de l'oxygène. Il s'agit d'un uranate de calcium  $CaUO_4$  (Figure 69), qui faisait partie des composés envisagés dans le chapitre 1 dans le cas du choix d'une méthode de conversion trop oxydante. L'apparition de ce composé met une fois de plus en avant les problèmes de pollution du précipité par le calcium en conditions oxydantes.  $CaUO_4$  possède une structure rhomboédrique et forme des plaquettes hexagonales (Figure 70).

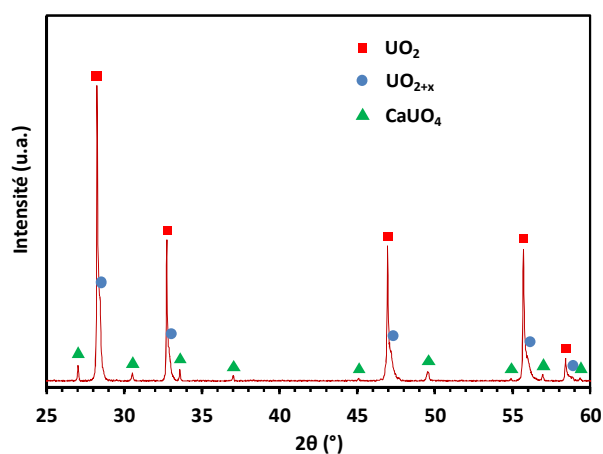


Figure 69 : Diagramme X du précipité d'uranium contenant l'uranate  $CaUO_4$  obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70% $_{\text{mol}}$ ) fondu.

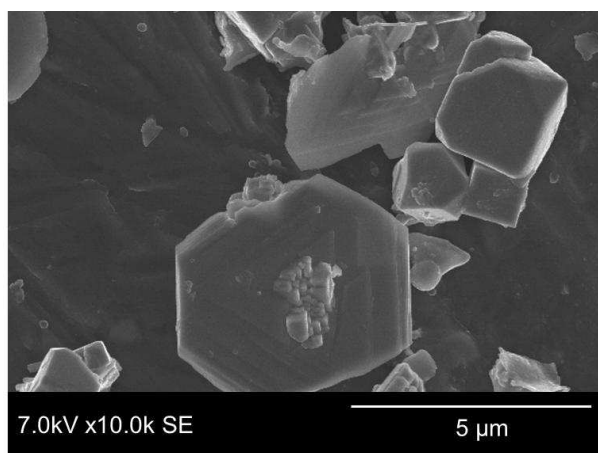


Figure 70 : Image MEB du précipité d'uranium contenant l'uranate  $CaUO_4$  obtenu par bullage d'argon humide pollué à l'oxygène en milieu  $LiCl-CaCl_2$  (30-70% $_{\text{mol}}$ ) fondu.

Ces résultats sur les conséquences d'une pollution à l'oxygène confirment la sensibilité de l'uranium vis-à-vis de l'oxydation. Ils soulignent l'importance du choix d'une méthode de conversion à caractère oxydant modéré.

## 2 - Conditions plus réductrices

Afin d'analyser les conditions de précipitation de l'uranium par argon humide dans des conditions plus réductrices, un sel fondu contenant 5% massiques d'uranium (III) en solution a été préparé par introduction d' $UCl_3$  dans le sel. Un bloc d'uranium métallique (cube de 0,5g environ) est ensuite introduit dans le milieu. L'uranium métallique est en effet un métal très réducteur.

Les changements de conditions en potentiel et en  $pO_2$  sont illustrés à travers le diagramme de Martinot dans  $LiCl-KCl$  [MAR86] (Figure 71) (sels, températures et concentrations différentes). Dans les conditions standard de précipitation à l'argon

humide, l'oxydation d'une partie de l'uranium (III) en uranium (IV) permet de supposer que le milieu étudié est proche du point triple U(III)-U(IV)- $\text{UO}_2$ . Le but recherché par l'introduction d'uranium métallique est de baisser le potentiel du milieu afin de se situer sur un point triple U(III)- $\text{U}^0$ - $\text{UO}_2$ .

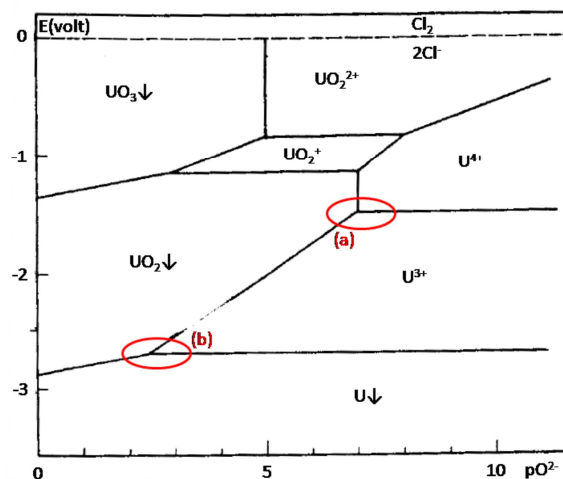


Figure 71 : Diagramme  $E$ - $p\text{O}_2$  de l'uranium dans l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$  à  $450^\circ\text{C}$ ,  $[\text{U}^{3+}] = [\text{U}^{4+}] = [\text{UO}_2^+] = [\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$  [MAR86] avec illustration (a) des conditions de précipitation standard, (b) des conditions après ajout d'uranium métallique.

L'ajout d'uranium métallique est réalisé afin d'étudier si la stabilisation de l'uranium (III) en sel fondu par un agent réducteur puissant permet de faire précipiter cet élément sous forme  $\text{UOCl}$ . Cet oxychlorure d'uranium (III) a été décrit dans la littérature comme étant isostructural de  $\text{NdOCl}$  [GRE06]. Ce composé est synthétisé par mélange d'oxyde et de chlorure d'uranium en présence d'uranium métallique mais n'a jamais été reporté en tant que précipité en milieu chlorure fondu [COR83]. Ce composé peut être rincé à l'eau sans destruction de celui-ci. Ainsi, dans le cas d'une formation d'oxychlorure  $\text{UOCl}$  par précipitation en chlorure fondu, le traitement habituel du sel par dissolution dans l'eau et filtration peut être maintenu.

Contrairement à nos attentes, la présence d'uranium métallique dans le sel fondu au cours de la précipitation d'uranium par argon humide n'a aucune conséquence sur la nature du précipité formé. L'unique composé identifié dans ces conditions est l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  (Figure 72). Un prélèvement de sel et de précipité a également été effectué en cours de précipitation pour tenter de détecter la présence d' $\text{UOCl}$  comme intermédiaire de précipitation, mais l'unique solide identifié dans ces conditions reste  $\text{UO}_2$ . Ainsi, même dans des conditions très réductrices, la précipitation de l'uranium (III) par argon humide forme l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ .

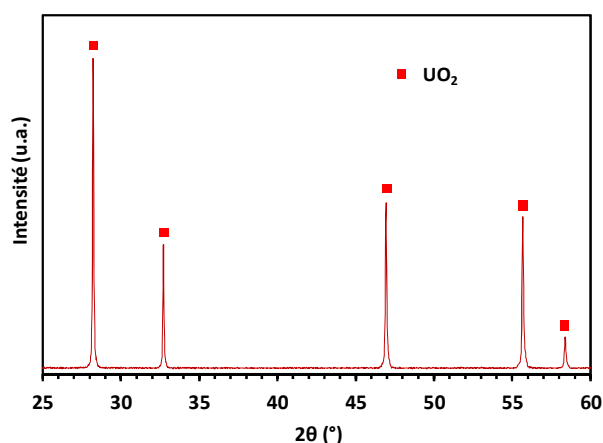


Figure 72 : Diagramme X du précipité d'uranium obtenu par bullage d'argon humide en présence d'uranium métallique en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu.

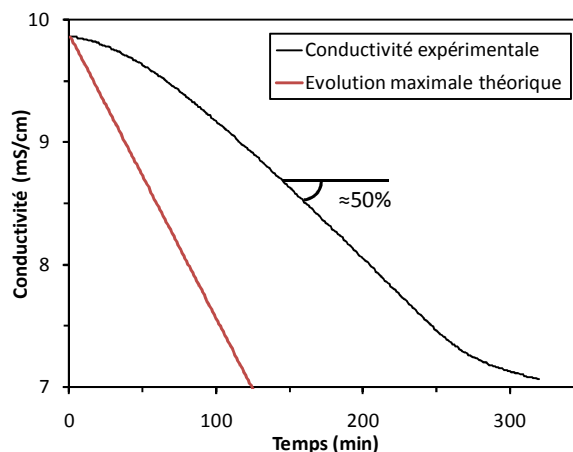
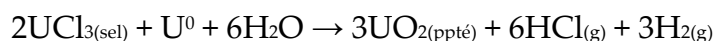


Figure 73 : Suivi conductimétrique de la solution de soude en aval du réacteur lors de la précipitation d'uranium (III) en présence d'uranium métallique en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu.

La précipitation de l'uranium s'accompagne d'une consommation significative de l'uranium métallique. La quantité de métal qui réagit au cours de la précipitation est déterminée par pesée du cube d'uranium métallique avant et après la précipitation. Ceci permet d'estimer que, pour une précipitation de deux moles d'U(III) initialement présent dans le sel, une mole d'uranium métallique est consommée et participe donc à la précipitation. La réaction globale peut s'écrire :



Cette réaction est en accord avec le suivi conductimétrique de la solution de soude en aval du réacteur (Figure 73). En effet, en considérant une réaction totale de l'eau dans le sel, la pente de 50% mesurée par rapport à une évolution maximale ne prenant pas en compte les phénomènes d'oxydation signifie que 50% de l'hydrogène de l'eau est évacué sous forme HCl et 50% joue un rôle oxydant en formant du dihydrogène.

Comme dans le cas des conditions standard de précipitation, le rendement de précipitation est déterminé par dosage ICP d'échantillon de sel mis en solution. Le sel ne présente plus, en fin de précipitation, de quantité d'uranium mesurable, ce qui correspond à un rendement de conversion supérieur à 99,9%. En ce qui concerne la pollution du précipité par le calcium, sa présence correspond à 0,8% massique du solide obtenu. Il y a donc une légère baisse du taux de calcium dans le précipité. Néanmoins, ce taux reste très significatif.

Enfin, la présence d'uranium métallique a une conséquence très positive sur la volatilité de cet élément dans les conditions de précipitation. La masse d'UO<sub>2</sub> récupérée à l'issue de la réaction, pour une concentration initiale d'uranium (III) dans

le sel de 5% massiques, correspond à 94% de la quantité de matière mise en jeu dans la précipitation (en prenant en compte la quantité d'uranium métallique consommé). Les pertes se limitent donc à 6% de l'uranium, ce qui est à comparer aux 25% de pertes en l'absence d' $U^0$ . Ces conditions réductrices limitent donc fortement la volatilisation de l'uranium, probablement en raison d'une présence atténuée d' $UCl_4$  volatil dans le sel. De plus, ces pertes intègrent celles des différentes étapes de traitement du sel jusqu'à la filtration. Cependant un léger dépôt gris, condensé sur les parois froides du réacteur, semble indiquer que le caractère volatil n'est pas totalement évité.

*La précipitation de l'uranium (III) en milieu chlorure fondu présente une grande sensibilité vis à vis de l'oxydation. En effet, la présence d'oxygène en tant qu'impureté dans l'argon humide utilisé pour la précipitation a pour conséquence la formation d' $UO_{2+x}$ , voire de  $CaUO_4$  en plus de l'oxyde  $UO_2$  habituellement observé. Cette suroxydation s'accompagne d'une forte augmentation de la pollution au calcium dans solide obtenu.*

*La présence d'uranium métallique dans le sel fondu n'a pas de conséquence notable sur la nature du précipité formé, qui est converti sous forme  $UO_2$ . Néanmoins, ces conditions réductrices limitent fortement les pertes par volatilisation.*

### III - Coprécipitation U(III)-Nd(III)

Dans le cadre d'une étude préliminaire à la coprécipitation U(III)-Pu(III), l'uranium est dans un premier temps converti par l'argon humide en présence de Nd(III). Cet élément ne pouvant pas s'oxyder au degré (IV), il permet une interprétation plus simple des résultats obtenus. Dans toutes les coprécipitations présentées ici, le rapport  $X_{Nd} = Nd/(U+Nd)$  initialement présent en solution est de 0,5. La concentration totale en uranium (III) et néodyme (III) est de 5% massiques.

#### 1 - Conditions standard de précipitation

Contrairement à la coprécipitation Ce(III)/Nd(III), le chlorure de néodyme hexahydraté n'est pas introduit directement dans le sel pendant la montée en température et la fusion du sel. Il est déshydraté indépendamment par chauffage à 1°C/min dans la cellule en quartz sous vide jusqu'à 300°C puis placé sous atmosphère d'argon pendant l'étape de refroidissement. La cellule est ensuite introduite dans la boîte à gants inerte et NdCl<sub>3</sub> est conditionné dans des microtubes étanches. Cette étape permet d'introduire NdCl<sub>3</sub> communément avec UCl<sub>3</sub> à chaud après déshydratation et fusion du sel seul.

Dans une première expérience de coprécipitation, le bullage par argon humide est maintenu jusqu'à réaction totale des deux éléments. Les analyses ICP ont confirmé le caractère quantitatif habituel de la précipitation pour les deux éléments. L'analyse DRX du précipité révèle la présence d'un mélange de NdOCl et d'UO<sub>2</sub> (Figure 74). Il n'y a donc pas de formation de solutions solides entre les deux éléments.

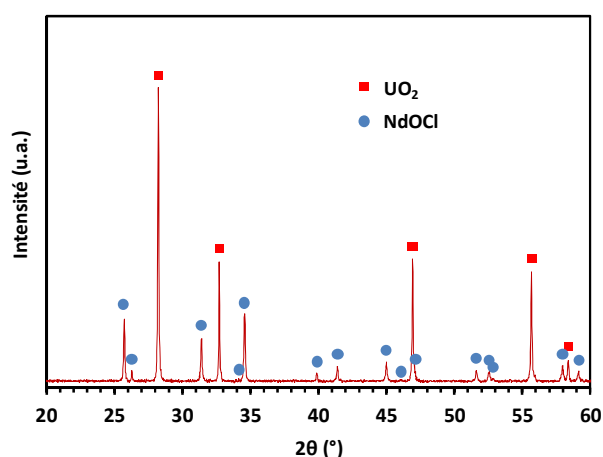


Figure 74 : Diagramme X du coprecipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu obtenu par bullage d'argon humide pendant 8 heures.

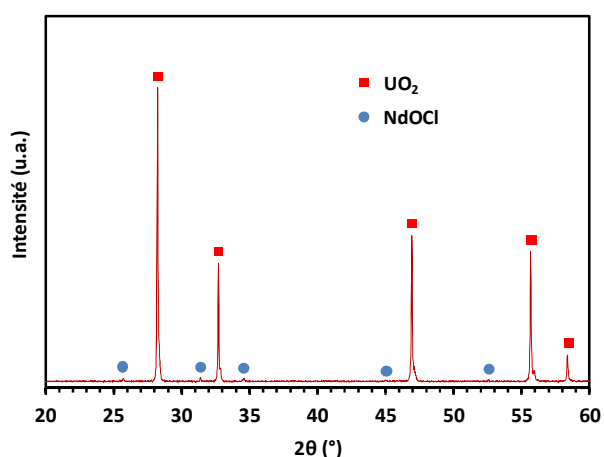


Figure 75 : Diagramme X du coprecipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu obtenu par bullage d'argon humide pendant 1 heure.

Afin de mieux comprendre les raisons de cette séparation, la précipitation est reprise en ne maintenant le bullage d'argon humide qu'une heure seulement. Ceci permet de ne provoquer la précipitation que d'une partie des lanthanides et actinides en solution. L'analyse DRX du précipité obtenu indique que, dans ce cas, la quantité de NdOCl formée est très faible (Figure 75). Ce point est très intéressant puisqu'il met en avant une sensibilité nettement supérieure de l'uranium (III) à la précipitation, comparativement au néodyme (III), qui avait pourtant déjà prouvé sa grande réactivité avec l'argon humide. L'uranium précipite donc en premier sous forme  $\text{UO}_2$ , suivi du néodyme sous forme NdOCl. Les précipitations consécutives des deux éléments peuvent expliquer la non-formation de solutions solides. Cette grande différence de sensibilité à la précipitation entre U(III) et Nd(III) est cohérente avec les observations de Cho *et al.* [CHO10] en milieu LiCl-KCl. En effet, dans cette étude,  $\text{UCl}_3$  initialement solubilisé dans le sel est converti en  $\text{UO}_2$  par introduction de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Le néodyme se solubilise alors dans le sel sous forme  $\text{NdCl}_3$ . Cette réaction a lieu malgré l'absence d'agent oxydant dans le milieu expliquant l'oxydation de l'uranium au degré (IV).

On peut donc conclure, qu'au cours du bullage d'argon humide, l'oxydation de l'uranium (III) en uranium (IV) est significative. Ces cations tétravalents, très sensibles à la précipitation, monopolisent la consommation des ions  $\text{O}^{2-}$  introduits dans le système, empêchant ainsi la précipitation des ions Nd(III) qui restent en solution.

## 2 - Coprécipitation en présence d'uranium métallique

Dans le but de favoriser une précipitation simultanée des deux éléments, de l'uranium métallique est ajouté au mélange U(III)-Nd(III) à 5% massiques dans le sel. En effet, au vu des diagrammes de Pourbaix (Figure 76), plus le milieu est réducteur, plus la précipitation de l'uranium (III) sous forme  $\text{UO}_2$  se déroule à  $p\text{O}^{2-}$  faible et donc à concentration en ions  $\text{O}^{2-}$  élevée. La sensibilité de l'uranium (III) à la précipitation en présence d'uranium métallique est alors diminuée. En ce qui concerne le néodyme, la précipitation sous forme NdOCl ne fait pas intervenir de mécanisme redox. L'application de conditions plus ou moins réductrices n'a donc pas de conséquence sur la sensibilité à la précipitation.

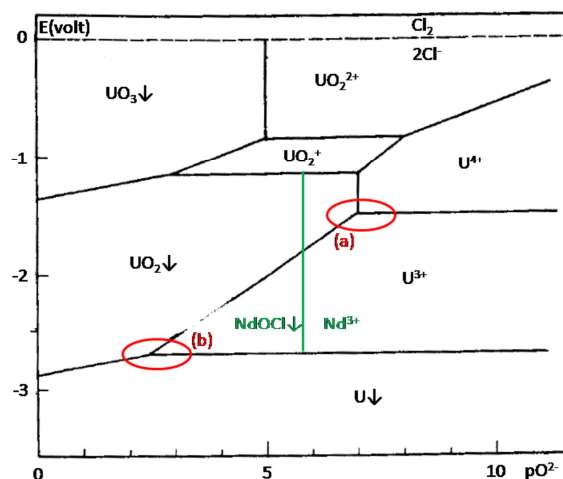


Figure 76 : Diagramme E- $pO_2$  de l'uranium dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C,  $[U^{3+}] = [U^{4+}] = [UO_2^{2+}] = [UO_2^{2+}] = 10^{-2}$  mol/L [MAR86] avec superposition de la limite  $Nd^{3+}/NdOCl$  pour  $[Nd^{3+}] = 10^{-2}$  mol/kg déduit du  $K_s$  de [CAS03] (a) conditions de précipitation standard, (b) conditions après ajout d'uranium métallique.

La présence d'uranium métallique n'a pas eu de conséquence sur la coprécipitation de l'uranium et du néodyme. Comme précédemment, après précipitation de l'ensemble des actinides et des lanthanides, le solide obtenu est composé d'un mélange de NdOCl et d'UO<sub>2</sub> (Figure 77). Une précipitation partielle avec un bullage d'une heure seulement d'argon humide à 2NL/heure ne présente que de l'oxyde UO<sub>2</sub> (Figure 78). Ainsi, malgré des conditions de précipitation réductrices, l'uranium (III) reste plus sensible à la précipitation que le néodyme (III). Cette observation semble indiquer que le caractère oxydant de l'eau l'emporte sur le caractère réducteur de l'uranium métallique au cours de la précipitation.

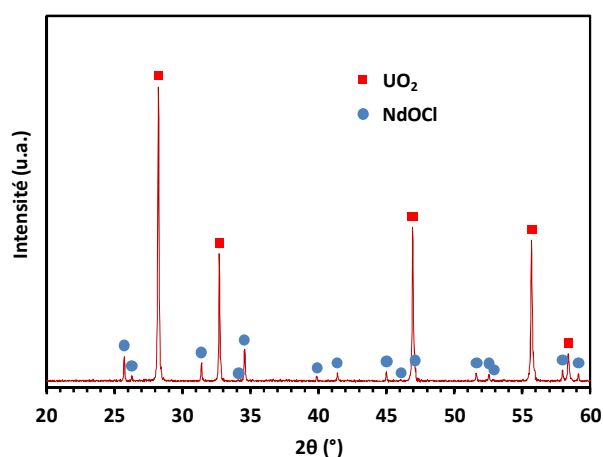


Figure 77 : Diagramme X du coprécipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) en présence d'uranium métallique. Bullage d'argon humide pendant 8 heures.

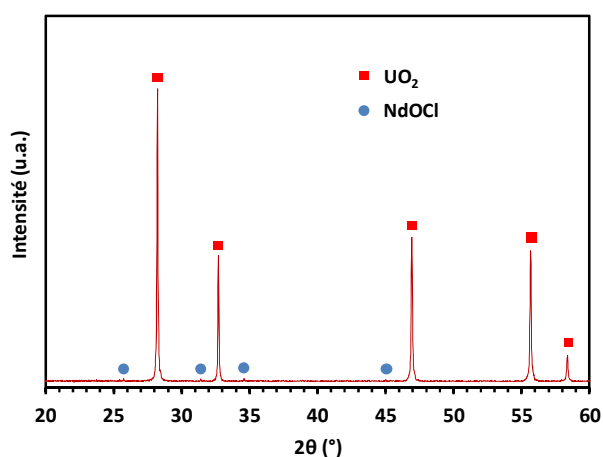


Figure 78 : Diagramme X du coprécipité U(III)-Nd(III) à 5% massiques initialement en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) en présence d'uranium métallique. Bullage d'argon humide pendant 1 heure.

### 3 - Précipitation de néodyme (III) seul en présence d'uranium métallique

Les deux paragraphes précédents ont mis en avant l'impossibilité de former des solutions solides par coprécipitation de l'uranium (III) et du néodyme (III) en milieu chlorure fondu en raison de la trop grande sensibilité de l'uranium qui précipite le premier. Dans le but de forcer les deux éléments à réagir en même temps, les conditions appliquées dans ce dernier paragraphe s'écartent sensiblement de l'étude initiale sur la coprécipitation en milieu chlorure fondu.

Les précipitations à l'argon humide réalisées en présence d'uranium métallique ont révélé une forte consommation du métal. Ainsi, le bloc d'uranium métal est à l'origine d'une production *in situ* d'uranium en solution dans le sel fondu au cours de la précipitation. Cette propriété a donc été exploitée pour réaliser une réaction simultanée du néodyme et de l'uranium en milieu sel fondu.

Un mélange de chlorures fondus ne contenant que du néodyme (III) en solution a été préparé. Un cube d'uranium métallique a ensuite été introduit dans le sel fondu, avant le début de la réaction. L'argon humide provoque de cette manière la précipitation du néodyme (III), conjointement à la précipitation des traces d'uranium en solution libérées par le métal.

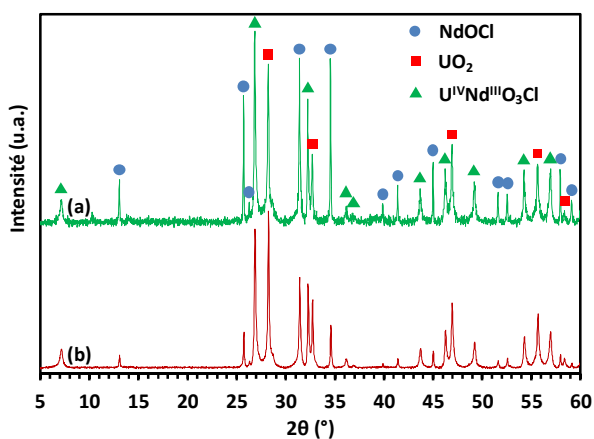


Figure 79 : Diagramme X du solide issu de la précipitation du néodyme (III) en présence d'uranium métallique (a) avant lavage dans HCl 0,1M ; (b) après lavage dans HCl 0,1M.

L'analyse DRX du solide obtenu présente un mélange de 3 composés (Figure 79). Comme dans les conditions de précipitations réalisées auparavant, la présence de NdOCl et d'UO<sub>2</sub> est détectée, ne formant pas, même dans ces conditions, de solution solide. Le troisième composé, qui est détecté en forte proportion, est isostructural de Ce(Nd<sub>0,7</sub>Ce<sub>0,3</sub>)O<sub>3</sub>Cl. Il s'agit donc probablement d'un oxychlorure U<sup>IV</sup>Nd<sup>III</sup>O<sub>3</sub>Cl pouvant être décrit comme une intercroissance entre UO<sub>2</sub> et NdOCl.



Etonnamment, le lavage de ce mélange dans l'acide chlorhydrique 0,1M ne permet pas de dissoudre complètement l'oxychlorure  $\text{NdOCl}$  pourtant normalement soluble dans ce milieu. Ceci est peut être provoqué par la présence d'uranium en très faible quantité dans le composé qui le rend plus résistant à la solution acide diluée.

Le précipité lavé à l'acide est introduit dans une résine puis poli. Ceci permet d'obtenir une coupe des grains qui est cartographiée en microsonde de Castaing (Figure 80). Les cartographies du néodyme et du chlore sont très proches, ce qui met en valeur le caractère indissociable de ces deux éléments au cours de la précipitation dans le milieu chlorure fondu. Ces cartographies mettent en évidence la présence de  $\text{NdOCl}$ , d' $\text{UO}_2$  plus difficile à discerner en raison de la petite taille de grains, et d'un composé contenant à la fois de l'uranium, du néodyme et du chlore, tendant à confirmer la formation d'un oxychlorure  $\text{U}^{\text{IV}}\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3\text{Cl}$ .

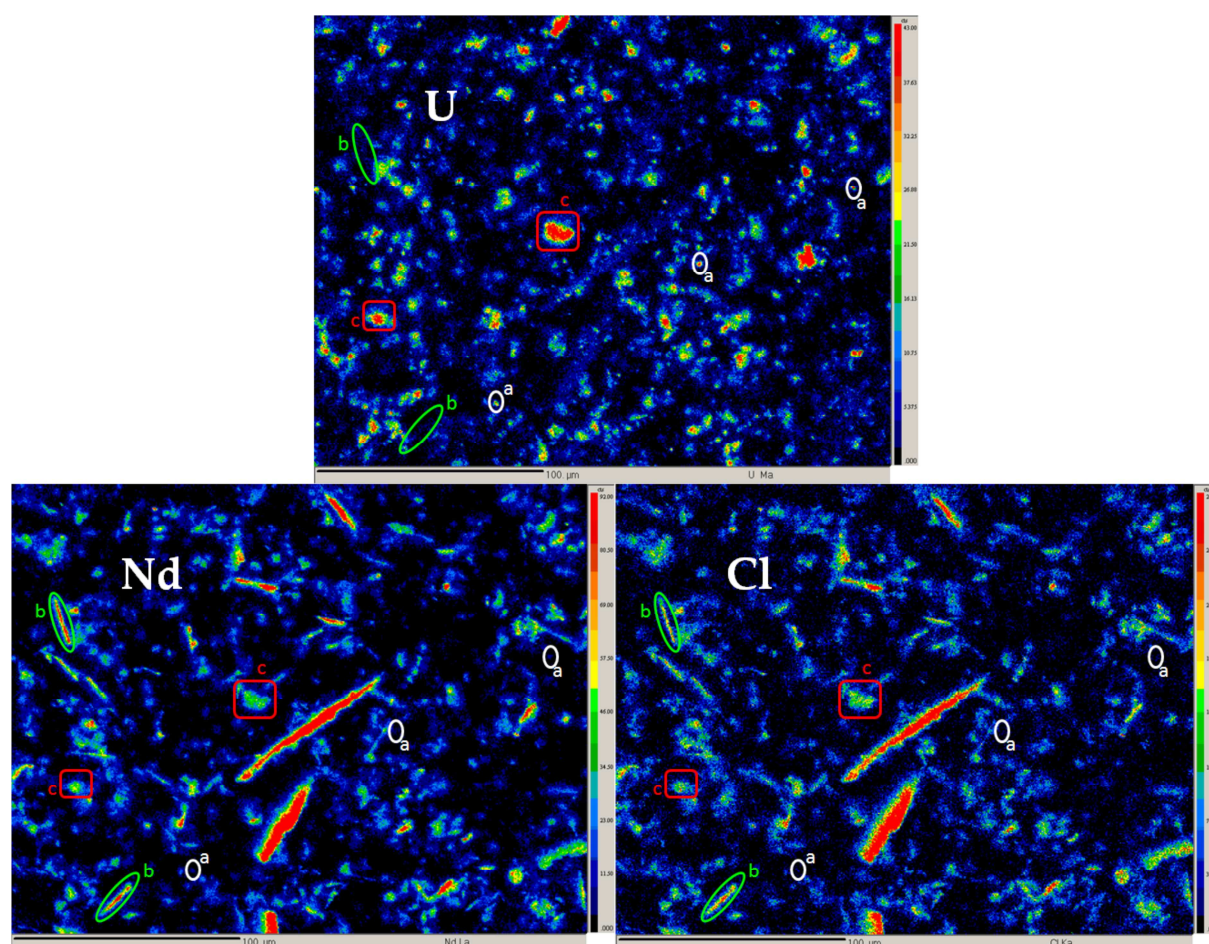


Figure 80 : Cartographies de l'uranium, du néodyme et du chlore réalisées à la microsonde de Castaing sur une coupe du solide obtenu par précipitation du néodyme (III) en présence d'uranium métallique, (a)  $\text{UO}_2$ , (b)  $\text{NdOCl}$ , (c)  $\text{UNdO}_3\text{Cl}$ .

L'oxychlorure  $U^{IV}Nd^{III}O_3Cl$  étant accompagné de deux phases en fortes proportions, la détermination de sa structure sur poudre n'a pu être menée à terme. Néanmoins, l'évolution des paramètres de maille peut être discutée (Tableau 19). En effet, comparativement à  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$ , l'augmentation du paramètre  $a$  peut s'expliquer par l'augmentation du rayon ionique lors de la substitution des atomes de cérium (IV) ( $r=0,97\text{Å}$ , CN8) par des atomes d'uranium (IV) ( $r=1,00\text{Å}$ , CN8) [SHA97]. A l'inverse, la diminution du paramètre  $c$  est plus surprenante. La dilatation de la quadruple couche fluorine rigide est donc probablement à l'origine d'un relâchement des tensions présentes dans la double couche de chlore plus souple, discuté dans la description de la structure de  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$ . Ce relâchement pourrait s'accompagner d'un rapprochement des blocs  $[M_4O_6]$  et donc d'une contraction du paramètre  $c$ .

Tableau 19 : Comparaison des paramètres de maille de  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  et de  $U^{IV}Nd^{III}O_3Cl$ .

	$Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$	$U^{IV}Nd^{III}O_3Cl$
$a$ (Å)	3,8948(2)	3,9203(1)
$c$ (Å)	12,467(2)	12,4247(5)
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	189,12(2)	190,95(1)

Il est intéressant de s'interroger sur le point commun qui lie l'apparition des oxychlorures  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  et  $U^{IV}Nd^{III}O_3Cl$ . La grande sensibilité des cations tétravalents vis-à-vis de la précipitation comparée à celle des cations trivalents, déjà discutée dans le chapitre 1 et mise en évidence lors de l'étude de la coprécipitation uranium-néodyme, rend d'autant plus surprenante la formation d'un composé contenant des métaux aux deux degrés d'oxydation. Pour  $Ce^{IV}(Nd_{0,7}Ce_{0,3})^{III}O_3Cl$  et  $U^{IV}Nd^{III}O_3Cl$ , cette structure est apparue au cours d'une production *in situ* modérée de cations tétravalents par oxydation, dans un système dans lequel la précipitation de cations trivalents sous forme  $LnOCl$  est en cours. Dans le cas d'une précipitation  $U(III)-Nd(III)$ , la sensibilité de l'uranium à l'oxydation a pour conséquence une apparition de cations au degré (IV) qui n'est plus modérée, empêchant la précipitation des cations trivalents.

*La coprécipitation uranium(III)-néodyme(III) à l'argon humide présente les performances attendues sur le caractère quantitatif de la méthode de conversion. Néanmoins, cette coprécipitation est à l'origine d'un mélange d' $UO_2$  et de  $NdOCl$ , sans formation de solution solide. Cette séparation s'explique par la plus grande sensibilité de l'uranium que du néodyme vis-à-vis de la précipitation. L'uranium précipite donc le premier sous forme  $UO_2$ .*

# CHAPITRE 4

## PRECIPITATION U(III)-Pu(III)



# Chapitre 4 : Précipitation

## U(III)-Pu(III)

L'étude de la précipitation à l'argon humide sur l'uranium (III) seul dans le sel fondu a mis en évidence la formation d'UO<sub>2</sub> comme unique composé, et donc une oxydation totale de l'élément au degré (IV). Cette méthode de conversion est ici appliquée à la précipitation du plutonium (III), qui est moins sensible à l'oxydation au degré (IV) que l'uranium, et donc potentiellement plus difficile à convertir sous PuO<sub>2</sub>.

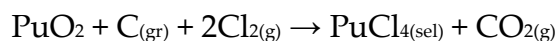
La précipitation du plutonium seul sera présentée dans un premier temps, avant de se pencher sur la coprécipitation U(III)-Pu(III), les deux actinides majeurs du combustible nucléaire irradié, où différents rapports U/Pu seront étudiés.

### I - Précipitation du Pu(III) seul

#### 1 - Montage expérimental

L'étude de la méthode de conversion à l'argon humide sur le plutonium a nécessité l'installation du montage en boîte à gants nucléarisée. Néanmoins, ce nouveau montage a été fabriqué de la manière la plus fidèle possible au montage utilisé en inactif. Une isolation du réacteur a été nécessaire afin d'éviter la montée de la boîte à gants en température (Figure 81).

La préparation du mélange LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) contenant 2% de plutonium (III) en solution est réalisée par conversion *in situ* d'un oxyde de plutonium PuO<sub>2</sub> en PuCl<sub>3</sub>. Cette conversion est réalisée par carbochloration, consistant à soumettre le chlorure fondu et l'oxyde à un bullage de chlore gazeux en présence de carbone graphite. La réaction peut alors être décrite de la manière suivante :



Le Pu<sup>4+</sup> en solution dans le chlorure fondu est instable et se réduit spontanément,



Le mélange de 40g de LiCl-CaCl<sub>2</sub> dans lequel plongent des tiges en graphite et contenant le PuO<sub>2</sub> est soumis à un bullage de Cl<sub>2</sub> à 2NL/heure pendant 1 heure par

l'intermédiaire d'un tube en carbone vitreux, puis le sel est maintenu sous atmosphère de chlore pendant 12 heures par fermeture du réacteur en amont et en aval. A l'issue de cette carbochloration, le chlore est purgé abondamment à l'argon et la dissolution effective du plutonium dans le sel fondu est contrôlée par prélèvement et dosage d'un échantillon de sel. Ces prélèvements présentent la couleur bleu caractéristique du plutonium (III) (Figure 82).

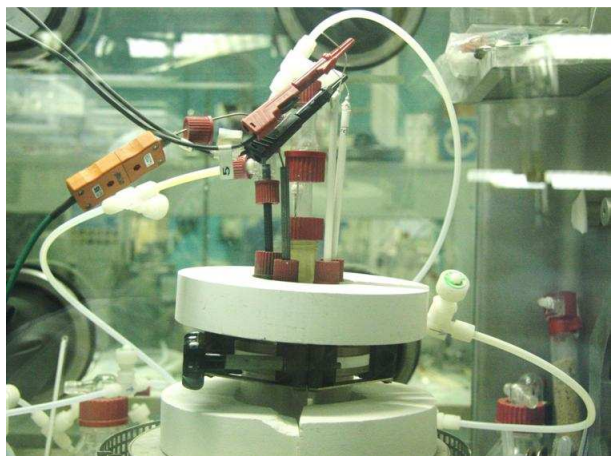


Figure 81 : Photo du montage de précipitation installé en boîte à gants.



Figure 82 : Prélèvement de sel contenant du Pu(III) solubilisé.

La précipitation du Pu(III) est réalisée par bullage d'argon humide pendant 4 heures. L'analyse de cette conversion est faite sous différents angles :

- le calcul du rendement de la précipitation est réalisé par prélèvement d'échantillons en fin de précipitation. Ces échantillons sont dissous dans l'eau distillée, filtrés et dosés par comptage alpha,
- La réaction est suivie à chaud grâce à l'utilisation d'électrode spécifique aux ions  $O^{2-}$  plongeant dans le sel fondu,
- L'identification du solide formé est réalisée par DRX.

## 2 - Rendement

Le dosage du plutonium se fait par comptage alpha. Cette technique de mesure exploite la forte activité alpha du plutonium. Connaissant les proportions isotopiques du plutonium utilisé (principalement composé de plutonium 239) et l'activité propre de chaque isotope, cette mesure d'activité permet de remonter à la quantité de matière analysée.

A l'image de ce qui a été réalisé pour les lanthanides et l'uranium, le prélèvement de sel à l'issue de la conversion à l'argon humide est dissous dans l'eau, filtré puis dilué dans une solution acide nitrique 0,5M. Le dosage de plutonium ainsi

obtenu permet de remonter à la concentration de plutonium non réagi dans le sel fondu.

Les mesures alpha des solutions préparées à partir du prélèvement de sel en fin de précipitation n'ont pas montré d'activité significativement supérieure au bruit de fond, ce qui indique que la précipitation est supérieure à 99,9%.

### 3 - Potentiométrie

Le passage en actif a également été l'occasion de mettre en place un suivi potentiométrique de la précipitation à l'aide des électrodes en zircone yttrée, spécifiques aux ions  $O^{2-}$  libres en solution, déjà présentées dans le chapitre 2 lors de la détermination de la constante de réaction de l'eau dans le sel fondu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>). L'utilisation de ces électrodes a l'avantage de permettre un suivi à chaud de la précipitation. En effet, la présence d'actinides en solution, qui sont très consommateurs d'ions  $O^{2-}$ , permet de maintenir une concentration très faible de ces ions au cours de la précipitation. Une fois la précipitation terminée, le bullage d'argon humide provoque une augmentation de la concentration en ions  $O^{2-}$  libres dans le sel qui se traduit par une chute du potentiel mesuré.

Pour des raisons pratiques, les électrodes utilisées pour le suivi de  $pO^{2-}$  au cours de la précipitation n'ont pas été recalibrées à chaque expérience (Pu seul présenté ici ou coprécipitations U-Pu présentées dans la partie suivante). Cependant, la calibration a pu être réajustée en un point en considérant le  $pO^{2-}$  de fin de précipitation à 1,5 après un excès de bullage de 2 heures environ et à l'issue du passage à l'argon sec (cf. Chapitre 2 Figure 24). Les valeurs de  $pO^{2-}$  mesurées sont donc indicatives et permettent d'avoir un suivi qualitatif de la précipitation.

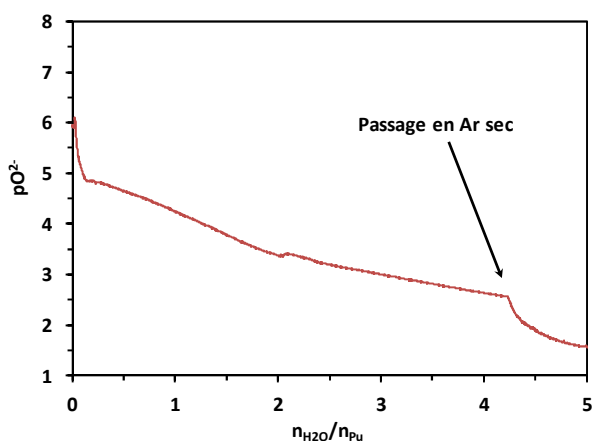
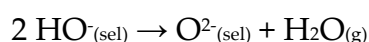


Figure 83 :  $pO^{2-}$  de la précipitation du Pu(III) seul initialement à 2% massiques dans LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) fondu, par bullage d'argon humide à 2NL/heure.

Les valeurs de potentiel mesurées sont enregistrées en continu. Le débit d'argon humide étant maintenu constant à 2NL/heure, les mesures de  $pO^{2-}$  peuvent être tracées en fonction du rapport  $n_{H_2O}/n_{Pu(III)}$  en considérant l'argon saturé en eau (Figure 83). Ainsi, la formation d'un composé tel que  $PuO_2$  devrait théoriquement présenter une chute de potentiel pour un rapport  $n_{H_2O}/n_{Pu(III)}$  de 2,  $Pu_2O_3$  pour un rapport de 1,5 et  $PuOCl$  pour un rapport de 1 si la réaction de l'eau dans le sel est totale (ce qui était le cas dans le chapitre 2).

La perturbation du signal mesuré pour un rapport de 2 environ est causée par un prélèvement d'échantillon de sel. L'absence de plutonium dans cet échantillon indique que la précipitation est déjà totale à cet instant. Néanmoins, il n'y a pas de chute franche de potentiel qui marque la fin de précipitation. Le potentiel présente un léger point d'inflexion pour un rapport de 1,5 environ, mais les faibles variations de pente rendent difficiles le positionnement de ce point d'inflexion avec précision.

Il est à noter que les valeurs  $n_{H_2O}/n_{Pu(III)}$  indiquées après le passage en argon sec n'ont pas de sens étant donné qu'il n'y a plus introduction d'eau à partir de cet instant. La variation du potentiel à partir du passage en argon sec est inattendue. En effet, la chute de potentiel témoigne d'une forte augmentation de la concentration du sel en ions  $O^{2-}$  libres, or les ions oxyde sont apportés par la réaction de l'eau dans le sel. Une stabilisation du  $pO^{2-}$  était donc attendue lors du passage en argon sec. Ce phénomène peut être expliqué en prenant en compte la présence d'ions hydroxyde dans le sel lorsque celui-ci est soumis à l'argon humide. Ainsi, le passage en argon sec s'accompagne d'une décomposition de ces hydroxydes, responsable d'une augmentation de la concentration en ions  $O^{2-}$ .



La présence d'ions hydroxyde dans le sel fondu est en accord avec l'observation d'hydroxychlorures  $Ln(OH)_2Cl$  formés en tant qu'intermédiaires dans la précipitation des lanthanides (cf. chapitre 2, Figure 46).

#### 4 - Caractérisation du précipité

Une fois la précipitation terminée, le sel est ramené à température ambiante. Il est ensuite dissous dans l'eau (Figure 84) puis filtré. Le précipité obtenu forme une poudre vert foncé et brillante (Figure 85).





Figure 84 : Bloc de sel à l'issue de la précipitation du Pu(III) et retour à température ambiante, en cours de dissolution dans l'eau.



Figure 85 : Précipité de plutonium, après dissolution du sel, filtration et séchage.

L'analyse DRX du précipité de plutonium obtenu met en évidence un mélange de  $\text{PuO}_2$  et de  $\text{PuOCl}$  (Figure 86). Le paramètre de maille du  $\text{PuO}_2$  de  $5,397(3)\text{\AA}$  indique qu'il s'agit d'un oxyde de plutonium stœchiométrique  $\text{PuO}_2$  (Tableau 20). Une partie du plutonium (III) s'oxyde donc au degré (IV) pour former l'oxyde  $\text{PuO}_2$  alors qu'une seconde partie reste au degré (III) et précipite sous forme oxychlorure. Ce comportement est tout à fait comparable à celui observé lors de la précipitation du cérium (III).

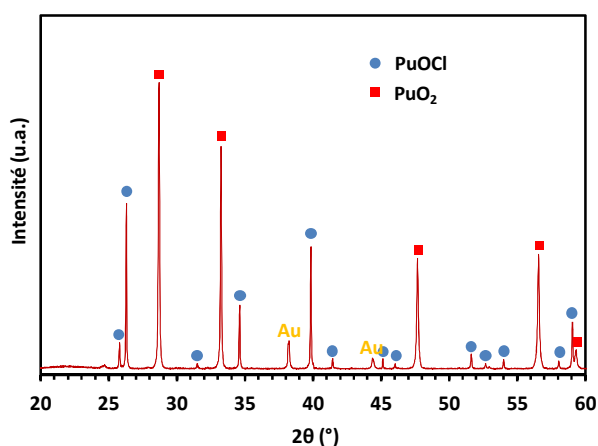


Figure 86 : Diagramme X du solide formé à l'issue de la précipitation par bullage d'argon humide du Pu(III) seul présent initialement à 2% massiques en milieu  $\text{LiCl-CaCl}_2$  (30-70% $_{\text{mol}}$ ).

Tableau 20 : Affinement des paramètres de maille de  $\text{PuO}_2$  et  $\text{PuOCl}$  issus de la précipitation du Pu(III) en milieu chlorure fondu.

Composé	Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ )
$\text{PuO}_2$	$a=5,397(3)$
$\text{PuOCl}$	$a=4,020(3)$ $c= 6,792(3)$

L'oxychlorure de plutonium (III) est isostructural aux oxychlorures  $\text{CeOCl}$  et  $\text{NdOCl}$  obtenus lors de l'étude sur les lanthanides. Le diagramme X de  $\text{PuOCl}$  présente une très forte orientation préférentielle selon la direction 001 révélatrice d'une morphologie en plaquettes, à l'image de ce qui a été observé pour les oxychlorures de cérium et de néodyme.

Afin de quantifier l'oxychlorure  $\text{PuOCl}$  formé, une partie du précipité est pesée puis dissoute dans l'acide chlorhydrique 1M. La solution obtenue prend alors la couleur bleu-violet, caractéristique d'une solution contenant des cations  $\text{Pu(III)}$  (Figure 87), en raison de la solubilisation de  $\text{PuOCl}$ . L'oxyde  $\text{PuO}_2$  est insensible à ces conditions. Ainsi, après filtration et séchage, la pesée du  $\text{PuO}_2$  permet de remonter à la proportion initiale des deux phases. L'oxyde  $\text{PuO}_2$  (Figure 88) représente 75% de la masse du précipité et l'oxychlorure  $\text{PuOCl}$  25%.



Figure 87 : Introduction du précipité de plutonium dans  $\text{HCl}$  1M avec dissolution sélective de  $\text{PuOCl}$ .



Figure 88 : Poudre de  $\text{PuO}_2$  à l'issue du lavage d'une partie du précipité de plutonium à l'acide 1M.

### 5 - Extrapolation des résultats du $\text{Pu(III)}$ sur le comportement de $\text{Np(III)}$ et $\text{Am(III)}$

On constate que sur les 4 éléments étudiés au cours de cette thèse (néodyme (III), cérium (III), uranium (III) et plutonium (III)), le comportement à la précipitation est relativement binaire, formant soit un oxychlorure  $\text{AnOCl}$  ou  $\text{LnOCl}$  en l'absence d'oxydation, soit un oxyde  $\text{AnO}_2$  ou  $\text{LnO}_2$  lors d'une oxydation, avec une coexistence possible des deux phénomènes. Ainsi, pour tenter de prédire le comportement à la précipitation du neptunium (III) et de l'américium (III) qui n'ont pas été étudiés au cours de cette thèse, la capacité des chlorures d'actinides et de lanthanides (III) à s'oxyder au degré (IV) sous forme  $\text{AnO}_2$  est évaluée par calcul sur le logiciel HSC 4.1 des  $\Delta_r G^0$  à  $700^\circ\text{C}$  des réactions suivantes (en corps purs, hors solvataion par les sels fondus)

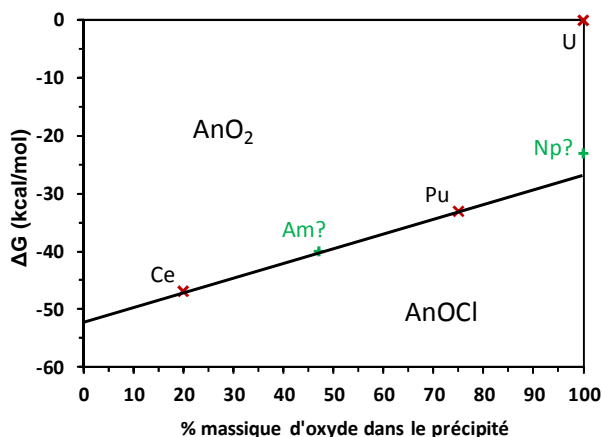
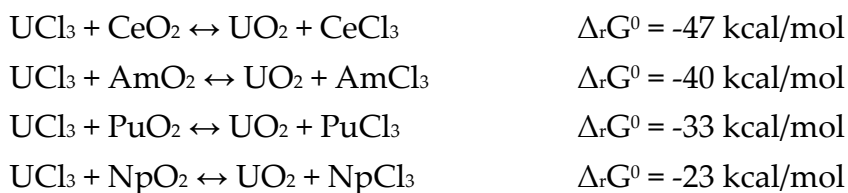


Figure 89 : Pourcentage massique d'oxyde dans le précipité, en fonction de l'énergie libre de la réaction  $\text{UCl}_3 + \text{MO}_2 \leftrightarrow \text{UO}_2 + \text{MCl}_3$ . Les valeurs pour Am et Np sont déduites par interpolation.

L'uranium, qui est l'élément le plus sensible à l'oxydation du degré (III) à (IV), sert ici de référence (Figure 89). Ces calculs mettent en évidence un comportement de l'américium intermédiaire entre le cérium et le plutonium. La précipitation de l'américium dans les mêmes conditions formerait donc probablement un mélange  $\text{AmO}_2$ - $\text{AmOCl}$  avec une proportion d'oxyde comprise entre 20% et 75% massiques. En ce qui concerne de Np(III), cet élément est plus sensible à l'oxydation que le Pu(III). Il précipiterait donc probablement entièrement sous forme  $\text{NpO}_2$ .

*La précipitation du plutonium (III) seul par l'argon humide ne s'accompagne pas d'une oxydation totale de l'élément au degré (IV). En effet, environ 25% du plutonium restent au degré (III) et précipitent alors sous forme  $\text{PuOCl}$ . Néanmoins, la majorité du précipité est composé d'oxyde de plutonium  $\text{PuO}_2$ , qui est la forme souhaitée dans le cadre de la refabrication de combustible nucléaire. Le comportement de cet élément est donc très proche de celui du cérium, mais avec une sensibilité supérieure vis-à-vis de l'oxydation.*

*A l'image de ce qui a été obtenu pour les lanthanides et l'uranium, la conversion du plutonium (III) à l'argon humide s'est, une fois de plus, révélée être quantitative avec une conversion totale dès le rapport  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Pu(III)}}$  de 2 indiquant une réaction totale ou quasi-totale de l'eau.*

## II - Coprécipitation U-Pu

Le comportement du plutonium (III) vis-à-vis de la précipitation à l'argon humide étant maintenant connu, l'étude est réalisée sur la coprécipitation U(III)-Pu(III). Les études réalisées sur le système U(III)-Nd(III) ont révélé l'absence de formation de solution solide entre les deux éléments en raison de la trop grande sensibilité de l'uranium (III) qui précipite le premier. Néanmoins, contrairement au néodyme qui ne peut pas s'oxyder, les résultats sur le plutonium ont révélé qu'une part importante du Pu(III) s'oxyde au degré (IV) et précipite alors sous forme  $\text{PuO}_2$ . On peut donc s'attendre à une différence de comportement vis-à-vis de la coprécipitation. Les compositions  $X_{\text{Pu}} = \text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) = 0,20 - 0,50$  et  $0,75$  seront étudiées.

### 1 - Préparation du chlorure fondu

Ici encore, l'obtention d'un chlorure fondu contenant du Pu(III) en solution est réalisée par carbochloration d'oxyde de plutonium dans  $\text{LiCl-CaCl}_2$  à  $700^\circ\text{C}$ . Cette opération est donc réalisée en l'absence d'uranium afin d'éviter sa réaction avec le chlore qui serait responsable de son oxydation jusqu'au degré (VI). Ainsi, une fois la carbochloration du plutonium terminée, le chlore est purgé abondamment, puis l'uranium est introduit à chaud sous forme  $\text{UCl}_3$  en poudre.

La présence de traces d'oxygène dans l'argon humide a d'importantes conséquences sur la coprécipitation. Il est donc nécessaire de purger à l'argon le flacon bulleur d'eau en amont du réacteur avant le début de la précipitation.

Toutes les coprécipitations sont réalisées sur 40g de sel au total contenant 2% massiques d'actinides. Elles sont réalisées par bullage d'argon humide à 2NL/heure. Ces conversions sont analysées suivant différents points :

- Le suivi à chaud de la précipitation a été réalisé par potentiométrie grâce aux électrodes spécifiques aux ions  $\text{O}^{2-}$ .
- Les concentrations d'uranium et de plutonium solubilisés dans le chlorure fondu sont contrôlées par prélèvement d'échantillons de sel, dissolution dans l'eau, filtration et dilution en solution acide. Le plutonium est ensuite dosé par comptage alpha et l'uranium par spectrométrie de masse (TIMS).
- Les précipités sont identifiés par analyse DRX.

## 2 - Potentiométrie

Le suivi potentiométrique du  $pO^{2-}$  dans le sel fondu a été réalisé sur l'ensemble des coprécipitations U(III)-Pu(III) ainsi que sur les précipitations des éléments seuls (Figure 90).

Contrairement au suivi potentiométrique du plutonium (III) seul présenté dans la partie précédente, le suivi du  $pO^{2-}$  réalisé sur la conversion de l'uranium (III) ( $X_{Pu}=0$ ) présente une chute brutale de potentiel en fin de précipitation. L'uranium (III) réagissant avec l'argon humide pour former un oxyde  $UO_2$ , la chute du  $pO^{2-}$  devrait théoriquement se situer au niveau du rapport  $n_{H_2O}/n_U$  de 2. Or expérimentalement, cette chute se situe au niveau d'un rapport de 1,5 environ. Un prélèvement de sel effectué juste après cette chute (visible sur le suivi de  $pO^{2-}$  en raison de la perturbation du signal), indique que la réaction de l'uranium est effectivement totale dès cet instant. Cette avance peut être expliquée par plusieurs raisons :

- 7% de l'uranium est déjà présent sous forme oxyde  $UO_2$  dans l' $UCl_3$  utilisé pour la préparation du sel fondu initial (cf. chapitre 3),
- Une partie de l'uranium est perdue par volatilisation (cf. chapitre 3),
- Prise possible d'humidité d' $UCl_3$  malgré les précautions d'usage ( $UCl_3$  en micro tube étanche sous argon).

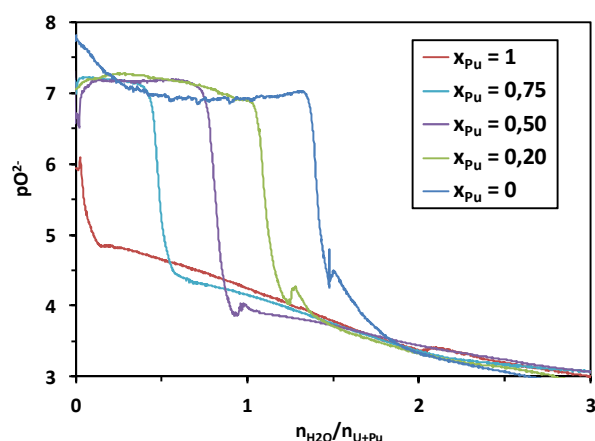


Figure 90 : Suivi du  $pO^{2-}$  des coprécipitations U(III)-Pu(III) initialement à 2% massiques dans  $LiCl-CaCl_2$  (30-70% $_{mol}$ ) fondu, par bullage d'argon humide à 2NL/heure, sur un domaine  $n_{H_2O}/n_U$  de 0 à 3.

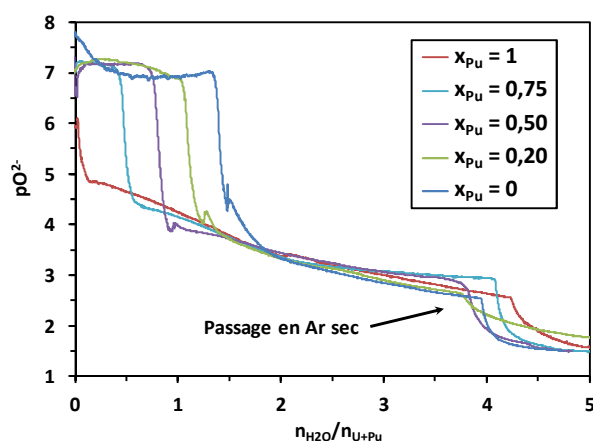


Figure 91 : Suivi du  $pO^{2-}$  des coprécipitations U(III)-Pu(III) initialement à 2% massiques dans  $LiCl-CaCl_2$  (30-70% $_{mol}$ ) fondu, par bullage d'argon humide à 2NL/heure, sur un domaine  $n_{H_2O}/n_U$  de 0 à 5.

En ce qui concerne les coprécipitations U(III)-Pu(III), la chute brutale de potentiel caractéristique de la fin de précipitation de l'uranium présente un décalage progressif clairement proportionnel à la quantité initiale d'U(III) présent dans le sel fondu. Ce phénomène semble donc indiquer qu'il y a une précipitation successive de

l'uranium (III), puis du plutonium (III). De plus, les  $pO^{2-}$  relevés en cours de précipitation du plutonium sont de 2 à 3 unités inférieures aux  $pO^{2-}$  relevés en cours de précipitation de l'uranium. Cet écart signifie que la conversion de l'uranium se déroule dans un sel 100 à 1000 fois moins concentré en ions  $O^{2-}$  que pour le plutonium, indiquant un caractère nettement plus sensible de l'uranium vis-à-vis de la précipitation.

La chute du potentiel lors du passage en argon sec après la fin de précipitation, qui a déjà été discutée dans la partie précédente sur la précipitation du plutonium seul, est observée dans l'ensemble des expérimentations réalisées (Figure 91).

### 3 - Dosage du sel en U(III) et Pu(III)

Afin de confirmer le caractère successif de la précipitation de l'uranium et du plutonium, des prélèvements de sel sont effectués à l'issue de chaque chute brutale de  $pO^{2-}$ . Les solutions préparées à partir de ces échantillons sont dosées par comptage alpha pour le plutonium et par spectrométrie de masse (TIMS) pour l'uranium.

Des prélèvements sont également faits avant le début de la précipitation pour contrôler la préparation du bain initial, et en fin de réaction pour évaluer le taux de conversion final (Tableau 21).

Tableau 21 : Pourcentages d'U et de Pu solubilisés dans le sel par rapport à la quantité de matière introduite initialement dans le chlorure fondu.

$X_{Pu}$	Conditions initiales		Après la chute de potentiel		Fin de la précipitation	
	U	Pu	U	Pu	U	Pu
0	65%		< 0,1%		< 0,1%	
0,20	55%	94%	< 1%	61%	< 0,1%	< 0,1%
0,50	85%	92%	< 1%	76%	< 0,1%	< 0,1%
0,75	26%	93%	< 1%	70%	< 0,1%	< 0,1%
1		89%				< 0,1%

#### A - Conditions initiales

Les prélèvements avant le début de la précipitation mettent en évidence un taux initial de plutonium compris entre 89% et 94% comparativement au taux attendu basé sur la masse de  $PuO_2$  introduit dans le sel pour la carbochloration. Cette différence est attribuée à des pertes en plutonium par volatilisation au cours de la carbochloration. Au cours de cette étape, le sel contenant du plutonium est maintenu 12 heures sous chlore, ce qui entraîne la formation de  $PuCl_4$  volatil en quantité

significative en raison du caractère peu complexant du sel utilisé. Ce composé est instable et se réduit spontanément en  $\text{PuCl}_3$  qui se condense sur les parois froides du réacteur (Figure 92). Il est à noter que, contrairement à l'uranium qui se volatilise en partie au cours de la précipitation, les pertes en plutonium sont liées à la préparation du mélange de chlorure initial et ne devrait donc pas poser de problème d'un point de vue du procédé qui n'utilise pas de chlore.



Figure 92 : Dépôt bleu de condensat de  $\text{PuCl}_3$ , sur les parties du tube initialement présent à l'intérieur du réacteur, causé par la volatilisation d'une partie du plutonium au cours de la carbochloration.

Les taux d'uranium initial mesurés sont incohérents avec les suivis potentiométriques et ne sont donc pas pris en compte. Cette erreur est peut être due à l'hydrolyse d'une partie du chlorure d'uranium lors de la dilution dans l'eau, qui est alors retenu au cours de la filtration.

### B - Dosages intermédiaires

Les dosages intermédiaires des échantillons de sel prélevés après la chute de potentiel mettent en évidence la présence d'une quantité très importante de plutonium (dans tous les cas plus de 50% du plutonium initialement introduit) alors que l'uranium n'est plus du tout détecté. La concentration n'étant pas attendue si faible pour ces échantillons, les solutions préparées ont initialement été diluées. Cette dilution explique que l'absence de détection ne permet pas d'affirmer une présence inférieure à 1% (Tableau 21). L'absence d'uranium confirme donc les observations effectuées lors des suivis potentiométriques, indiquant une précipitation de l'uranium dans un premier temps, suivie de la précipitation du plutonium.

### C - Taux de conversion

A l'issue de la précipitation, les prélèvements de sel ne présentent plus d'uranium, ni de plutonium en solution, indiquant ici encore une précipitation supérieure à 99,9%.

#### 4 - Caractérisation des précipités formés

Après retour du sel à température ambiante, les précipités sont isolés par dissolution du sel dans l'eau distillée et filtration. Les poudres obtenues lors des coprécipitations présentent toutes une couleur marron rouge, avec peu de nuances suivant la composition en uranium et en plutonium (Figure 93).

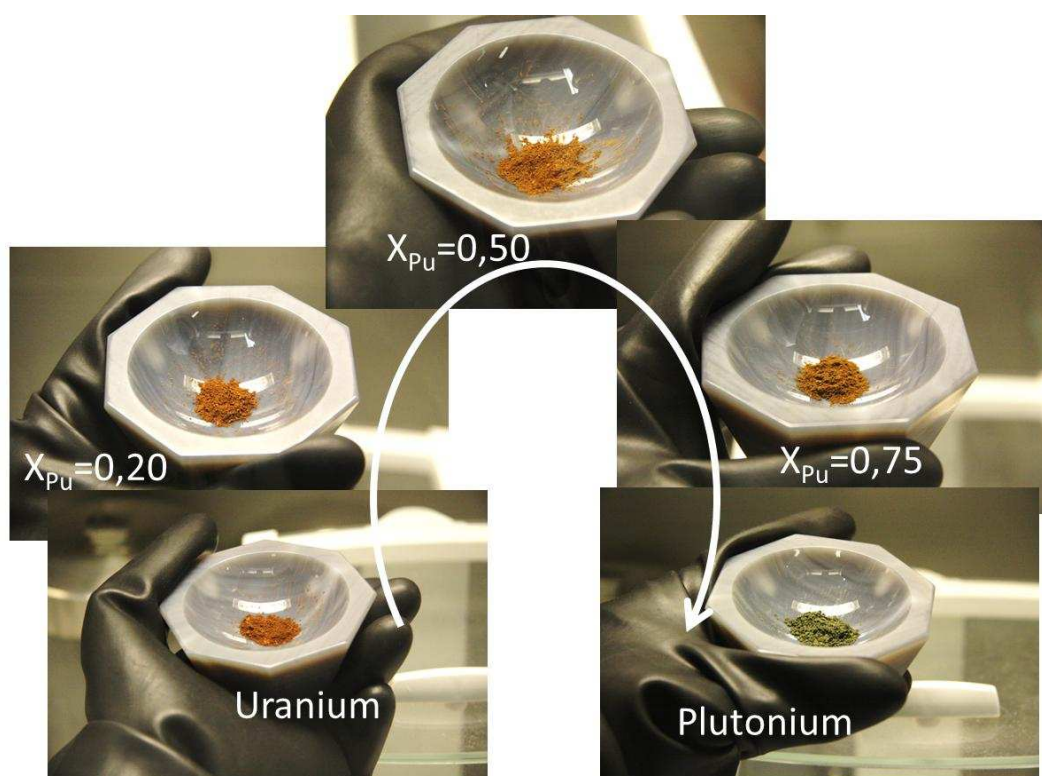


Figure 93 : Photo des précipités d'uranium et de plutonium pour un rapport initial dans le sel fondu de  $X_{Pu} = 0, 0,20, 0,50, 0,75$  et 1.

Les analyses DRX mettent en évidence un mélange d' $UO_2$  et de  $PuO_2$  pour les 3 compositions étudiées (Figure 94). Les deux éléments ne forment donc pas de solution solide, ce qui est cohérent avec le caractère successif de la précipitation de l'uranium et du plutonium. Néanmoins, on constate que, même pour la composition la plus riche en plutonium  $X_{Pu}=0,75$ , il n'y a pas formation de  $PuOCl$ , contrairement à la précipitation du plutonium seul. L'ensemble du plutonium (III) s'oxyde alors au degré (IV) et précipite sous forme  $PuO_2$ . Ce résultat est d'autant plus étonnant que l'uranium précipite le premier, ce qui a pour conséquence d'aboutir rapidement à un sel ne contenant plus que du plutonium en solution, ce qui est comparable à la



conversion du plutonium seul. On peut donc conclure que la présence d'UO<sub>2</sub> dans le sel fondu intervient dans la précipitation du Pu(III), en jouant le rôle de précurseur ou de catalyseur, aidant l'oxydation du Pu(III) au degré (IV), et amenant cet élément à précipiter sous forme PuO<sub>2</sub>. Si ce phénomène était amené à se vérifier sur l'américium, moins sensible à l'oxydation (Figure 89), cela augmenterait les chances de convertir totalement cet élément sous forme AmO<sub>2</sub> dans le cas d'une coprécipitation U(III)-Am(III).

Contrairement aux oxydes PuO<sub>2</sub> formés lors des coprécipitations U(III)-Pu(III), l'oxyde de plutonium formé dans la précipitation de Pu(III) seul présente une légère orientation préférentielle suivant la direction 002. Ce phénomène laisse donc supposer une morphologie différente, pouvant provenir de mécanismes de précipitation différents, tendant une fois de plus à indiquer que la présence d'UO<sub>2</sub> dans le sel fondu joue un rôle lors de la précipitation du plutonium.

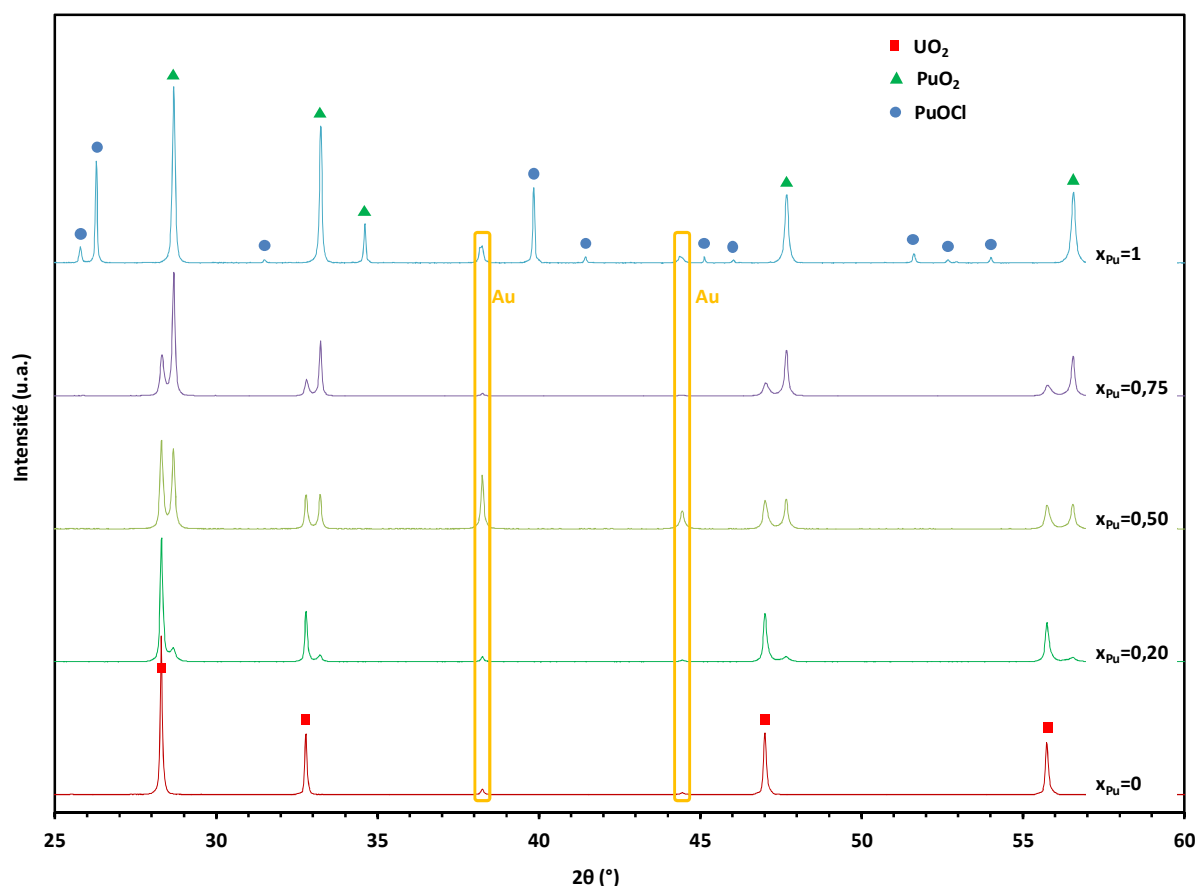


Figure 94 : Diagrammes X des précipités obtenus suivant la proportion  $X_{Pu}=Pu/(U+Pu)$  initiale dans LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>).

Les paramètres de maille affinés pour les différents oxydes UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> obtenus lors des coprécipitations sont très proches de ceux obtenus en uranium seul ou plutonium seul (Figure 95), confirmant une séparation des deux éléments. Une

introduction de Pu(IV) dans l'oxyde  $\text{UO}_2$  ou d'U(IV) dans l'oxyde  $\text{PuO}_2$  ne peut être totalement exclue, mais, si elle a lieu, elle serait présente uniquement en quantité très limitée.

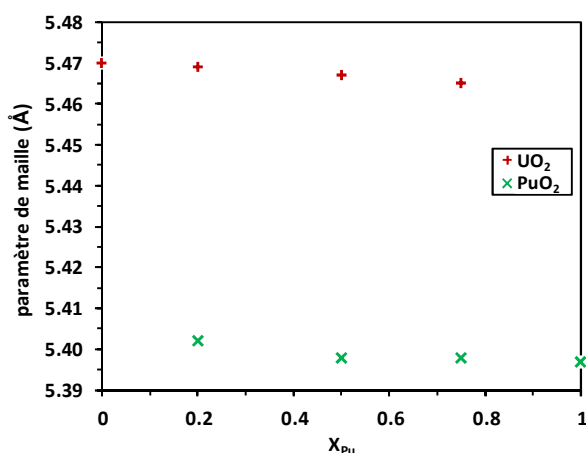


Figure 95 : Affinement des paramètres de maille de  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  obtenus suivant la proportion  $X_{\text{Pu}} = \text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu})$  initiale dans  $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$  (30-70%<sub>mol</sub>).

Ces résultats sur la coprécipitation U(III)-Pu(III) sont très positifs du point de vue du procédé. En effet, quelle que soit la composition U-Pu en milieu chlorure fondu, la conversion à l'argon humide aboutit directement à la forme oxyde  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  compatible avec la fabrication de combustible nucléaire.

Dans le chapitre 1, il avait été mis en évidence la plus grande sensibilité des actinides (IV) par rapport aux actinides (III) vis-à-vis de la précipitation. Dans notre étude, l'uranium et le plutonium sous tous deux solubilisés aux degrés (III) dans le sel  $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$  à 700°C. Néanmoins, les deux éléments précipitant sous forme  $\text{AnO}_2$ , la conversion s'accompagne d'un phénomène d'oxydation. On peut donc conclure que le premier élément à précipiter est l'élément le plus sensible à l'oxydation au degré (IV), ce qui expliquerait pourquoi l'uranium précipite en premier. Par extrapolation de ce résultat, on peut s'attendre, pour une coprécipitation de l'ensemble des actinides du combustible, à une précipitation consécutive de U(III), Np(III), Pu(III), Am(III) et enfin Cm(III).

*La coprécipitation U(III)-Pu(III) aboutit pour tous les rapports  $X_{Pu}$  étudiés ( $0 \leq X_{Pu} \leq 0,75$ ) à un mélange d'oxyde  $UO_2$  et  $PuO_2$ . Il n'y a pas formation de solution solide entre les deux oxydes. Néanmoins, ce résultat met en évidence l'obtention, dès l'étape de conversion en sel fondu, de la forme oxyde désirée dans le cadre de la refabrication de combustible nucléaire. L'argon humide a donc le caractère oxydant « modéré » nécessaire à la conversion des deux éléments au degré (IV). La présence d'uranium dans le chlorure fondu semble aider l'oxydation du plutonium au degré (IV), ce qui permet d'éviter la précipitation cet élément sous forme  $PuOCl$ .*

*La formation d'un mélange biphasique est causée par une précipitation successive de l'uranium et du plutonium. En effet, l'uranium qui est plus sensible à l'oxydation au degré (IV) devient, par conséquence, plus sensible à la conversion sous forme  $UO_2$  par l'argon humide.*



CONCLUSIONS ET  
PERSPECTIVES



# Conclusions et perspectives

Les études menées sur la conversion en milieu LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>omol</sub>) à 700°C par l'argon humide ont mis en évidence la pertinence de ce choix de méthode de conversion dans le cadre du refabrication de combustible nucléaire.

1 - Tout d'abord, le caractère quantitatif a été mis en avant que ce soit sur les systèmes simulants ou sur les systèmes réels U(III)-Pu(III). Le taux d'actinides résiduels dans le sel fondu en fin de précipitation est en effet difficilement détectable, ce qui permet de conclure à une précipitation supérieure à 99,9%. De plus, l'argon humide s'est révélé très réactif avec une réaction totale ou quasi-totale de l'eau dans le sel fondu, malgré un temps de contact très limité entre le gaz et le sel.

2 - L'importance des conditions d'oxydo-réduction au cours de la conversion a été mise en avant. En effet, la précipitation de l'uranium (III) seul par argon humide donne comme unique composé l'oxyde UO<sub>2</sub>. Cet élément craint néanmoins la présence de traces d'oxygène dans l'argon humide, qui suffisent à provoquer une suroxydation de l'uranium pouvant aller jusqu'à la formation d'un uranate CaUO<sub>4</sub> et qui est donc responsable d'une pollution au calcium. Le précipité de plutonium contient, quant à lui, 25% de PuOCl. Pour cet élément seul, l'argon humide n'est donc pas suffisamment oxydant pour une oxydation totale de Pu(III) en Pu(IV), provoquant une pollution du précipité par le chlore. Pourtant, la coprecipitation U(III)-Pu(III) ne contient que de l'oxyde, présent sous forme d'un mélange UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>. Cette méthode de conversion possède donc un caractère oxydant modéré, permettant de ne pas oxyder l'uranium au-delà du degré (IV), tout en permettant l'oxydation totale du Pu(III) en Pu(IV), qui est visiblement aidée par la présence d'uranium dans le sel fondu.

3 - Pour les deux lanthanides Ce(III) et Nd(III) et les deux actinides U(III) et Pu(III) étudiés au cours de cette thèse, la précipitation à l'argon humide possède un comportement relativement binaire avec, soit une précipitation s'accompagnant d'un phénomène d'oxydation donnant lieu à la formation d'un oxyde MO<sub>2</sub>, soit une précipitation sans oxydation, aboutissant à un oxychlorure MOCl. Pour le cérium et

le plutonium, il y a coexistence de deux comportements avec l'obtention d'un mélange oxyde et oxychlorure.

4 - En ce qui concerne les études de coprécipitation, elles ont mis en évidence un comportement relativement singulier de l'uranium. Contrairement aux coconversions Ce(III)-Nd(III) aboutissant à la formation de solutions solides, la très grande sensibilité de l'uranium (III) à la précipitation empêche cet élément de former des solutions solides, que ce soit en système simulant U(III)-Nd(III) ou en système réel U(III)-Pu(III). La facilité de l'uranium (III) à s'oxyder au degré (IV) est mise en cause dans cette sensibilité à la précipitation.

La conversion des actinides par l'argon humide est donc une méthode prometteuse pour l'étape finale de retraitement du combustible irradié. Elle est quantitative et aboutit en une étape à l'obtention des oxydes d'actinide  $AnO_2$ , forme désirée dans le cadre de la refabrication de combustible nucléaire. Les efforts de recherche sur ce procédé méritent donc d'être approfondis.

1 - Le contexte initial se situant dans une optique de gestion groupée de l'ensemble des actinides, les études de coprécipitation peuvent maintenant être réalisées en intégrant les actinides mineurs. La coprécipitation U(III)-Am(III) mérite une attention particulière. En effet, en raison du caractère moins sensible de l'américium vis-à-vis de l'oxydation au degré (IV), cet élément risque d'avantage de former des oxychlorures.

2 - Les deux difficultés principales qui ont été mis en évidence sur la conversion à l'argon humide sont (i) la pollution du précipité par le calcium, évalué à 1% massique environ et (ii) le caractère volatil de l'uranium dans les conditions de précipitation, en raison de la formation d' $UCl_4$ . L'utilisation d'un sel fondu composé uniquement de LiCl pourrait être une réponse à ces difficultés. En effet, outre de régler les problèmes de pollution au calcium, ce chlorure fondu est un sel un peu plus complexant, pouvant donc limiter le caractère volatil d' $UCl_4$ . De plus, ce sel peut être utilisé à plus basse température. Il mériterait donc de faire l'objet d'une étude approfondie, non seulement sur l'étape amont dans le procédé afin de vérifier si ses performances permettent son utilisation pour la dés extraction oxydante des actinides métalliques présent dans l'aluminium fondu, mais également sur l'étape de précipitation afin de confirmer les améliorations espérées.

3 - La coprécipitation de l'uranium et du plutonium forme un mélange d'oxydes  $UO_2$  et  $PuO_2$ . Il serait donc intéressant d'évaluer l'homogénéité de répartition des deux éléments dans le précipité. De plus, afin de terminer entièrement la boucle du procédé de retraitement pyrochimique, l'étude du comportement du



précipité obtenu lors du pastillage et du frittage permettrait de confirmer l'utilisation des poudres obtenues pour la refabrication de combustible nucléaire. Cette étape se déroulant à haute température, elle pourrait être à l'origine de la formation des solutions solides initialement espérées qui n'ont pas pu être obtenues au cours de l'étape de conversion en sel fondu.

4 - L'étude sur le système U(III)-Pu(III) a montré que la présence d'uranium semblait être responsable de l'oxydation totale du plutonium au degré (IV), phénomène particulièrement intéressant, permettant d'éviter la formation de PuOCl. Il serait intéressant de confirmer cette propriété sur la précipitation du cérium (III), moins sensible à l'oxydation au degré (IV). Les précipités obtenus formeraient dans ce cas un mélange UO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>. Ce système semi-simulant serait alors proche des systèmes réels tel que U(III)-Pu(III) voir U(III)-Am(III), et permettrait de réaliser de nombreuses études sur un système peu actif (morphologies, surfaces spécifiques, évaluation de l'homogénéité du précipité en cérium et uranium, comportement au frittage, approfondissement de la pollution au calcium, utilisation d'autres sels fondus, etc...).

5 - Bien que la conversion des actinides ait été caractérisée comme étant quantitative dans le sel fondu, l'acquisition de données thermodynamiques telles que les constantes de solubilité des différents solides d'actinides obtenus permettrait de mieux évaluer les taux de conversion en fin de précipitation. De plus, l'acquisition de ces données se faisant par suivi potentiométrique en sel fondu, elles permettraient d'en déduire les concentrations d'actinides résiduels en fin de précipitation en conditions réelles (milieu chlorure fondu à 700°C).

6 - D'un point de vue technologique, une méthode de séparation entre le sel fondu et le précipité, adaptable à un procédé industriel, doit être développée (distillation du sel, centrifugation). De plus, en vue du recyclage du sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>), ce dernier doit être débarrassé de l'excès d'ions oxyde qu'il contient à l'issue de la précipitation, pour pouvoir être réutilisé dans l'étape de dés extraction oxydante.



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES



# Références

## Bibliographiques

- [BER08] Y. Castrillejo, R. Fernandez, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez  
Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm-Al alloy from molten chlorides  
*Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6212-6222.
- [BRA54] G. Brauer, H. Gradinger  
Uder heterotype mischphasen bei seltenerdoxyden .1  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 276 (1954) 209-226.
- [BYC00] A.V. Bychkov, O.V. Skiba, S.K. Vavilov, M.V. Kormilitzyn, A.G. Osipenco  
Overview of RIAR activity on pyroprocess development and application to oxide fuel and plans in the coming decade  
in: AEN-NEA (Ed.) OECD/NEA Workshop on pyrochemical Separations, Avignon, France, 2000, pp. 37-45.
- [CAR08] C. Caravaca, A. Laplace, J. Vermeulen, J. Lacquement  
Determination of the E-pO<sub>2</sub>- stability diagram of plutonium in the molten LiCl-KCl eutectic at 450 °C  
*J. Nucl. Mater.*, 377 (2008) 340-347.
- [CAS02] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez  
Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides  
*J. Electroanal. Chem.*, 522 (2002) 124-140.
- [CAS03] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, P. Diaz Arocas  
Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt at 550 °C  
*J. Electroanal. Chem.*, 545 (2003) 141-157.
- [CAS09] Y. Castrillejo, R. Fernandez, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez  
Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm-Al alloy from molten chlorides  
*Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6212-6222.
- [CEA08] CEA, Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé  
*Le Moniteur*, (2008).
- [CHA05] S.V. Chavan, M.D. Mathews, A.K. Tyagi  
Phase relations and thermal expansion studies in the CeO<sub>2</sub>-NdO<sub>1.5</sub> system  
*Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 1558-1568.

- [CHA06] K.R. Chakraborty, P.S.R. Krishna, S.V. Chavan, A.K. Tyagi  
A neutron diffraction study on ceria-neodia solid solutions  
*Powder Diffr.*, 21 (2006) 36-39.
- [CHO06] Y.J. Cho, H.C. Yang, H.C. Eun, E.H. Kim, I.T. Kim  
Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in  
LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging  
*J. Nucl. Sci. Technol.*, 43 (2006) 1280-1286.
- [CHO09a] Y.Z. Cho, G.H. Park, H.C. Yang, D.S. Han, H.S. Lee, I.T. Kim  
Minimization of eutectic salt waste from pyroprocessing by oxidative  
precipitation of lanthanides  
*J. Nucl. Sci. Technol.*, 46 (2009) 1004-1011.
- [CHO09b] Y.Z. Cho, H.C. Yang, G.H. Park, H.S. Lee, I.T. Kim  
Treatment of a waste salt delivered from an electrorefining process by an  
oxidative precipitation of the rare earth elements  
*J. Nucl. Mater.*, 384 (2009) 256-261.
- [CHO10] Y.H. Cho, T.-J. Kim, S.E. Bae, Y.J. Park, H.J. Ahn, K. Song  
Electronic absorption spectra of U (III) ion in a LiCl-KCl eutectic melt at 450  
degrees C  
*Microchem. J.*, 96 (2010) 344-347.
- [CLA06] D.L. Clark, S.S. Hecker, G.D. Jarvinen, M.P. Neu  
Plutonium, The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements  
in: L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Eds.), Springer Netherlands, 2006, 813-  
1264.
- [COM82] R. Combes, B. Tremillon, F. Deandrade, M. Lopes, H. Ferreira  
Definition and use of an oxoacidity function-omega for the comparison of acidity  
levels at 1000-K of some chloride melts involved in electrometallurgic processes  
*Analytical Letters Part a-Chemical Analysis*, 15 (1982) 1585-1600.
- [CON05] O. Conocar, N. Douyere, J. Lacquement  
Extraction behavior of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid  
aluminum system  
*J. Nucl. Mater.*, 344 (2005) 136-141.
- [COR83] E.H.P. Cordfunke, W. Ouweltjes, P. Vanvlaanderen  
Standard enthalpies of formation of uranium-compounds .10. Uranium oxide  
chlorides  
*J. Chem. Thermodyn.*, 15 (1983) 237-243.
- [COS08] G. Costa, C. Artini, A. Ubaldini, M. Carnasciali, P. Mele, R. Masini  
Phase stability study of the pseudobinary system Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<1350°C)  
*J. Therm. Anal. Calorim.*, 92 (2008) 101-104.
- [DRO05] J. Drozdzyński  
Tervalent uranium compounds  
*Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 2351-2373.

- [EUN07] H.C. Eun, Y.J. Cho, H.C. Yang, H.S. Park, E.H. Kim, I.T. Kim  
Study on the oxidizing reaction of rare-earth chlorides ( $\text{CeCl}_3$  and  $\text{PrCl}_3$ ) in LiCl-KCl eutectic salt by  $\text{O}_2$  injection  
J. Radioanal. Nucl. Chem., 274 (2007) 621-624.
- [GOR76] V.F. Gorbunov, G.P. Novoselov, S.A. Ulanov  
Study of interaction of uranium, plutonium and rare earth fluorides with some metal oxides in fluoric salt melts. La, Ce  
Radiokhimiya-USSR, 18 (1976) 109-114.
- [GRE06] I. Grenthe, J. Drożdżyński, T. Fujino, E.C. Buck, T.E. Albrecht-Schmitt, S.F. Wolf  
Uranium, The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements  
in: L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger (Eds.), Springer Netherlands, 2006, 253-698.
- [GRI05] T.R. Griffiths, V.A. Volkovich, I. May, J.M. Charnock, A.I. Bhatt, B. Lewin  
Structures of chloro-uranium species in molten LiCl-BeCl<sub>2</sub> eutectic: A combined X-ray and electronic absorption spectroscopy study  
J. Nucl. Mater., 344 (2005).
- [GRI99] T.R. Griffiths, V.A. Volkovich  
A review of the high temperature oxidation of uranium oxides in molten salts and in the solid state to form alkali metal uranates, and their composition and properties  
J. Nucl. Mater., 274 (1999) 229-251.
- [GRO55] F. Gronvold  
High-temperature X-Ray study of uranium oxides in the  $\text{UO}_2$ - $\text{U}_3\text{O}_8$  region  
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1 (1955) 357-370.
- [GUE11] C. Gueneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.-C. Dumas, S. Gosse, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, R.J.M. Konings  
Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U-Pu-O-C systems  
J. Nucl. Mater., 419 (2011) 145-167.
- [HAY05] H. Hayashi, K. Minato  
Stability of lanthanide oxides in LiCl-KCl eutectic melt  
J. Phys. Chem. Solids, 66 (2005) 422-426
- [HOE61] H.R. Hoekstra, S. Siegel  
The Uranium-Oxygen System -  $\text{U}_3\text{O}_8$ - $\text{UO}_3$   
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 18 (1961) 154-165.
- [HOL02] J. Hölsä, M. Lahtinen, M. Lastusaari, J. Valkonen, J. Viljanen  
Stability of rare-earth oxychloride phases: Bond valence study  
J. Solid State Chem., 165 (2002) 48-55.
- [HOL95] J. Hölsä, E. Kestilä, K. Koski, H. Rahiala  
X-ray powder diffraction and vibrational study of the solid solutions in  $(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)\text{OCl}$  (RE=Gd and Y)  
J. Alloys Compd., 225 (1995) 193-197.

- [HOR11] D. Horlait, L. Claparede, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux, R. Podor  
Stability and structural evolution of  $Ce_{1-x}IVLn_xIII O_{2-x/2}$  solid solutions: A coupled  $\mu$ -raman/XRD approach  
Inorg. Chem., 50 (2011) 7150-7161.
- [KAN09] Y.H. Kang, S.C. Hwang, H.S. Lee, E.H. Kim, S.W. Park, J.H. Lee  
Effects of neodymium oxide on an electrorefining process of uranium  
J. Mater. Process. Technol., 209 (2009) 5008-5013.
- [KAT95] Y. Katayama, R. Hagiwara, Y. Ito  
Precipitation of rare-earth compounds in LiCl-KCl eutectic  
J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2174-2178.
- [KIM11] T.-J. Kim, Y. Jung, J.-B. Shim, S.-H. Kim, S. Paek, K.-R. Kim, D.-H. Ahn, H. Lee  
Study on physicochemical properties of  $U^{3+}$  in LiCl-KCl eutectic media at 773 K  
J. Radioanal. Nucl. Chem., 287 (2011) 347-350.
- [LAC09] J. Lacquement, H. Boussier, A. Laplace, O. Conocar, A. Grandjean  
Potentialities of fluoride-based salts for specific nuclear reprocessing: Overview of the R&D program at CEA  
J. Fluorine Chem., 130 (2009) 18-21.
- [LAM05] D. Lambertin, S. Ched'homme, G. Bourges, S. Sanchez, G. Picard  
Plutonium chemical properties in NaCl-KCl and  $CaCl_2$  at 1073 K  
J. Nucl. Mater., 341 (2005) 124-130.
- [LEE10] S.H. Lee, C.H. Cho, Y.S. Lee, H.S. Lee, J.G. Kim  
Chemical reactivity of oxide materials with uranium and uranium trichloride  
Korean J. Chem. Eng., 27 (2010) 1786-1790.
- [LID92] D.R. Lide  
Handbook of chemistry and physics 73<sup>rd</sup> Edition  
1992-1993.
- [LOO64] B.O. Loopstra  
Neutron Diffraction Investigation of  $U_3O_8$   
Acta Crystallographica, 17 (1964) 651-&.
- [LOO70] B.O. Loopstra  
Structure of Beta- $U_3O_8$   
Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry, B 26 (1970) 656-&.
- [MAH01] K.H. Mahendran, S. Nagaraj, R. Sridharan, T. Gnanasekaran  
Differential scanning calorimetric studies on the phase diagram of the binary LiCl- $CaCl_2$  system  
J. Alloys Compd., 325 (2001) 78-83.
- [MAR07] P. Martin, S. Grandjean, C. Valot, G. Carlot, M. Ripert, P. Blanc, C. Hennig  
XAS study of  $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$  solid solutions  
J. Alloys Compd., 444 (2007) 410-414.



- [MAR86] L. Martinot, J. Fuger  
Determination of solubility products of various actinide oxides in the (Na-K)Cl and (Li-K)Cl eutectics and calculation of new potential-pO<sub>2</sub> diagrams  
J. Less-Common Met., 120 (1986) 255-266.
- [MAR89] L. Martinot, M. Ligot  
The potential pO<sub>2</sub> diagrams of uranium and the feasibility of a pyrochemical head-end treatment of nuclear-fuels in molten chlorides  
J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 136 (1989) 53-60.
- [MAS72] N. Masaki, K. Doi  
Analysis of the superstructure of U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> by neutron diffraction  
Acta Crystallographica Section B, 28 (1972) 785-791.
- [MAZ08] L. Mazeina, A. Navrotsky, M. Greenblatt  
Calorimetric determination of energetics of solid solutions of UO<sub>2+x</sub> with CaO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
J. Nucl. Mater., 373 (2008) 39-43.
- [MEN11] E. Mendes, O. Conocar, A. Laplace, N. Douyère, J. Lacquement, M. Miguiriditchian  
Actinides oxidative back-extraction from liquid aluminium in molten chloride media, Proceeding of molten salts chemistry and technology MS-9, Trondheim, (2011).
- [OSI97] A.G. Osipenko, P.T. Porodnov, O.V. Skiba, A.V. Bychkov, L.G. Babikov, J. Lacquement, P. Prossard, J. Bourges, B. Sicard  
Conversion of Weapon-Grade Plutonium into Nuclear Mox Fuel by Pyrochemical Methods  
in: T.T. Publications (Ed.) Molten Salts 5, Dresde, Germany, 1997, pp. 533-536.
- [PAS60] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, 1960, Tome XIII.
- [PET00] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus  
JANA2006, in, 2000, The Crystallographic Computing System  
Institute of Physics Academy of Sciences of the Czech Republic Praha.
- [PIA98] A. Pialoux, B. Touzelin  
High-temperature X-ray diffraction analysis of the U-Ca-O system  
J. Nucl. Mater., 255 (1998) 14-25.
- [PIT93] W. Pitschke, H. Hermann, N. Mattern  
Microabsorption of scattered X-Rays and its dependence on incidence angle in the nonsymmetric reflection case  
J. Appl. Crystallogr., 26 (1993) 132-134.
- [POL08] I.B. Polovov, V.A. Volkovich, J.M. Charnock, B. Kralj, R.G. Lewin, H. Kinoshita, I. May, C.A. Sharrad  
In Situ Spectroscopy and Spectroelectrochemistry of Uranium in High-Temperature Alkali Chloride Molten Salts  
Inorg. Chem., 47 (2008) 7474-7482.

- [SAC05] A. Sachdeva, S.V. Chavan, A. Goswami, A.K. Tyagi, P.K. Pujari  
Positron annihilation spectroscopic studies on Nd-doped ceria  
*J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2062-2066.
- [SAT05] F. Sato, A. Fukushima, M. Myochin, T. Namba, M.V. Kormilitsyn, V.S. Ishunin,  
A.V. Bychkov, T. Inagaki  
Effect of Ce ions on MOX codeposition in oxide-electrowinning reprocessing  
*J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 675-680.
- [SHA76] R. Shannon  
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in  
halides and chalcogenides  
*Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 32 (1976) 751-767.
- [SMI01] D.M. Smith, M.P. Neu, E. Garcia, V.R. Dole  
Reaction chemistry of plutonium with vanadium pentoxide in molten salts  
*J. Alloys Compd.*, 319 (2001) 258-265.
- [THI06] C. Thiébaud, G. Bourgès, D. Lambertin, L. Pescayre  
Pu pyrochemistry spent salts treatment by oxidation and distillation  
in: M.E. Schlesinger (Ed.) EPD Congress, TMS The mineral, Metals & Materials  
Society, 2005, pp. 1021-1025.
- [TRE93] B. Trémillon  
Electrochimie analytique et réaction en solution  
Tome 1, 1993.
- [VAV84] S.K. Vavilov, G.N. Kazantsev, O.V. Shishalov  
A spectrophotometric study of the equilibrium in the reaction  $\text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}^- =$   
 $\text{PuO}_2^+ + 1/2 \text{Cl}_2$  in a NaCl-2CsCl melt  
*At. Energ.*, 56 (1984) 93-97.
- [VIG12] J.-F. Vigier, C. Renard, N. Henry, A. Laplace, F. Abraham  
Molten Salt Synthesis of a Mixed-Valent Lanthanide(III/IV) Oxychloride with an  
Unprecedented Sillen X<sub>24</sub> Structure: Ce<sub>1.3</sub>Nd<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>Cl  
*Inorg. Chem.*, 51 (2012) 4352-4358.
- [VOL03] V.A. Volkovich, I. May, A.I. Bhatt, T.R. Griffiths, J.M. Charnock, B. Lewin  
A combined electronic adsorption and X-ray absorption spectroscopy study of  
uranium in oxidation states III, IV, V and VI in molten LiCl  
in: H.A. Øye, A. JagtØyen (Eds.) International Symposium on Ionic Liquids in  
Honour of Marcelle Gaune-Escard, Carry le Rouet, France, 2003, pp. 501-505.
- [YAM00] K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka  
Evaluation of thermal properties of mixed oxide fuel by molecular dynamics  
*J. Alloys Compd.*, 307 (2000) 1-9.
- [ZEI28] F.C. Zeisberg  
International Critical Tables, partial vapor pressures of aqueous solutions of  
HCl  
vol. III, vapor pressure lowering p. 292 (1928).

- [ZHA04] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S.W. Chan  
Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy  
Surf. Sci., 563 (2004) 74-82.

**Résumé : synthèse d'oxydes d'actinides en milieu chlorure fondu – Etudes structurales et mécanismes réactionnels.**

Les procédés pyrochimiques font l'objet de nombreuses études en tant qu'alternatives potentielles aux procédés hydrométallurgiques pour le traitement du combustible nucléaire irradié. Le procédé pyrochimique développé au CEA aboutit à l'isolation des actinides solubilisés au degré d'oxydation (III) dans un sel LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) à 700°C. L'étude réalisée au cours de cette thèse concerne la conversion de ces actinides sous forme oxyde, afin de refabriquer du combustible nucléaire. Cette synthèse est réalisée par bullage d'argon humide dans le sel fondu. La méthode de conversion est décrite dans un premier temps pour la coprecipitation du néodyme et du cérium. Les taux de conversion sont de l'ordre de 99,9%. Les poudres obtenues sont composées principalement d'oxychlorure mixte Ce<sub>1-y</sub>Nd<sub>y</sub>OCl et d'une faible proportion d'oxyde mixte Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-0,5x</sub> pour les mélanges les plus riches en cérium. Un second oxychlorure Ce<sup>IV</sup>(Nd<sub>0,7</sub>Ce<sub>0,3</sub>)<sup>III</sup>O<sub>3</sub>Cl est également obtenu mais uniquement dans des conditions spécifiques et en très faible quantité. La structure de cet oxychlorure est décrite au cours de cette étude. Le caractère partiellement oxydant de la méthode de conversion est responsable de l'oxydation d'une partie du cérium (III) au degré (IV). Dans le cas de la conversion de l'uranium par bullage d'argon humide, l'ensemble de l'uranium est oxydé pour former l'oxyde UO<sub>2</sub> comme unique composé. Le taux de conversion est supérieur à 99,9% pour cet élément, mais une partie de l'uranium est perdue par volatilisation au cours de la conversion. L'étude met en avant la sensibilité de cet élément à l'oxygène durant la conversion, responsable d'une oxydation au-delà du degré (IV), qui entraîne de la formation d'UO<sub>2+x</sub> voire d'un uranate CaUO<sub>4</sub> qui est à l'origine d'une pollution du précipité par le calcium. Enfin, la coconversion U(III)-Pu(III) met en évidence la plus grande sensibilité de l'uranium (III) comparativement au plutonium (III) vis-à-vis de la précipitation, responsable d'une précipitation successive des deux éléments, et aboutissant à la formation d'un mélange d'UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> avec des taux de conversion quantitatifs. Etonnamment, la précipitation du plutonium seul dans les mêmes conditions forme un mélange de PuO<sub>2</sub> et de PuOCl, mettant en valeur une oxydation uniquement partielle du plutonium (III) au degré (IV), contrairement à ce qui est obtenu lors des coconversions U(III)-Pu(III).

**Abstract: Actinide oxides synthesis in molten chloride – Structural studies and reaction mechanisms**

Pyrochemical processes are studied as potential alternatives to hydrochemical processes for spent nuclear fuel treatment. The CEA pyrochemical process led to a molten LiCl-CaCl<sub>2</sub> (30-70%<sub>mol</sub>) salt at 700°C with solubilized actinides at the oxidation state (III). The study developed in this thesis concerns actinide oxides synthesis in this media for nuclear fuel refabrication. This synthesis was done by wet argon sparging. First, this conversion method is described for neodymium (III) and cerium (III) coconversion. The conversion rates are around 99.9%. The obtained powders contain mixed oxychloride Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>OCl as main component, with a small amount of mixed oxide Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-0,5x</sub> for the high cerium ratio. A second oxychloride Ce<sup>IV</sup>(Nd<sub>0,7</sub>Ce<sub>0,3</sub>)<sup>III</sup>O<sub>3</sub>Cl is obtained in specific conditions and in very low quantity. The structure of this oxychloride is described in this study. The partially oxidative property of the conversion method induces the oxidation of a part of cerium (III) to oxidation state (IV). In the case of uranium (III) conversion by wet argon sparging, all the uranium is oxidized and give the oxide UO<sub>2</sub> as single compound. The conversion rate for this element is over 99.9% in the molten chloride, but significant amount of uranium is lost by volatilization during the conversion. The study shows the oxygen sensitivity of uranium during the conversion, inducing oxidation over the oxidation state (IV), and giving UO<sub>2+x</sub> or uranate CaUO<sub>4</sub>. As a consequence, oxygen led to calcium pollution in the precipitate. Finally, the U(III) and Pu(III) coconversion study shows the highest precipitation sensitivity of uranium (III) in comparison with plutonium (III), responsible of a successive conversion of the two elements, giving an oxide mixture of UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> with quantitative conversion rate. Surprisingly, the conversion of Pu(III) in the same conditions led to a mixture of PuO<sub>2</sub> and PuOCl, characteristic of a partial oxidation from Pu (III) to Pu (IV), in contrast with coconversion of U(III)-Pu(III).