

Modélisation de la co-précipitation d'oxalates mixtes d'uranium et de plutonium dans le cadre du recyclage du combustible nucléaire

Rencontres Jeunes Chercheurs 2008

Sylvain COSTENOBLE (Thèse CEA-AREVA)
CEA Marcoule, Laboratoire de Chimie des Actinides
(DEN/DRCP/SCPS)

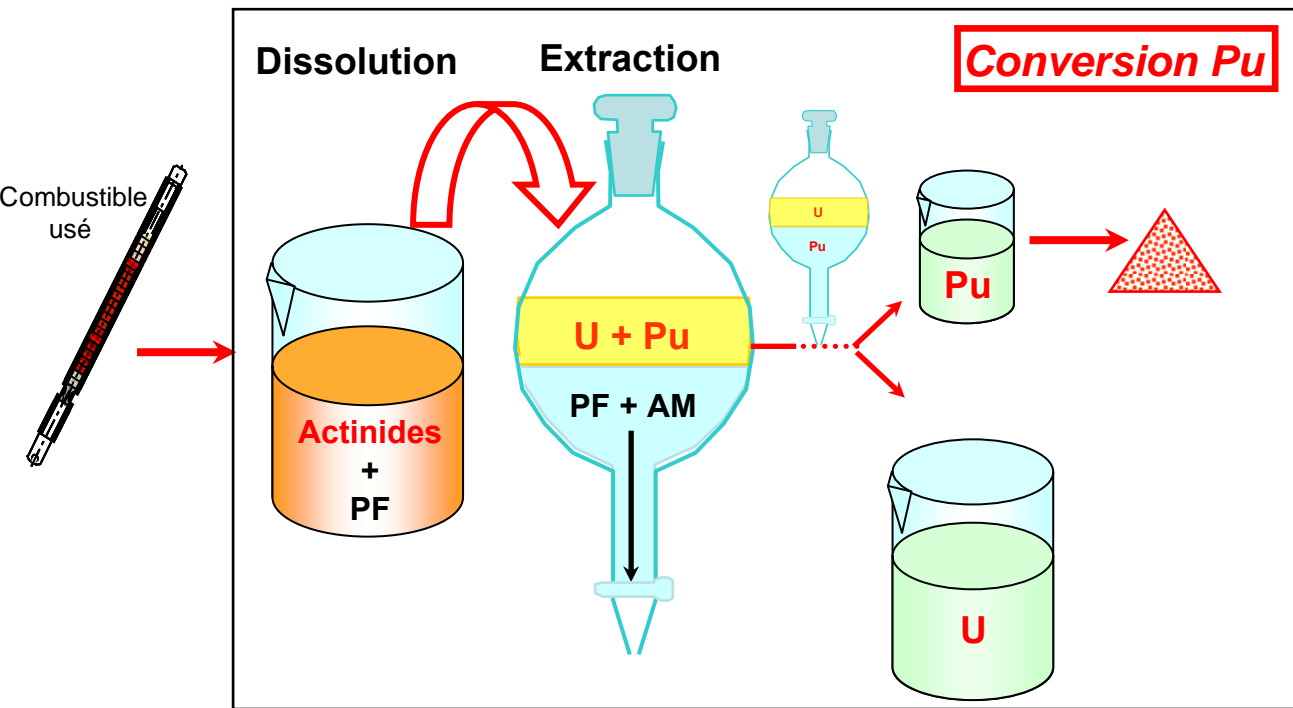
Les Houches, 5 janvier 2009

Directeur de thèse : Pr Francis Abraham
Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Lille

Responsable CEA : Stéphane Grandjean
CEA Marcoule, Laboratoire de Chimie des Actinides (DEN/DRCP/SCPS)

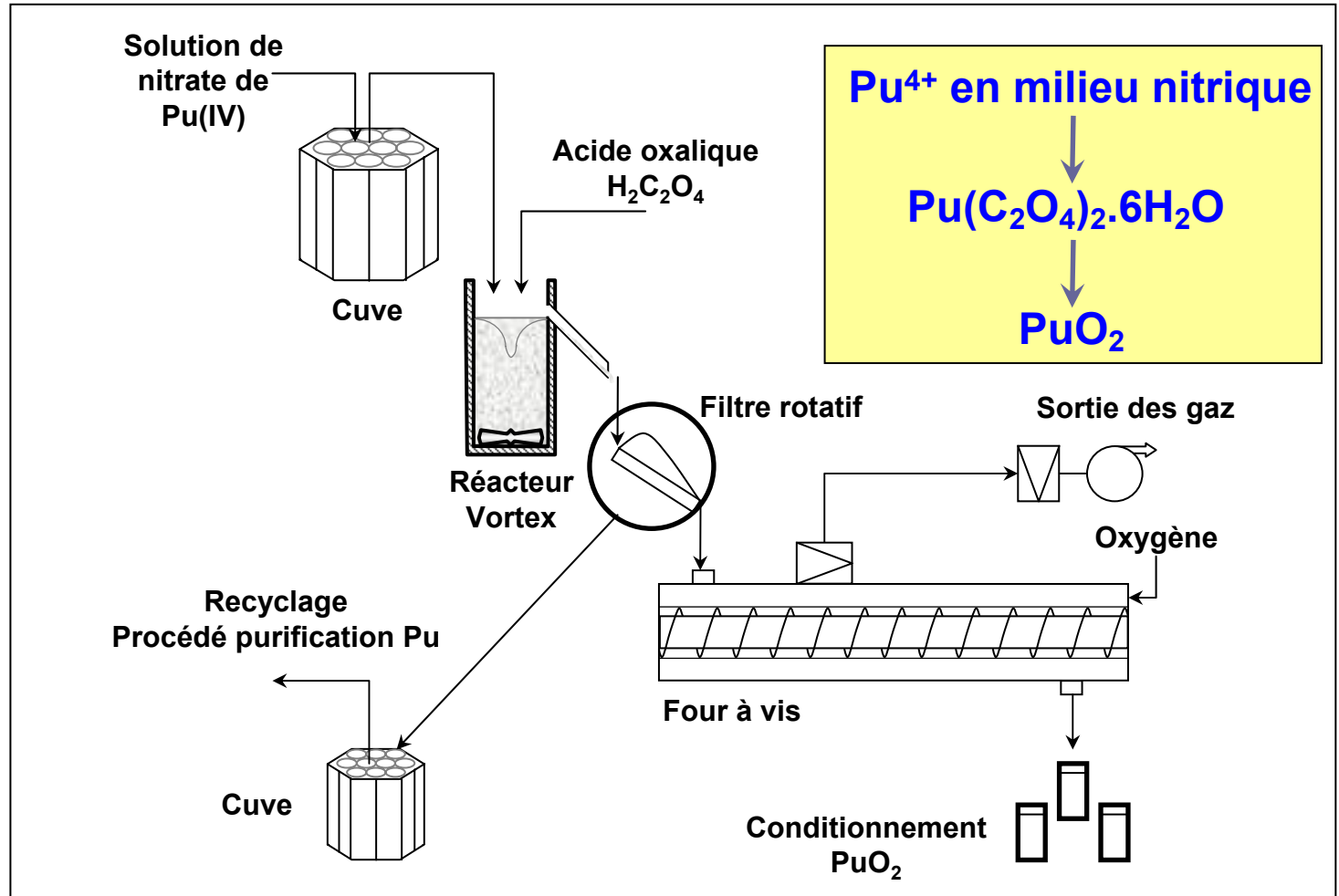
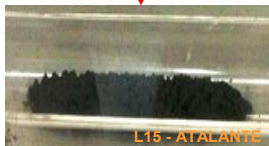
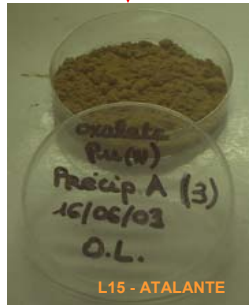
- **Le procédé PUREX : UP2 et UP3 (AREVA - La Hague)**
 - **Voie hydrométallurgique vers la revalorisation du plutonium**

Traitement du combustible



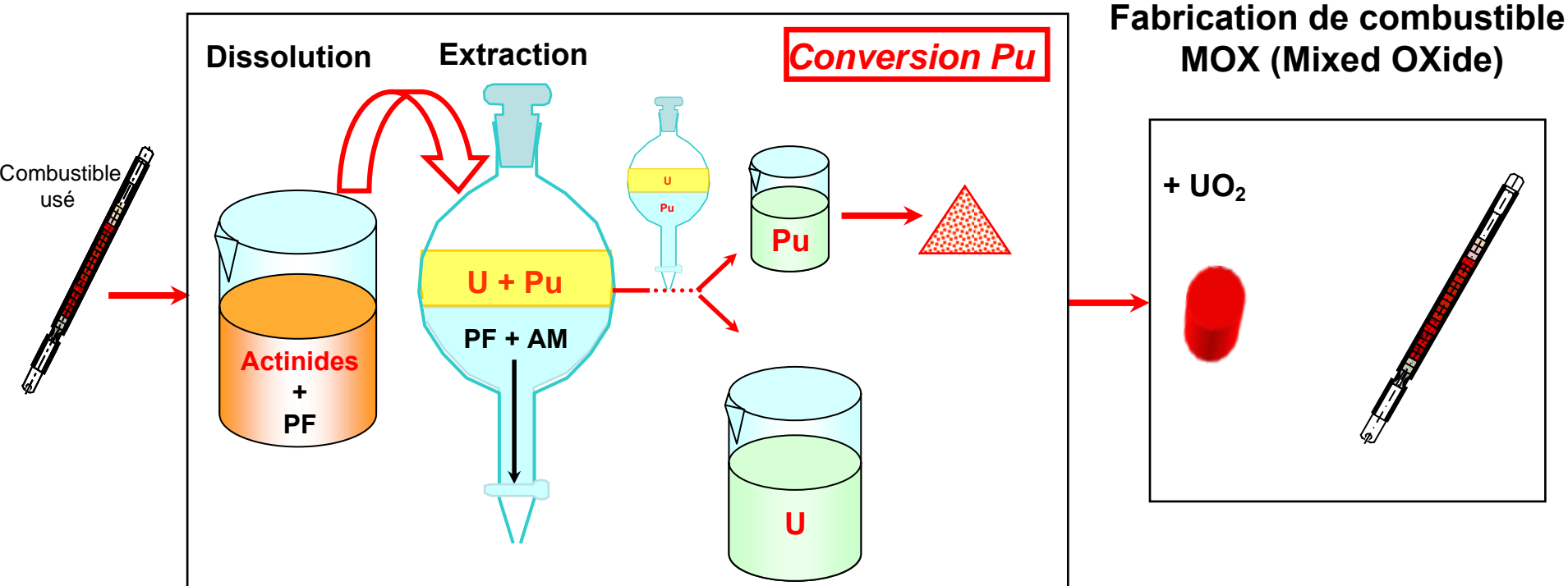
- **Séparation du combustible en uranium pur (U) et plutonium pur (Pu) à partir de la solution de l'actinide (Actinides) et des produits de fission (PF) et des actinides (AM) tels que Np, Am, Cm**

- **Le procédé PUREX : UP2 et UP3 (AREVA - La Hague)**
 - **Conversion oxalique du plutonium**



- **Le procédé PUREX : UP2 et UP3 (AREVA - La Hague)**
 - **Voie hydrométallurgique vers la revalorisation du plutonium**

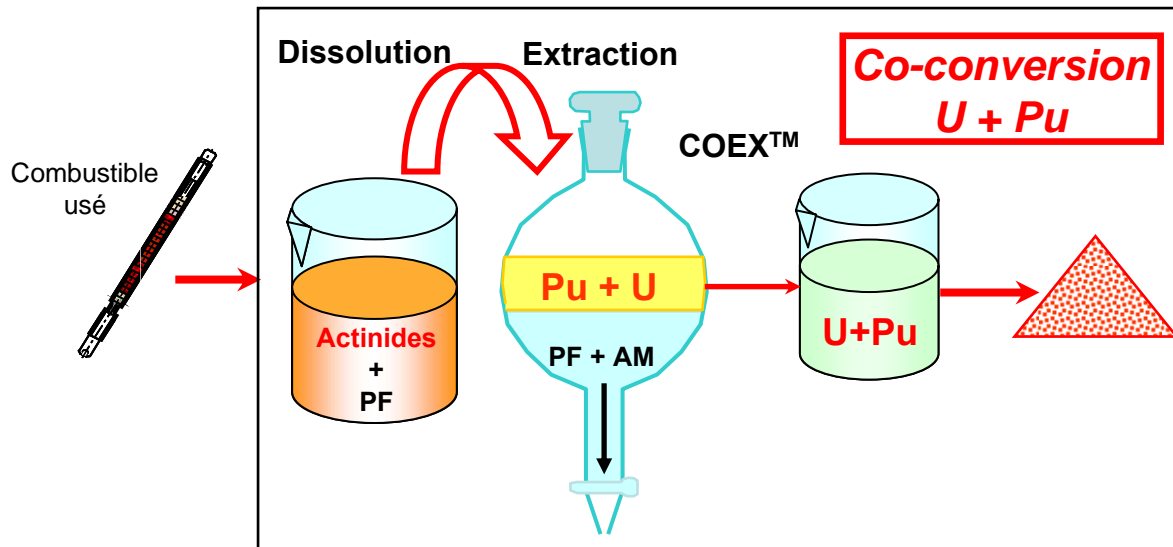
Traitement du combustible



- **Conversion du plutonium par la voie oxalique**

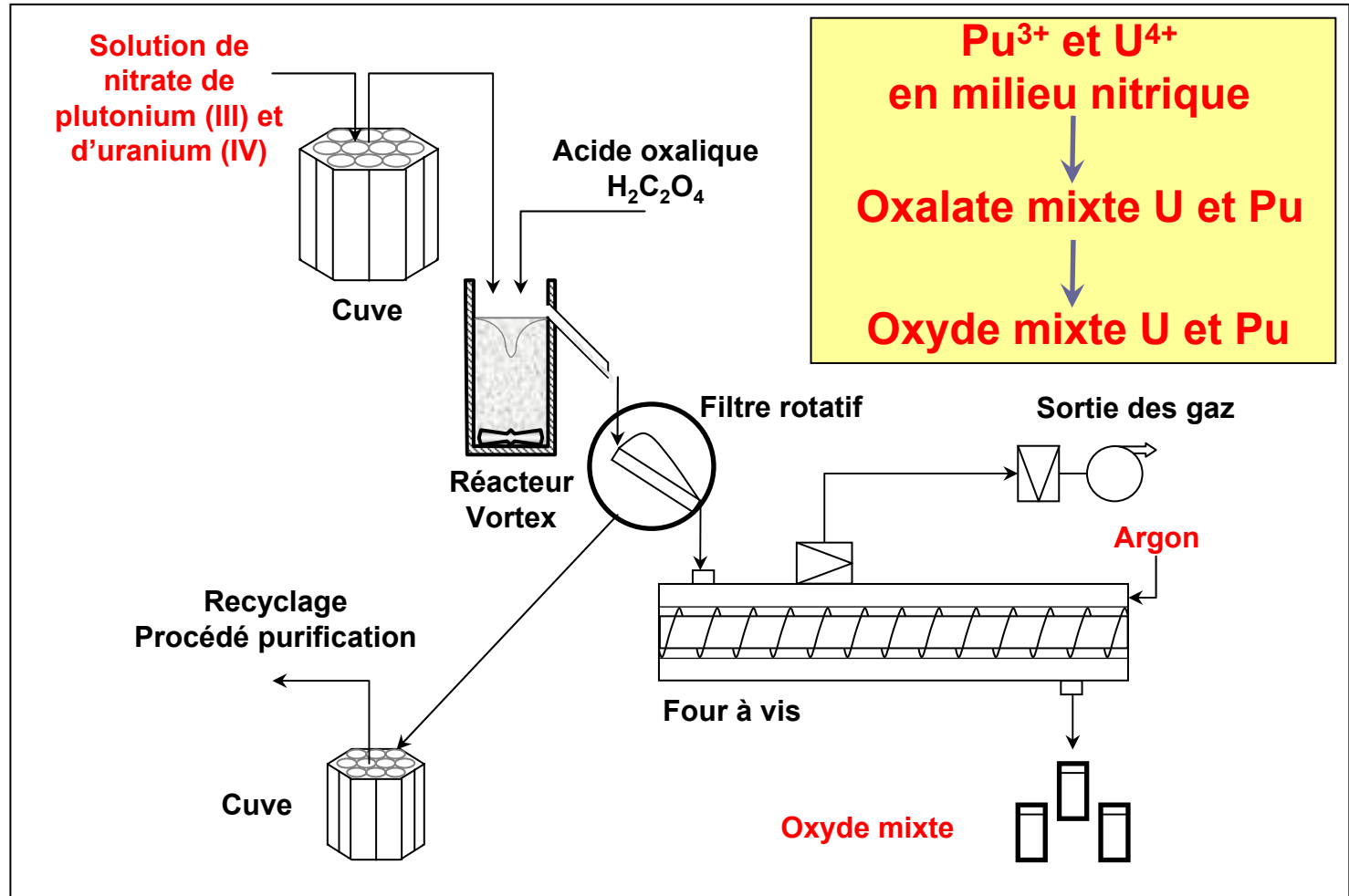
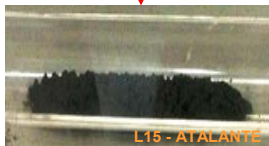
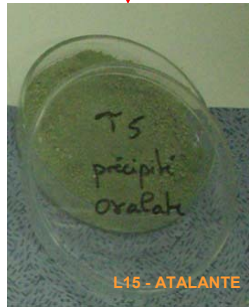
- Synthèse de PuO_2 : un précurseur de base pour la fabrication de MOX (usine MELOX de Marcoule)

- **Nouveaux concepts pour les systèmes du futur (ex : COEX™)**
 - **Co-gestion de l'uranium et du plutonium par un procédé hydrométallurgique similaire**

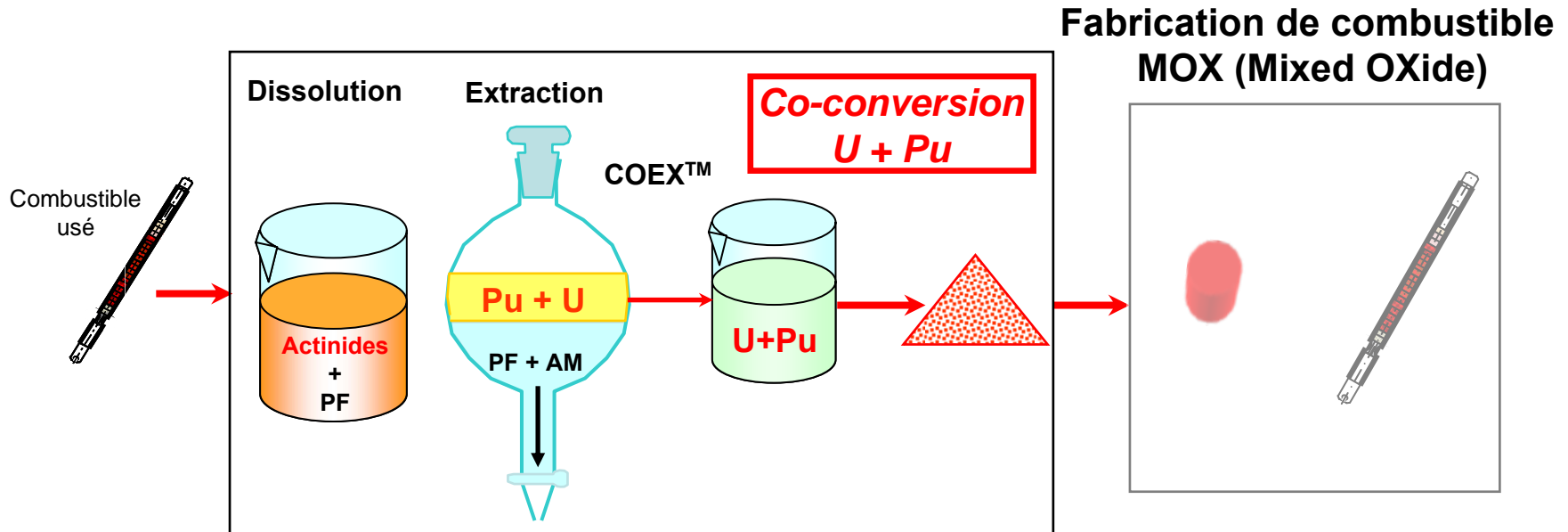


- Le procédé COEX™

- Co-conversion oxalique du plutonium et de l'uranium



- **Nouveaux concepts pour les systèmes du futur (ex : COEX™)**
 - **Co-gestion de l'uranium et du plutonium par un procédé hydrométallurgique**



- **Étape de co-conversion de l'uranium et du plutonium**

- Gestion groupée des actinides par **co-précipitation oxalique** de plutonium (III) et de l'uranium (IV)¹
- Obtention d'un produit de co-conversion, **précurseur** direct du combustible MOX

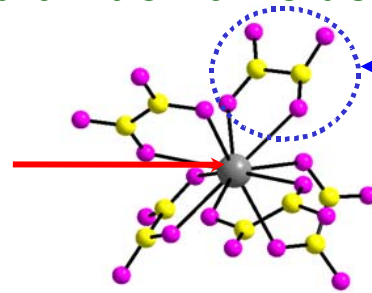


¹S. Grandjean, A. Bérés, Ch. Maillard, J. Rousselle, **Brevet CEA-AREVA**, n° FR/04 51058

- **Description cristallographique des oxalates mixtes²**

- **Existence d'un domaine de solution solide (site mixte)**

Site mixte U(IV)/Pu(III)

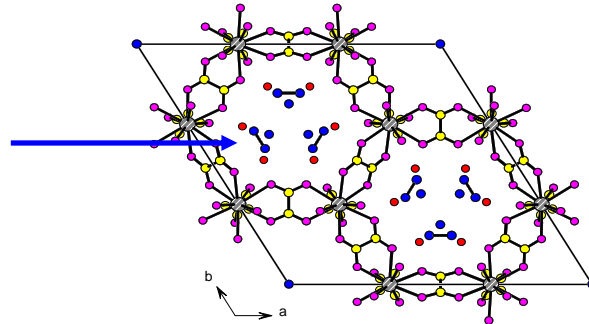


Ligand oxalate

Homogénéité de composition
à l'échelle moléculaire

- **Compensation de charge assurée par un cation monovalent**

Cation
monochargé
M⁺



Composé étudié :
 $(M^+)_{2+x}U_{2-x}Pu_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$

- **Conséquences sur la structure des oxydes**



500 – 700°C



Oxyde mixte U,Pu

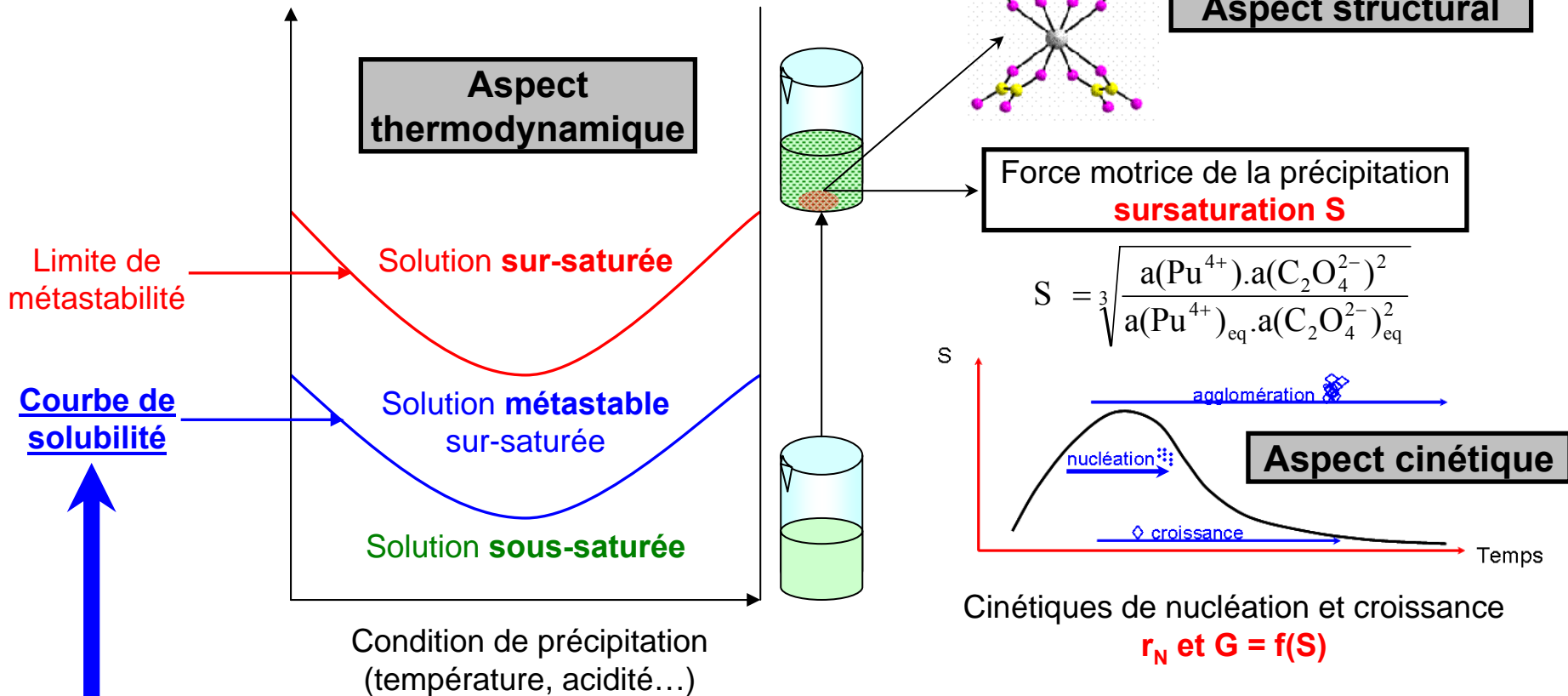
Mélange homogène des
actinides au niveau de
l'oxyde

Oxalate mixte U,Pu

²B. Arab-Chapelet, Thèse CTCL CEA-AREVA, 2002-2005

- Pour une structure solide donnée (ex : $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

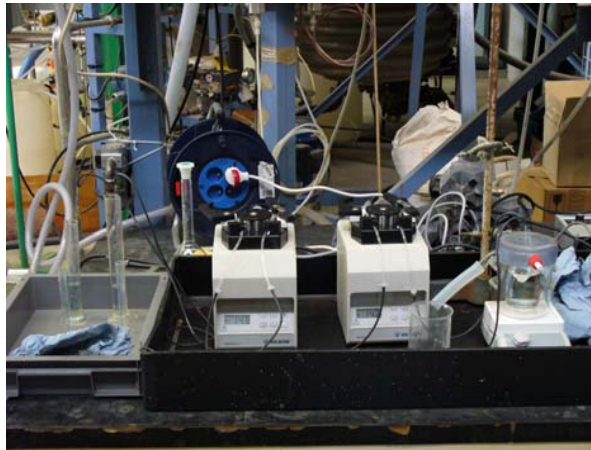
Concentration



Les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline conditionnent les propriétés finales (ex : granulométrie) du solide

- La détermination de K_S s'appuie sur la connaissance de la solubilité

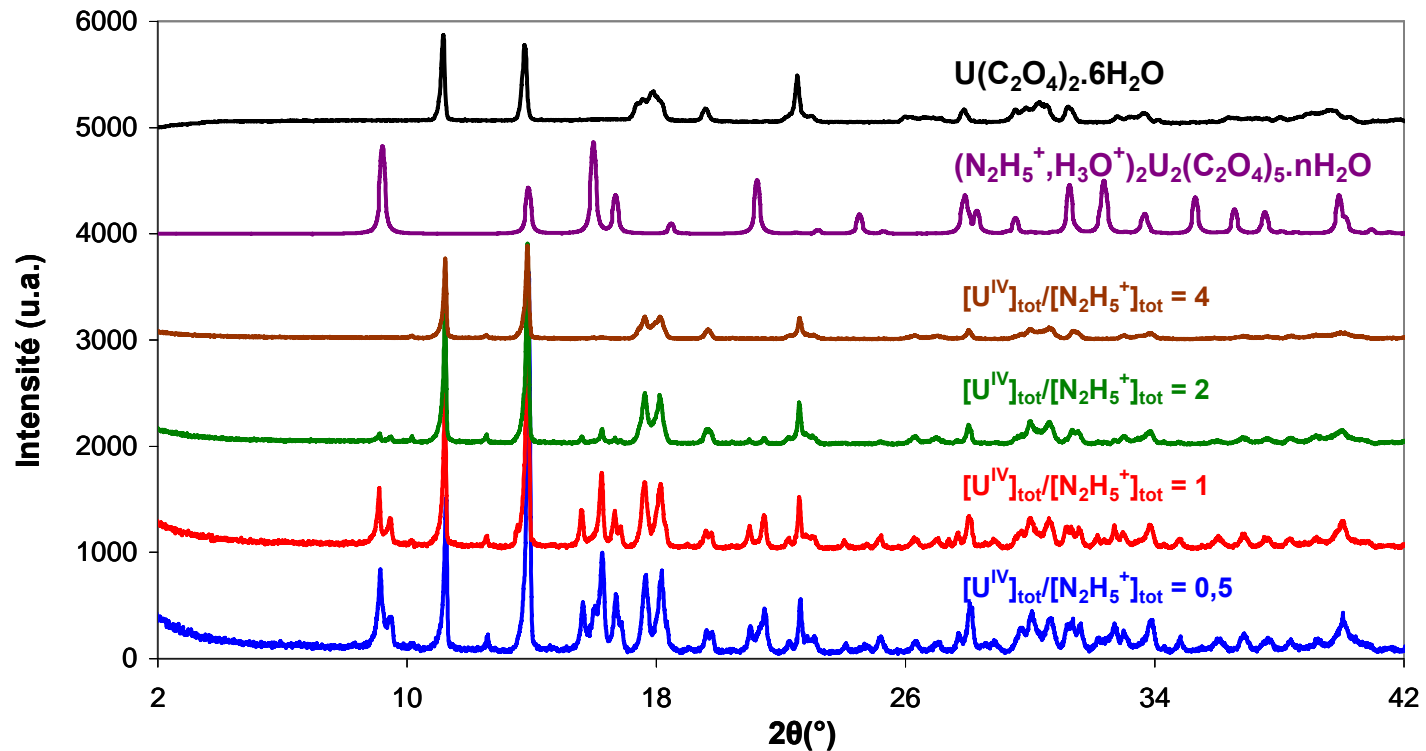
- **Problématique liée à la caractérisation du pôle pur de la solution solide $(M^+)_{2+x}U_{2-x}Pu_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$**
 - **Domaine de stabilité des phases cristallines en fonction des conditions chimiques de précipitation**



- **Objectif des premières expérimentations sur des systèmes sans plutonium**
 - **Caractérisation de ces domaines pour $(N_2H_5^+, H_3O^+)_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$**
 - $N_2H_5^+$: ions hydrazinium
 - H_3O^+ : ions oxonium

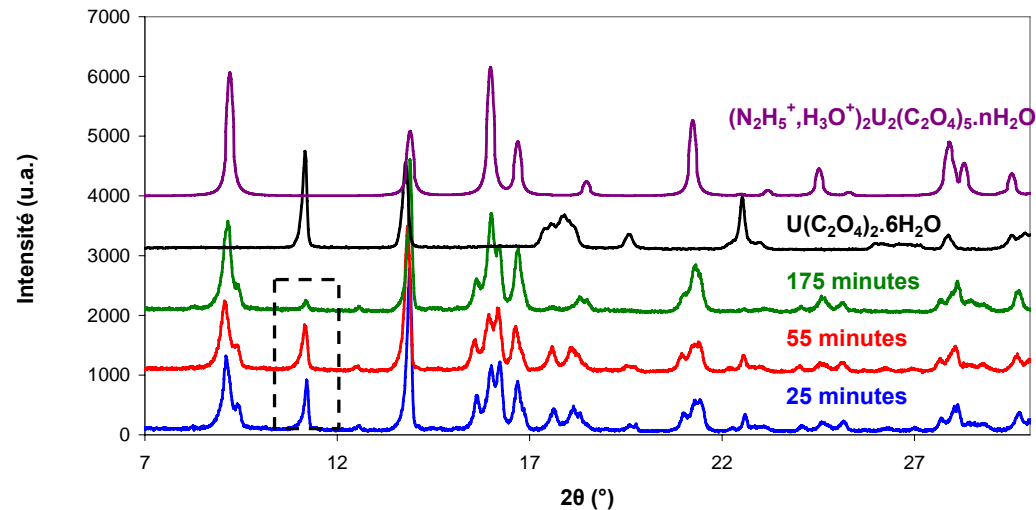
- **Domaines de stabilité des phases du système $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{U}^{4+}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$**
 - **Caractérisation structurale des systèmes (diffraction des rayons X)**

- **Exemple : Variation du rapport $[\text{U}^{\text{IV}}]_{\text{tot}}/[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{tot}}$**



**Formation d'un mélange de deux phases
 $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{H}_3\text{O}^+)_2\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

- **Stabilité des phases du système $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{U}^{4+}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$**
 - **Aspects thermodynamique et cinétique**
 - Précipitation menée en réacteur fermé
 - Prélèvements d'échantillons pour différents temps de contact des poudres avec les solutions de précipitation (**caractérisation de l'atteinte des équilibres**)

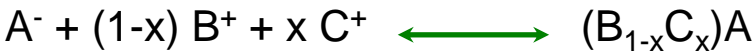


Mise en évidence de l'évolution
du mélange de phase dans le temps

- Problématique liée à la description de la solubilité d'un oxalate mixte d'actinides**

- **Exemple de théories décrites dans la littérature :**

- **Modèle de LIPPMANN (*N. Jb. Miner. Abh.*, 130(3), 243-263, 1977)**



↙
 "A" = $C_2O_4^{2-}$
 "B" = U^{4+}
 "C" = Pu^{3+}

$$\begin{aligned}
 a(B^+) \cdot a(A^-) &= K_{BA} a_{BA} = K_{BA} \chi_{BA} \gamma_{BA} \\
 a(C^+) \cdot a(A^-) &= K_{CA} a_{CA} = K_{CA} \chi_{CA} \gamma_{CA}
 \end{aligned}$$

Importance de la caractérisation du pôle pur de type $(N_2H_5^+, H_3O^+)_2 U_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$

Produits de solubilité des pôles purs

$$\Sigma \Pi = a(A^-) \cdot [a(B^+) + a(C^+)]$$

Produit de solubilité total

Solutus

$$\Sigma \Pi_{\text{éq}} = \frac{1}{\left(\frac{\chi_{B,\text{aq}}}{K_{BA} \gamma_{BA}} + \frac{\chi_{C,\text{aq}}}{K_{CA} \gamma_{CA}} \right)}$$

$$\chi_{B,\text{aq}} = \frac{a(B^+)}{a(C^+) + a(B^+)}$$

Solidus

$$\Sigma \Pi_{\text{éq}} = \chi_{BA} \gamma_{BA} K_{BA} + \chi_{CA} \gamma_{CA} K_{CA}$$



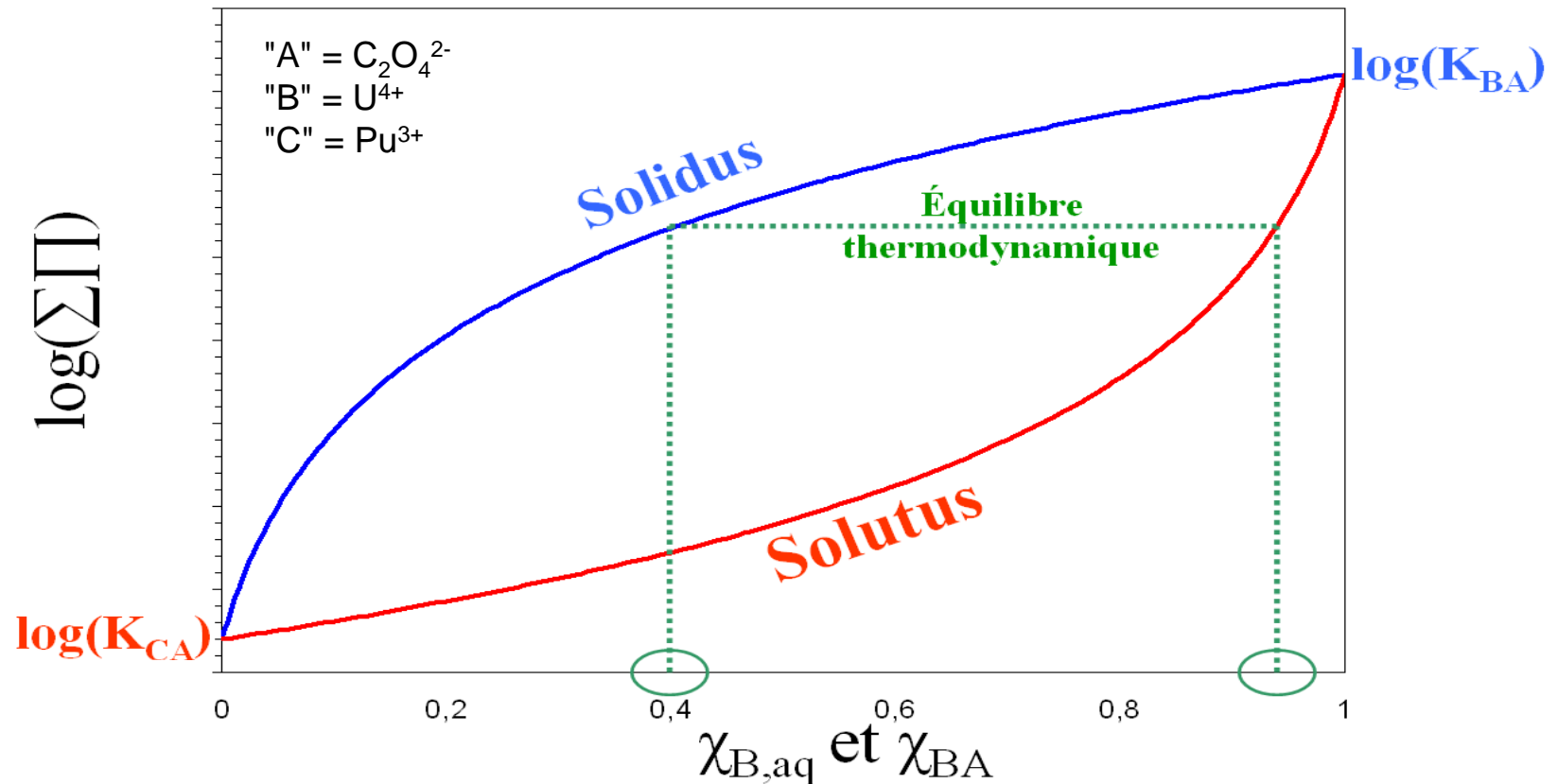
A l'équilibre thermodynamique

$$\chi_{C,\text{aq}} = \frac{a(C^+)}{a(C^+) + a(B^+)}$$

Fraction d'activité aqueuse

- **Problématique liée à la description de la solubilité d'un oxalate mixte d'actinides**

Cas de la solution solide idéale ($\gamma = 1$)

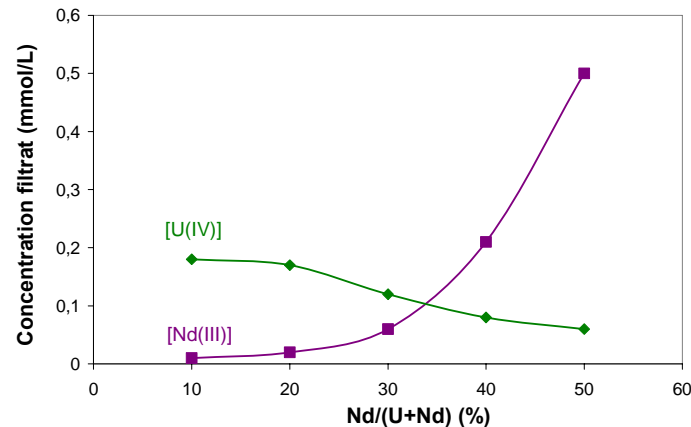
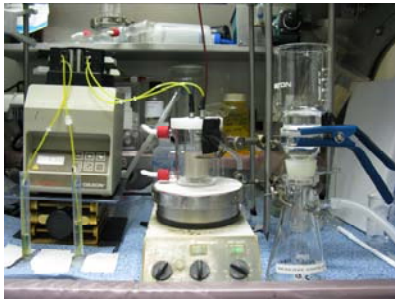


Description de la solubilité de $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2+x} U_{2-x} Pu_x (C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 en fonction de la composition (recours aux simulants)

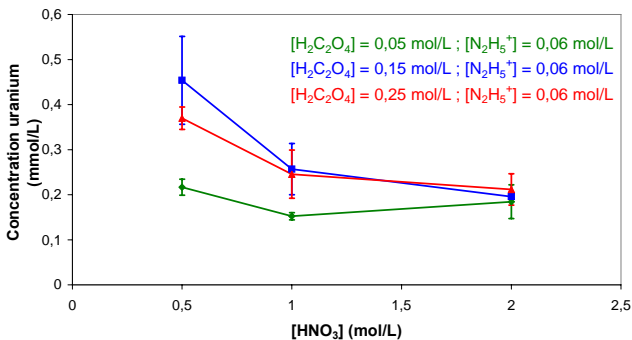
- **Travaux préliminaires**

- **Recours aux simulants (néodyme) et premières acquisitions**

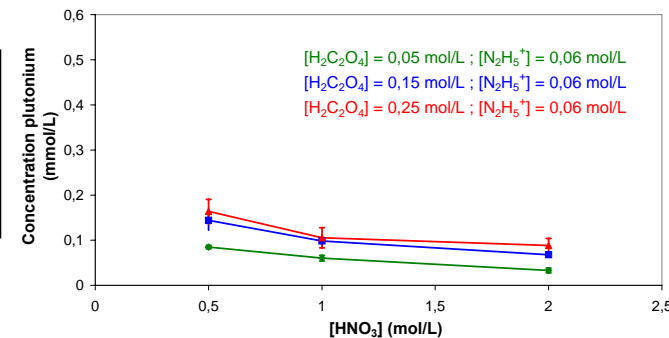
- **Mise en évidence d'une singularité de comportement en fonction de la composition de la solution solide**



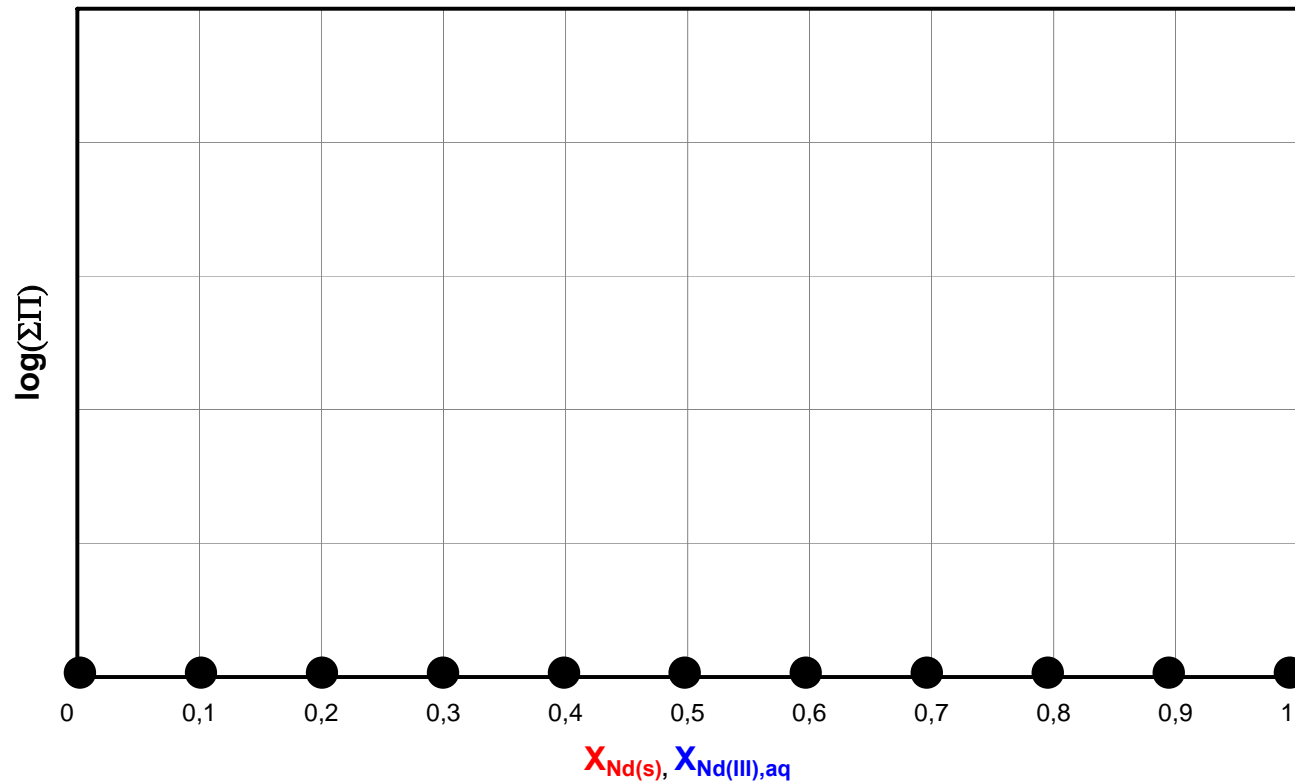
- **Premières acquisitions sur les systèmes à base d'uranium(IV) et de plutonium(III) : $(\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{H}_3\text{O}^+)_{2,58}\text{U}_{1,42}\text{Pu}_{0,58}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**



**Dissolution
dans
différents milieux**



- **Élaboration d'un diagramme de LIPPMANN**
 - $(\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{H}_3\text{O}^+)_{2+x} \text{U}_{2-x} \text{Nd}_x (\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad (0 \leq x \leq 1)$
 - **Synthèse des composés de référence**

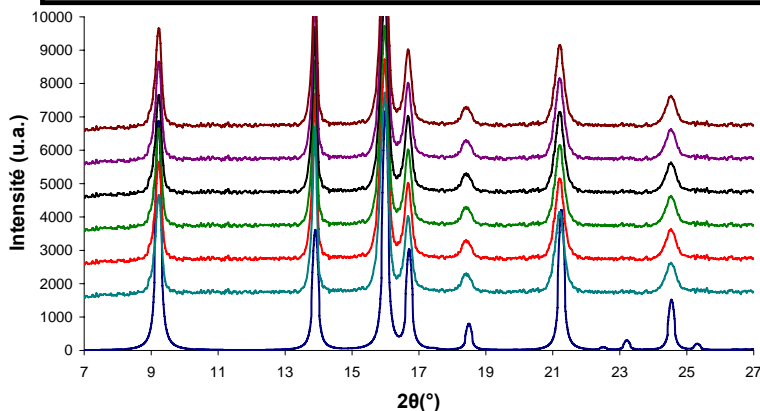


- Élaboration d'un diagramme de LIPPMANN



- Caractérisation des composés de référence

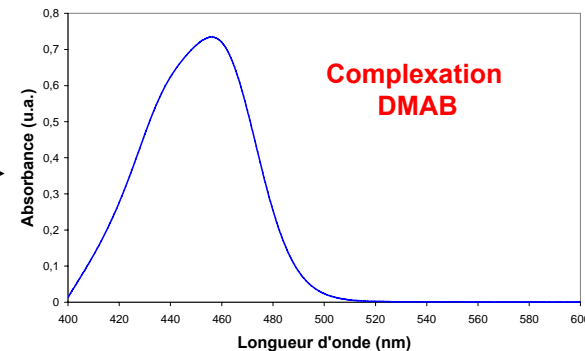
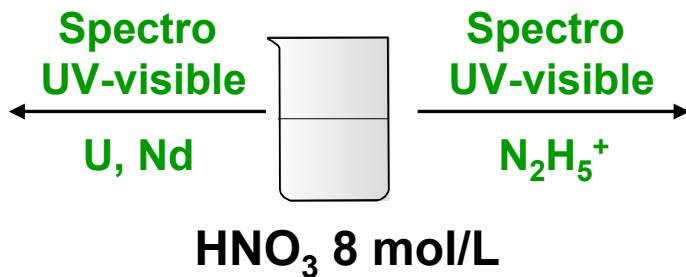
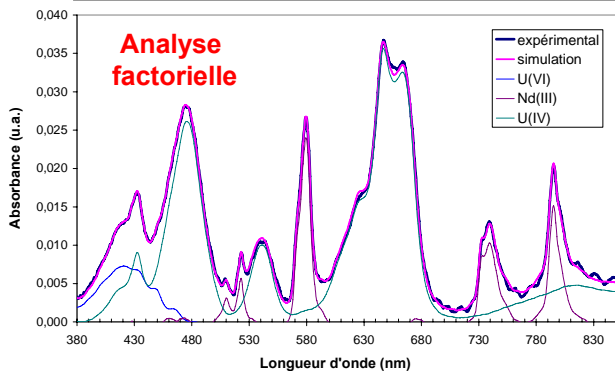
Vérification structurale (phase secondaire par exemple)



Caractérisation
 $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2,0} UNd(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2,3} U_{1,7} Nd_{0,3} (C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2,6} U_{1,4} Nd_{0,6} (C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2,4} U_{1,6} Nd_{0,4} (C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2,2} U_{1,8} Nd_{0,2} (C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 $(N_2H_5^+, H_3O^+)_{2,0} U_2 (C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
 Solution solide
 Diagramme oxalate mixte



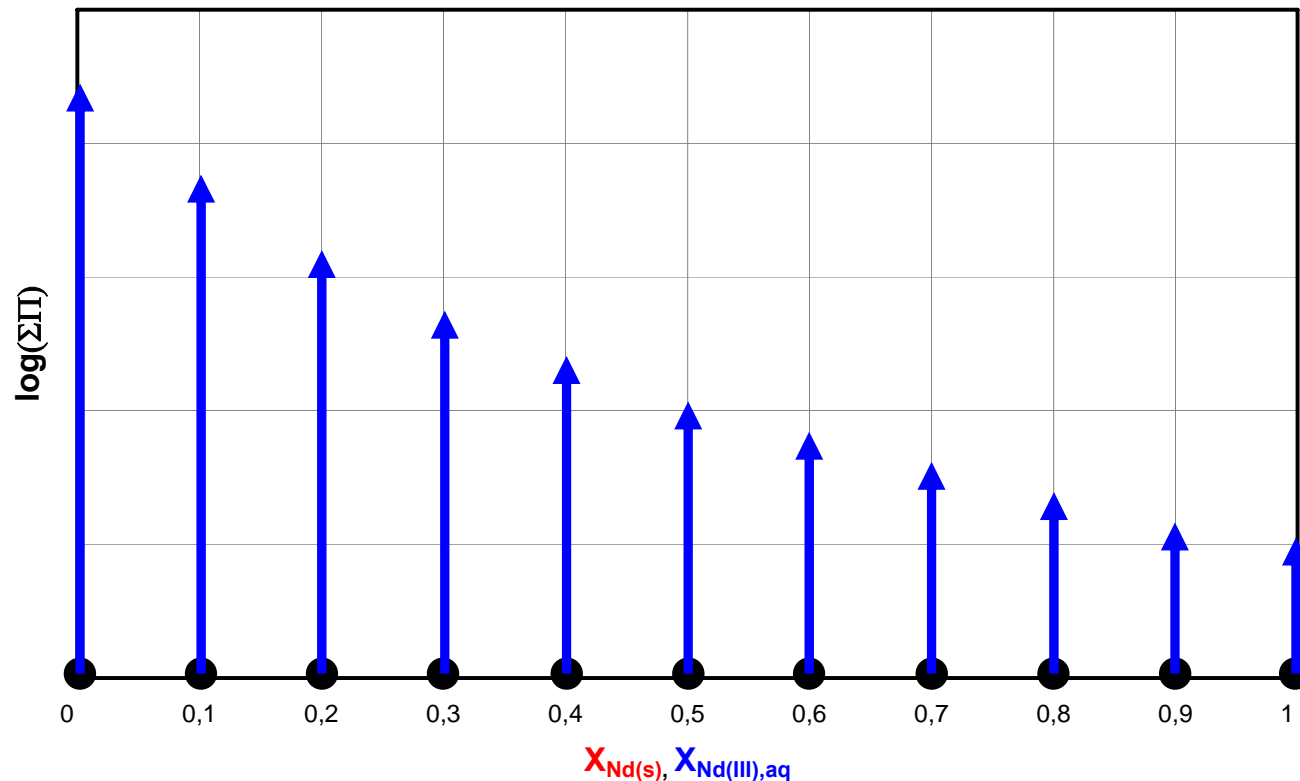
Dissolution totale des oxalates (contrôle de la composition exacte du solide)



- **Élaboration d'un diagramme de LIPPMANN**



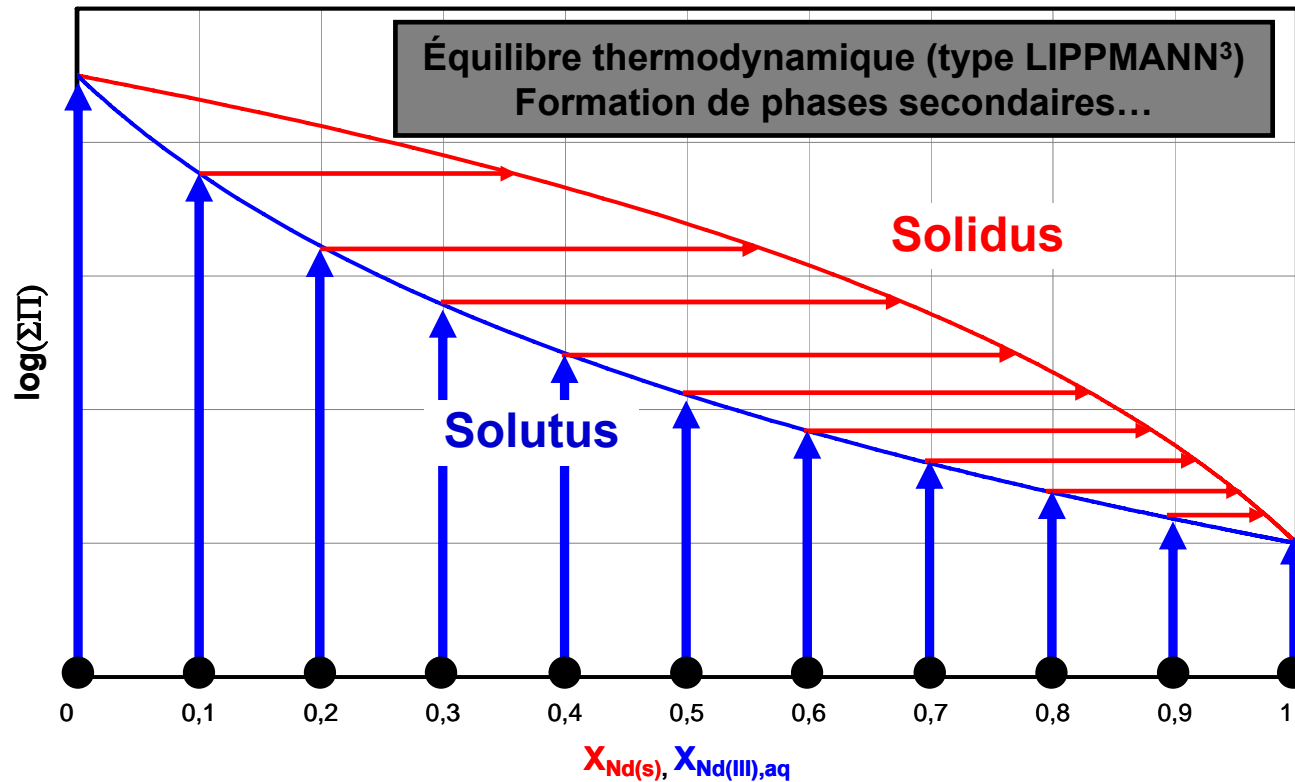
- Mesure de la solubilité par dissolution partielle des composés



- **Élaboration d'un diagramme de LIPPMANN**



- **Caractérisation de l'équilibre et modélisation**



³F. Lippmann, *N.Jb. Miner. Abh.*, 130(3), 243-263, 1977

- Élaboration d'un diagramme de LIPPMANN

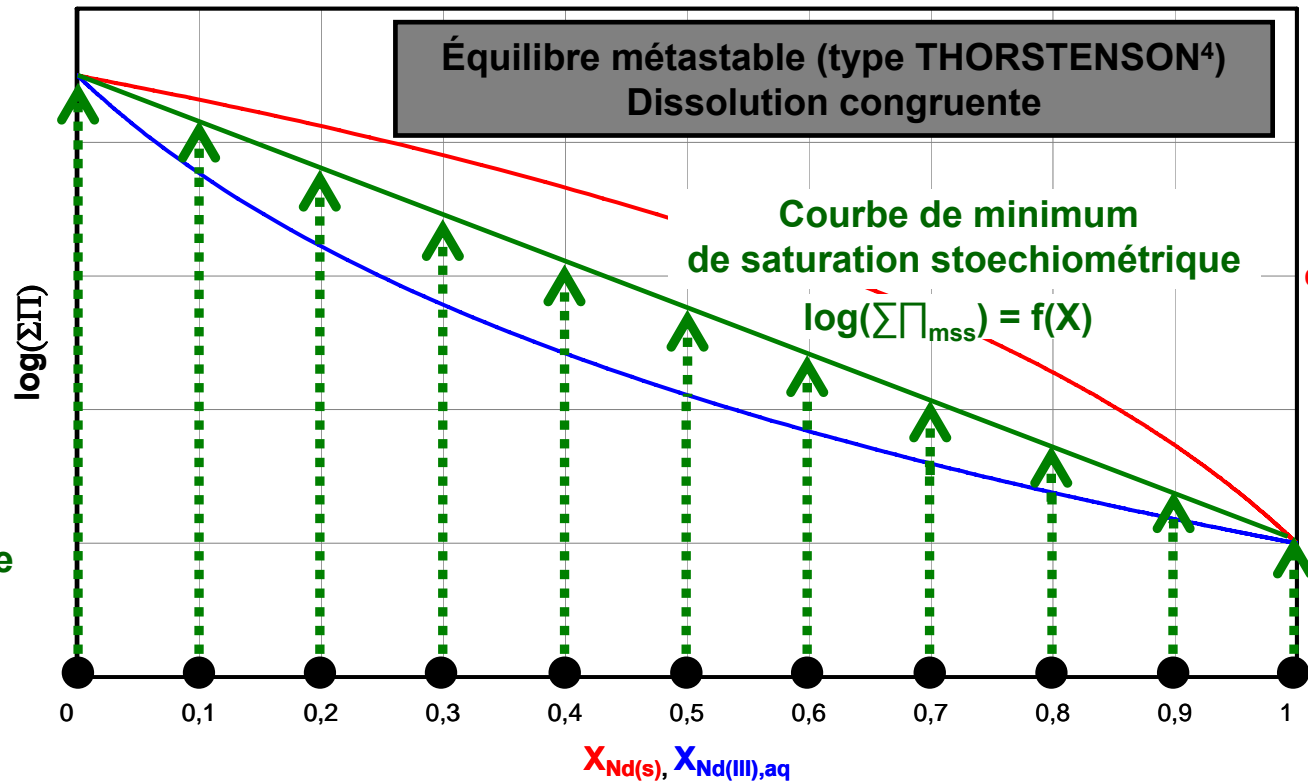


- Caractérisation de l'équilibre et modélisation

- Atteinte d'un état métastable de saturation stoechiométrique

La formation de phases secondaires est cinétiquement non favorisée

Composition de la phase solide invariante



Déduction des données de l'état d'équilibre thermodynamique

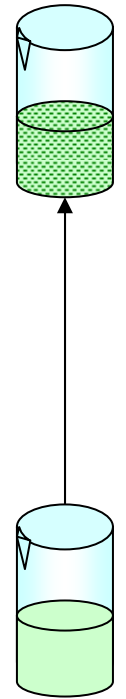
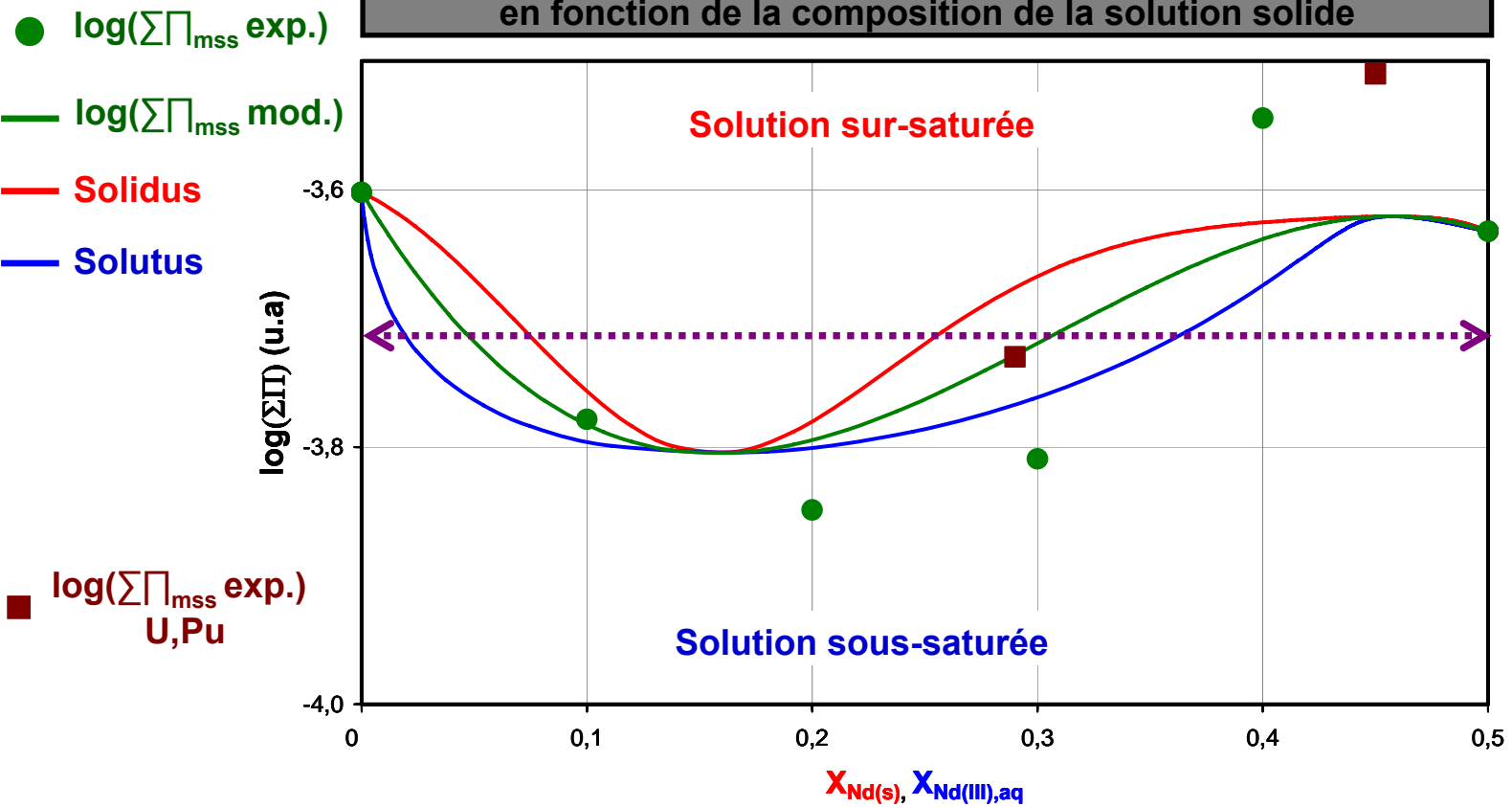
⁴D.C. Thorstenson, L.N. Plummer, *Am. J. Sci.*, 277, 1203-1223, 1977

- Élaboration d'un diagramme de LIPPMANN



- Mise en évidence des premières tendances

Variation du degré de sursaturation en fonction de la composition de la solution solide



- **Par une approche liant chimie analytique et chimie du solide, une première ébauche de la modélisation de la co-précipitation oxalique a été réalisée par :**
 - **La caractérisation du pôle pur de la solution solide**
 - **L'établissement du diagramme de LIPPMANN donnant la solubilité en fonction de la composition de la solution solide**
- **De nombreuses perspectives sont envisageables**
 - **Consolidation de ce modèle pour confirmer les tendances avec des acquisitions supplémentaires sur les systèmes U,Pu**
 - **Détermination des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline**
 - **Intégration de ces données aux modèles existants pour une optimisation de l'opération de co-précipitation oxalique**