



**HAL**  
open science

## Synthèse de nanoparticules d'oxyde d'uranium par combustion en solution

J. Monnier, Xavier Deschanel, C. Rey, E. Welcomme

► **To cite this version:**

J. Monnier, Xavier Deschanel, C. Rey, E. Welcomme. Synthèse de nanoparticules d'oxyde d'uranium par combustion en solution: Effet des paramètres du procédé. 19èmes Journées Scientifiques de Marcoule, CEA, Sep 2019, Bagnols sur Cèze, France. cea-02973949

**HAL Id: cea-02973949**

**<https://cea.hal.science/cea-02973949>**

Submitted on 21 Oct 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

J. MONNIER<sup>1</sup>, X. DESCHANELS<sup>1</sup>, C. REY<sup>1</sup>, E. WELCOMME<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CEA Marcoule – Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) – LNER

<sup>2</sup> CEA Marcoule – ATALANTE – DMRC



#### Contexte de l'étude :

- GEN II et III (REP) : Traitement du combustible usé (La Hague)
- Dissolution pour séparation uranium-plutonium
- Recyclage du plutonium dans combustible MOX (teneur Pu < 9%)

Voie de référence : co-conversion oxalique [1]

- GEN IV (RNR) : Nouvelles voies de traitement du combustible (Nouveaux Ateliers)
- Cadence plus élevée – Procédé continu
- Teneur en Pu > 20%

Recherche de nouvelles voies de conversion

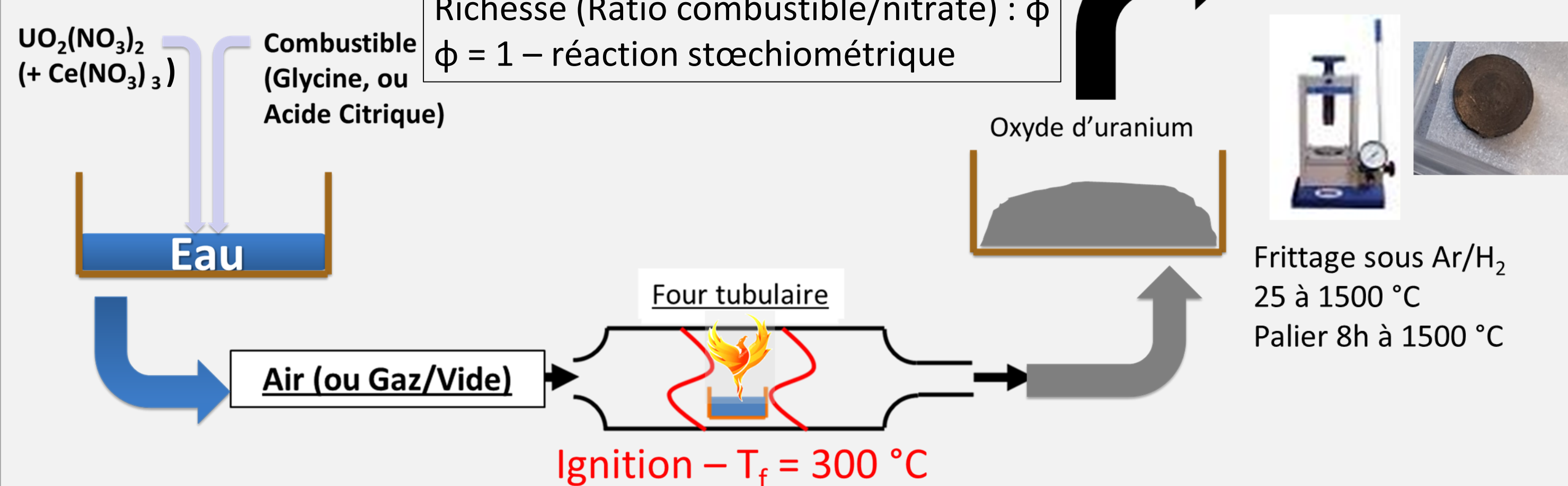
#### Nouvelle voie étudiée :

Conversion nitrates - oxydes par combustion en solution (SCS).

- Temps de réaction court, réaction auto-entretenu (basse température), obtention de solutions solides, facilité de mise en forme [2, 3]

#### Conversion par combustion en solution :

Synthèse en four tubulaire - 10°C/min : [4]

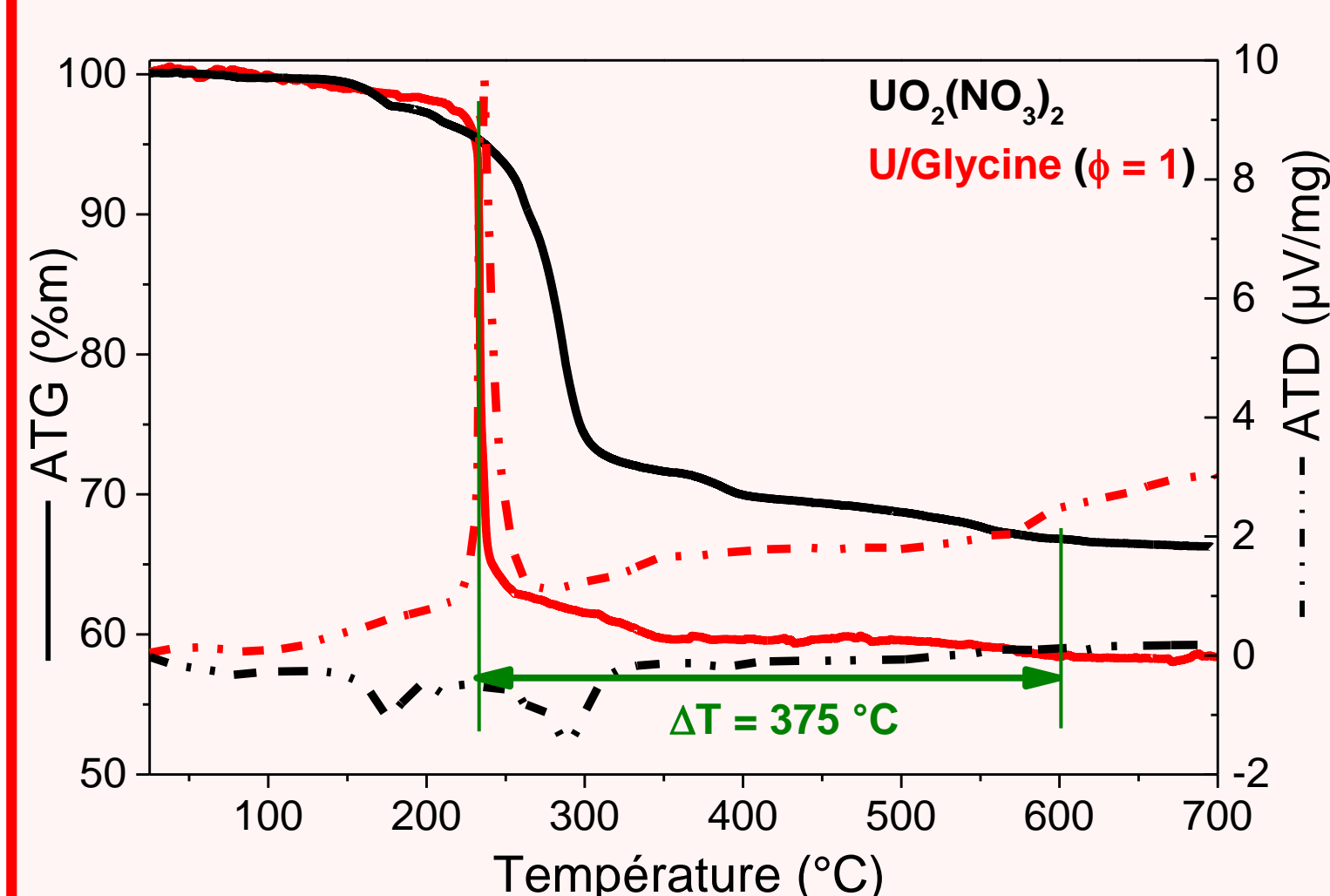
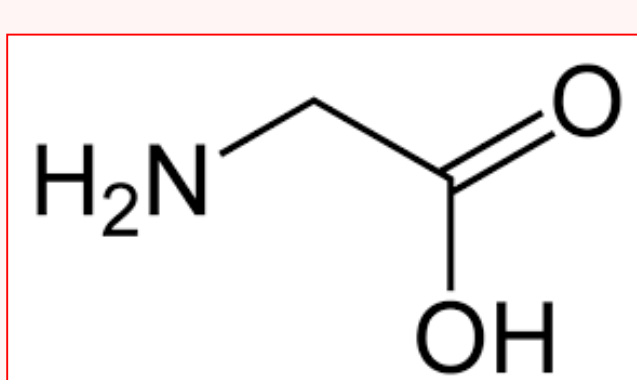


Objectif : Convertir le nitrate d'uranyle en UO<sub>2</sub> et en oxyde mixte (U-Ce)O<sub>2</sub> pour la préparation de pastilles denses par frittage

#### Mélange U/Glycine :

##### Spécificités :

- Fonction acide carboxylique complexante pour l'uranyle
- Fonction amine réductrice des nitrates



- Dénitration : réaction endothermique et formation U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> à 600 °C
- SCS : Réaction exothermique à 215 °C et formation U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et UO<sub>2</sub> (réduction complète recherchée)
- U/glycine  $\phi=1,7$  : Réduction de l'uranium après ignition par gaz NH<sub>3</sub>

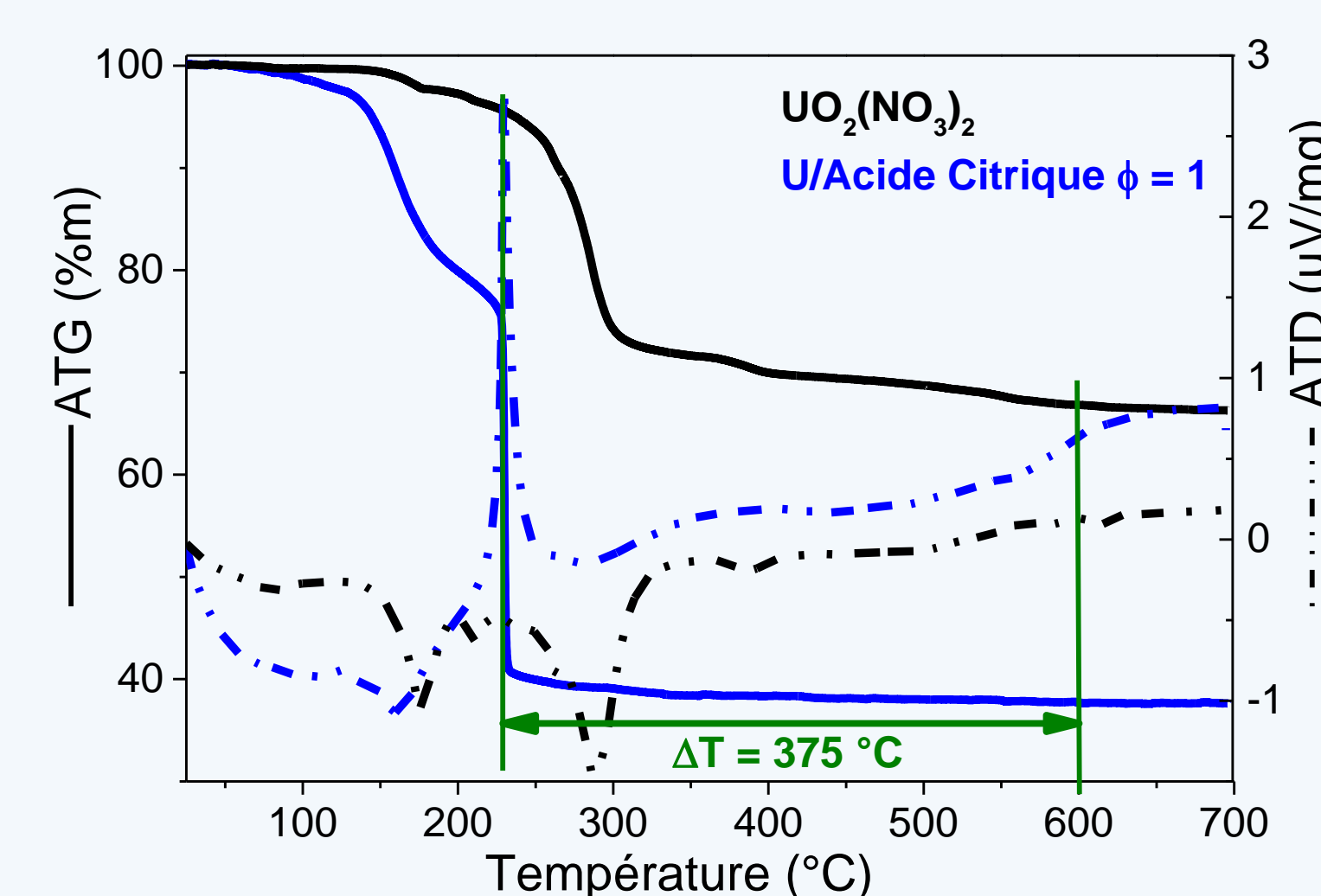
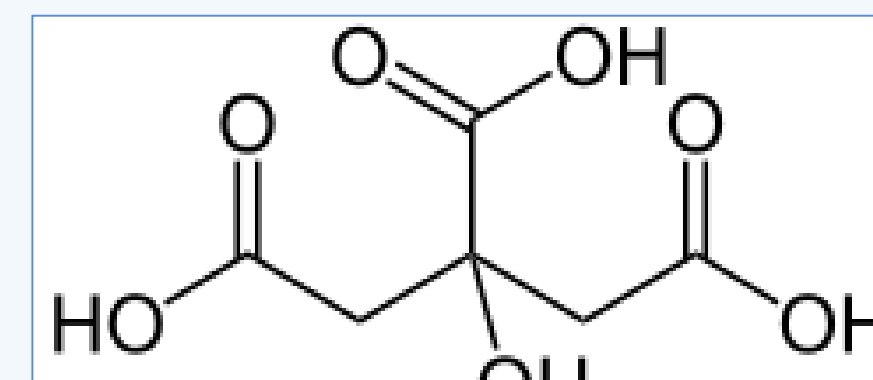
UO<sub>2</sub> -  $\phi=1,7$  :  
NPs  $\approx$  24 nm  
Ss = 14,2 m<sup>2</sup>/g  
%C = 1,4  
%N = 1,0

- UO<sub>2</sub> obtenu sous air à 300 °C avec  $\phi=1,7$
- Réaction et matériau final influencés par la richesse
- Synthèse à optimiser pour diminuer les teneurs en C et N

#### Mélange U/Acide Citrique :

##### Spécificités :

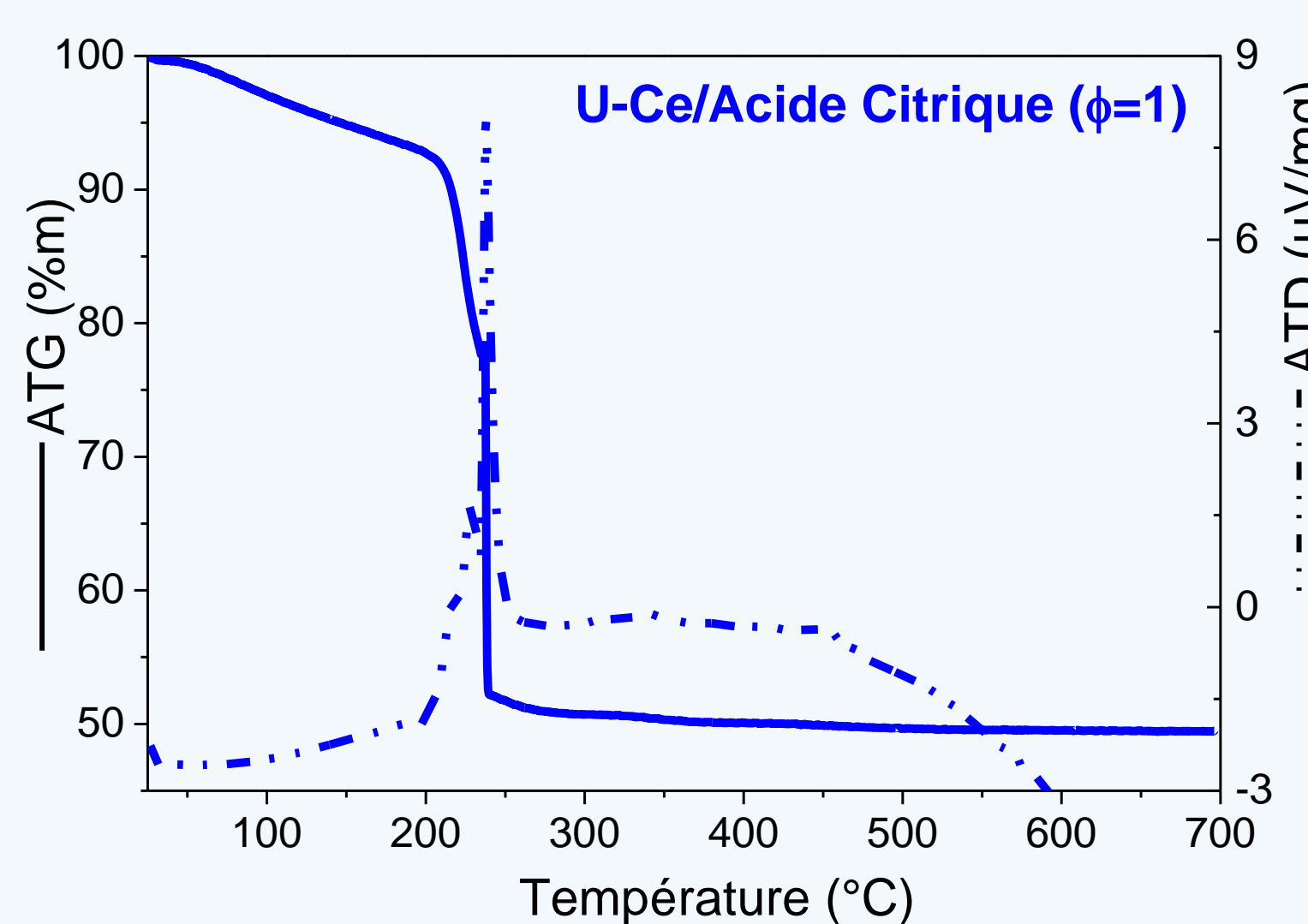
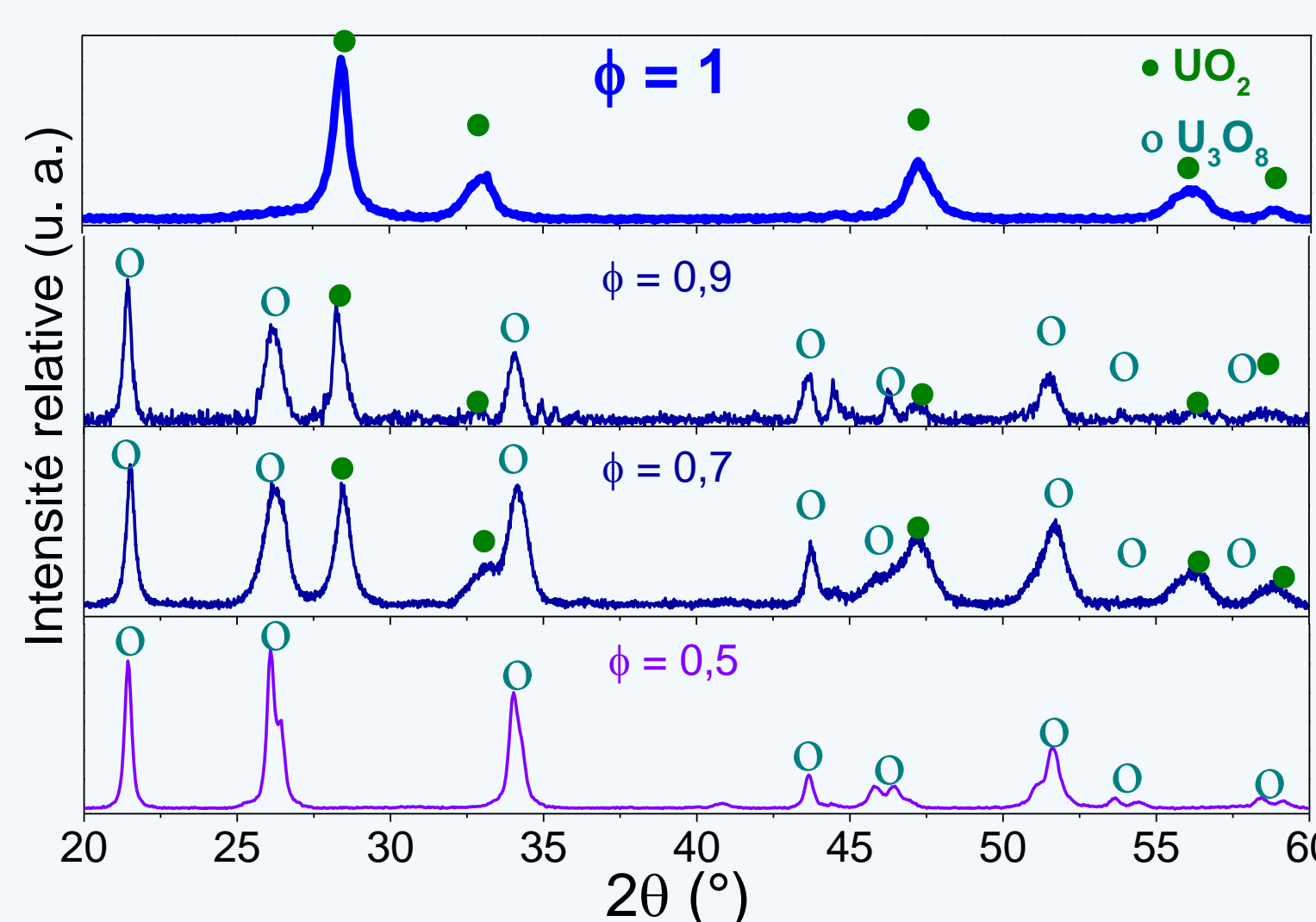
- 3 Fonctions acide carboxylique complexantes
- Quantité de carbone plus élevée



- SCS : Réaction exothermique à 225 °C
- Formation UO<sub>2</sub> avec mélange U/Acide Citrique à  $\phi=1$
- Réaction différente due à la nature du complexe U-Combustible

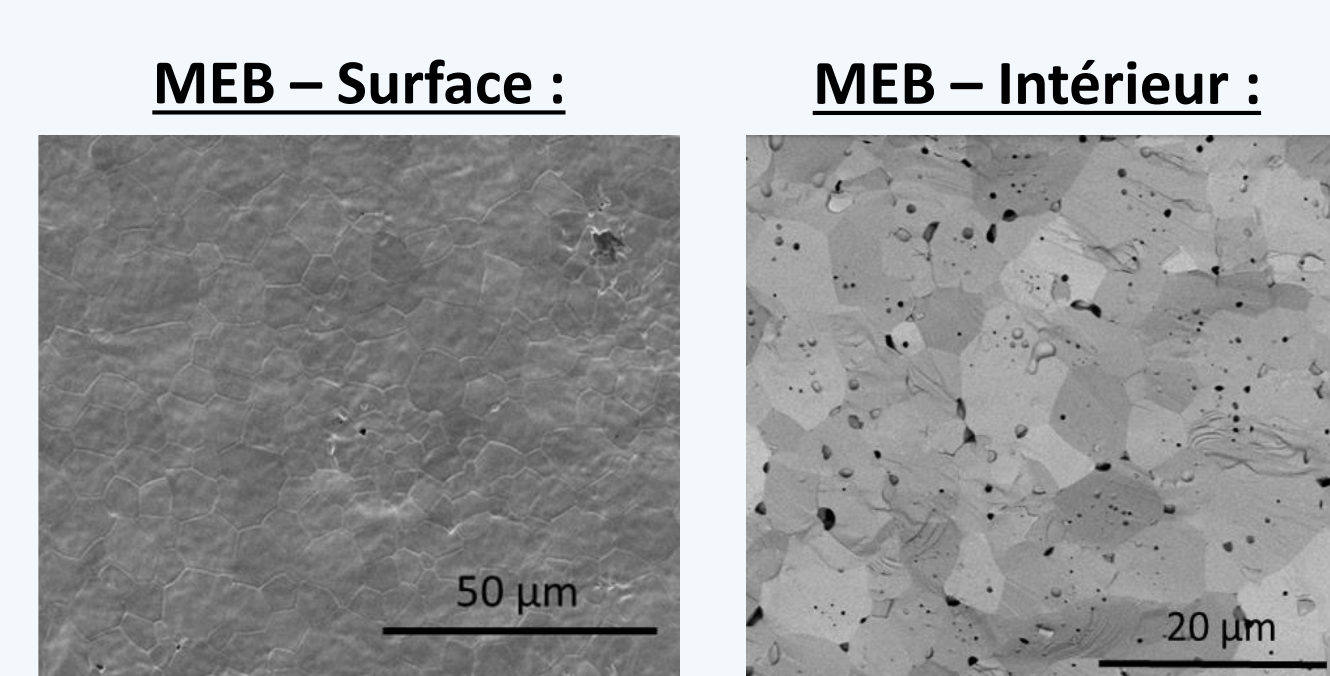
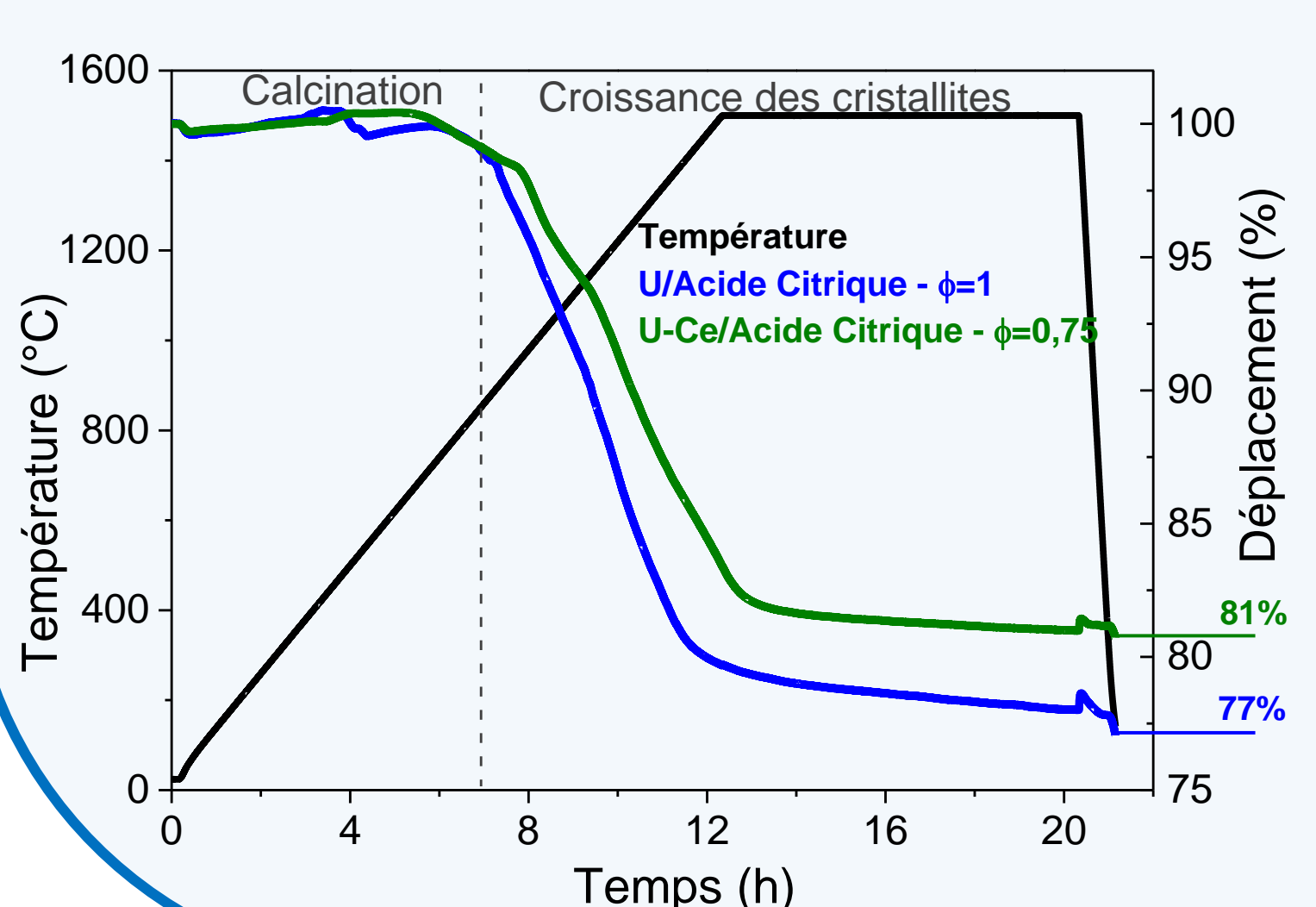
UO<sub>2</sub> -  $\phi=1$  :  
NPs  $\approx$  21 nm  
Ss = 3,4 m<sup>2</sup>/g  
%C = 1,1  
%N = 0,5

- Effet de la richesse sur la réaction et sur l'oxyde formé
- UO<sub>2</sub> obtenu différent de celui issu du mélange U/Glycine



(U-Ce)O<sub>2</sub> :  
NPs  $\approx$  9,4 nm  
Ss = 39,1 m<sup>2</sup>/g  
%C = 0,8  
%N = 0,9

- Réaction exothermique et formation oxyde mixte après ignition



Pastille à 94% de la densité théorique

Comparaison SCS/Dénitration (ATG/ATD)

Effet de la richesse (DRX)

Solution solide (U<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>) (ATG/ATD)

Frittage (Dilatométrie)

#### Conclusions :

- Formation de l'oxyde d'uranium (UO<sub>2+x</sub>) à 300 °C après une réaction exothermique
- Richesse optimale : glycine  $\phi = 1,7$  ; et acide citrique  $\phi = 1 \Rightarrow$  Formation UO<sub>2</sub>
- Morphologie influencée par le combustible et par la richesse
- Solutions solides : réduction de l'uranium et formation oxyde mixte à 300 °C
- Frittage permettant la préparation de pastilles denses



#### Perspectives :

Optimiser la partie génie chimique du procédé pour l'application industrielle  
Cas des solutions solides (U-Pu)O<sub>2</sub> à étudier en détails

#### Références :

- [1] Brevet CEA-AREVA FR/04 51058 (2004)
- [2] Solid State Mater. Sci., 6 (2002) 507-512
- [3] Materials Science and Engineering B 111 (2004) 49-56
- [4] Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth., 16 (2007) 23-35