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

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

▶ **To cite this version:**

J. Monnier, Xavier Deschanels, 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.

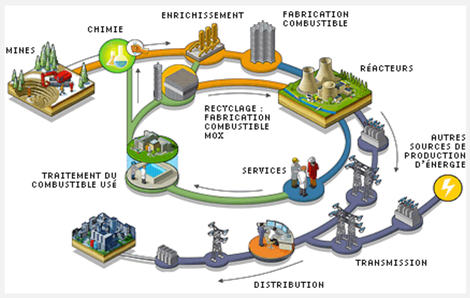
INSTITUT DE CHIMIE SEPARATIVE DE MARCOULE

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

Effet des paramètres du procédé

J. MONNIER[1], X. DESCHANELS[1], C. REY[1], E. WELCOMME[2]
[1] CEA Marcoule – Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) – LNER
[2] 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-entretenue (basse température), obtention de solutions solides, facilité de mise en forme [2, 3]

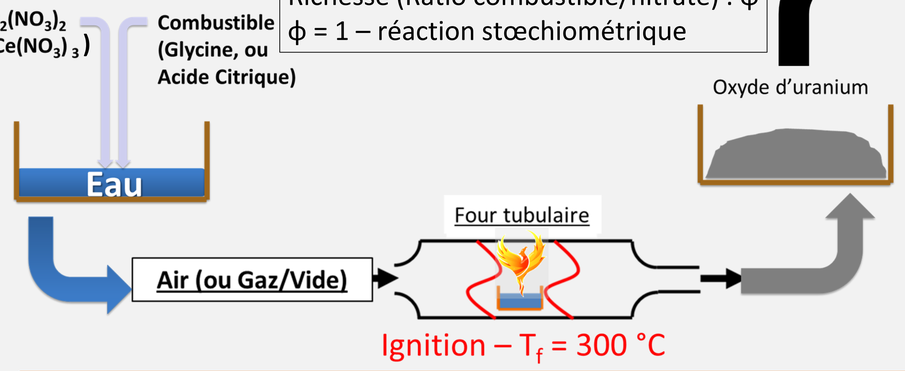
Conversion par combustion en solution :

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

$UO_2(NO_3)_2$ (+ $Ce(NO_3)_3$)

Combustible (Glycine, ou Acide Citrique)

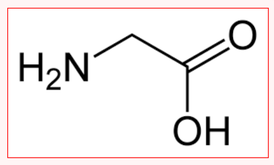
Richesse (Ratio combustible/nitrate) : ϕ
ϕ = 1 – réaction stœchiométrique



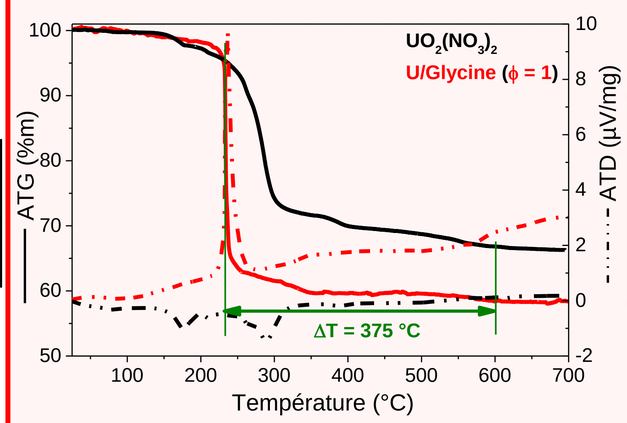
Objectif : Convertir le nitrate d'uranyle en UO_2 et en oxyde mixte (U-Ce)O_2 pour la préparation de pastilles denses par frittage

Mélange U/Glycine :

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

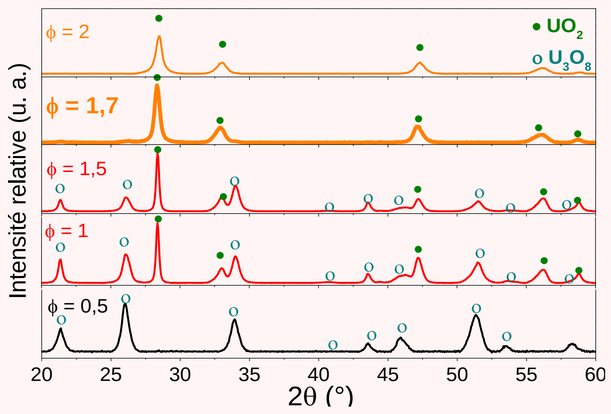


Comparaison SCS/Dénitration (ATG/ATD)



- **Dénitration : réaction endothermique et formation U_3O_8 à 600 °C**
- **SCS : Réaction exothermique à 215 °C et formation U_3O_8 et UO_2 (réduction complète recherchée)**
- **U/glycine ϕ=1,7 : Réduction de l'uranium après ignition par gaz NH_3**

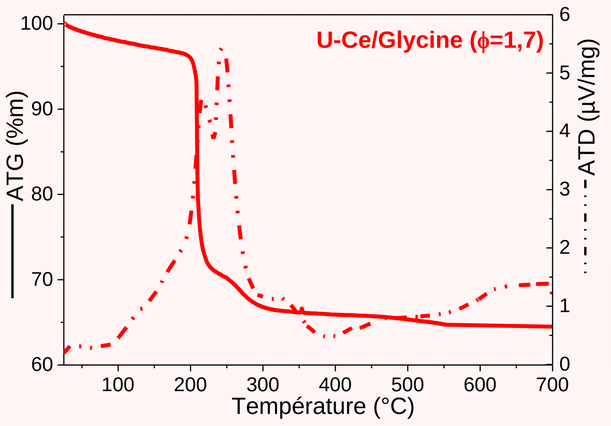
Effet de la richesse (DRX)



UO_2 - ϕ=1,7 :
NPs ≈ 24 nm
Ss = 14,2 m²/g
%C = 1,4
%N = 1,0

- **UO_2 obtenu sous air à 300 °C avec ϕ=1,7**
- **Réaction et matériau final influencés par la richesse**
- **Synthèse à optimiser pour diminuer les teneurs en C et N**

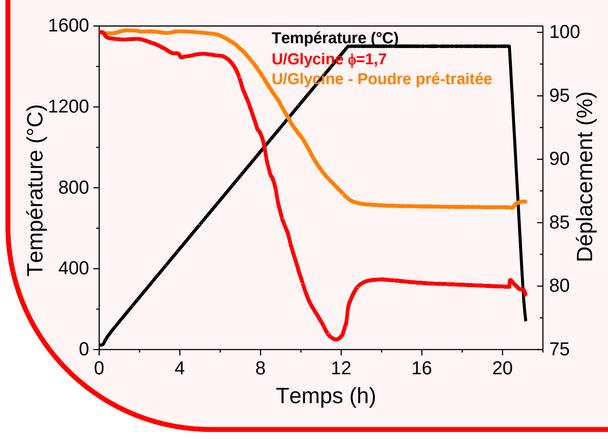
Solution solide ($U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$) (ATG/ATD)



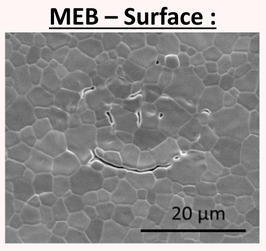
(U-Ce)O_2 :
NPs ≈ 13,2 nm
Ss = 18,0 m²/g
%C = 2,6
%N = 1,6

- **Ignition et formation oxydes à 205 °C**
- **Réduction U(VI) en U(IV) et oxydation Ce(III) en Ce (IV) après ignition**

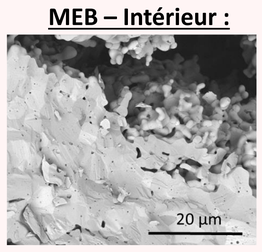
Frittage (Dilatomètrie)



MEB – Surface :



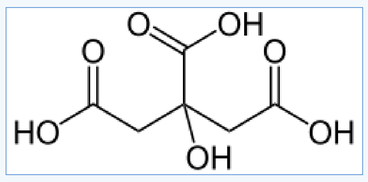
MEB – Intérieur :

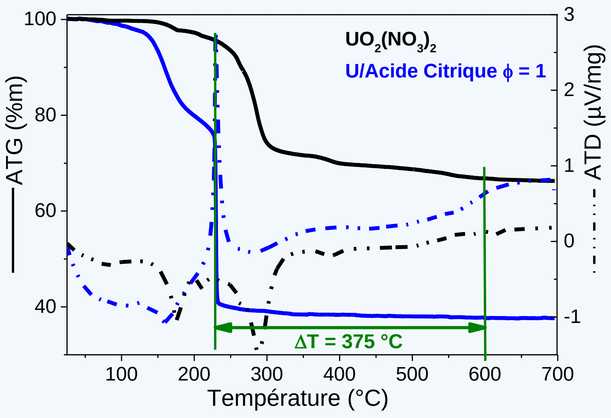


- **Dédensification par libération de gaz**
- **Poudre pré-traitée 2h à 600 °C sous Ar/H_2 pour éliminer C et N**

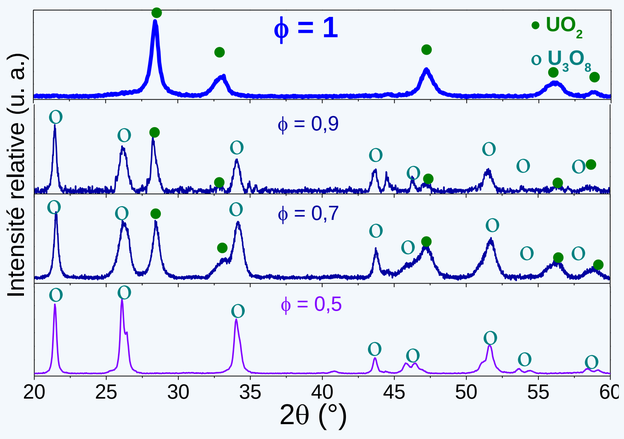
Mélange U/Acide Citrique :

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



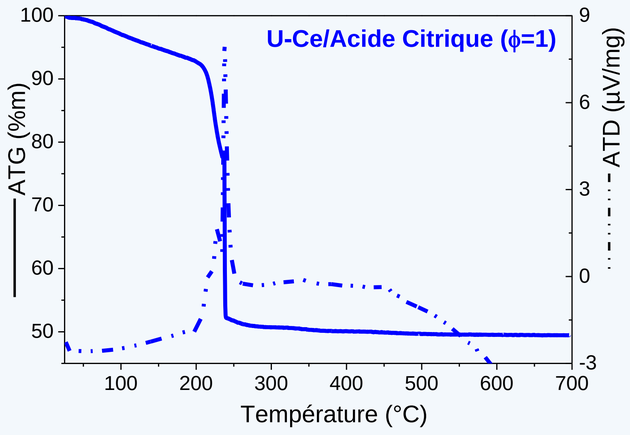


- **SCS : Réaction exothermique à 225 °C**
- **Formation UO_2 avec mélange U/Acide Citrique à ϕ=1**
- **Réaction différente due à la nature du complexe U-Combustible**



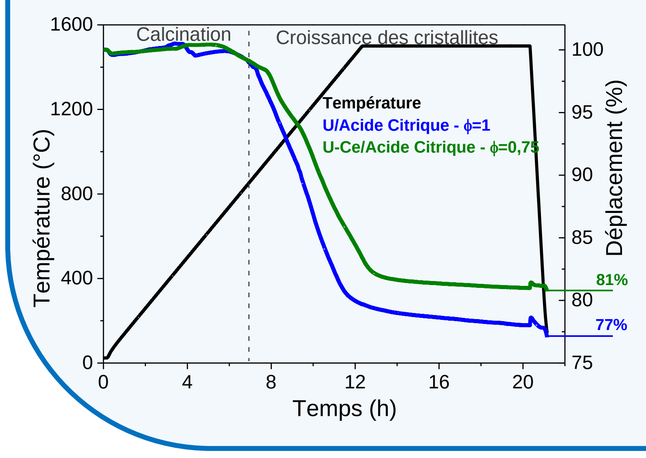
UO_2 - ϕ=1 :
NPs ≈ 21 nm
Ss = 3,4 m²/g
%C = 1,1
%N = 0,5

- **Effet de la richesse sur la réaction et sur l'oxyde formé**
- **UO_2 obtenu différent de celui issu du mélange U/Glycine**

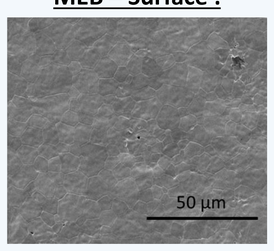


(U-Ce)O_2 :
NPs ≈ 9,4 nm
Ss = 39,1 m²/g
%C = 0,8
%N = 0,9

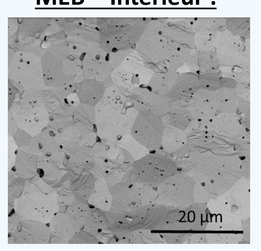
- **Réaction exothermique et formation oxyde mixte après ignition**



MEB – Surface :



MEB – Intérieur :



- **Pastille à 94% de la densité théorique**

Conclusions :

- Formation de l'oxyde d'uranium (UO_{2+x}) à 300 °C après une réaction exothermique
- Richesse optimale : glycine ϕ = 1,7 ; et acide citrique ϕ = 1 => Formation UO_2
- ➢ 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_2 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