

Apport du couplage broyage/ dissolution sur la dissolution d'oxydes réfractaires

Nom, Prénom : Hidalgo, Julia
Responsable CEA : Thibaud Delahaye
Directeur universitaire : Gilles Leturcq ; J.L. Rouvière
Laboratoire d'accueil : LPCA
Date de début de thèse : 23/10/17

Contrat : Thèse
Organisme co-financier :
Université d'inscription : Montpellier
Ecole doctorale : ED 459
Master : Chimie séparative, Matériaux et procédés

Dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire de génération (IV), celui-ci sera plus riche en plutonium à hauteur d'environ 30%, il sera donc plus réfractaire aux processus de dissolution. Ainsi pour pallier à cette dissolution cinétiquement lente, il a été envisagé d'améliorer les cinétiques grâce à une augmentation de la réactivité de surface. Pour cela, l'emploi d'un broyage haute énergie en température et en milieu nitrique est actuellement privilégié. Ce mode de dissolution bénéficiera de la diminution de la taille des particules, de l'augmentation de la surface spécifique, de la création de défauts de surface constituant des sites réactionnels privilégiés. Les mécanismes réactionnels impliqués restent à déterminer afin de contrôler ce système et notamment d'optimiser les vitesses de dissolution. La nature des défauts structuraux générés mais aussi leurs quantités sont à définir en fonction des paramètres de broyage, leur réelle implication dans l'augmentation des cinétiques de dissolution est à élucider, ceci afin de comprendre le lien entre structure cristalline, microstructure et cinétique de dissolution.

I. Synthèse

Afin, de simuler PuO_2 , l'oxyde de cérium présente des compatibilités structurales en faisant un bon analogue. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées afin d'évaluer l'impact de la morphologie sur le broyage et la dissolution. La précipitation oxalique (Fig.1. a), la dénitruration thermique avancée (Fig.1. b) ou encore la gélification interne (Fig.1. c) sont les voies choisies notamment pour faire varier la cristallinité. Ces matériaux ont été calcinés à différentes températures allant de 500°C à 1200°C afin d'obtenir une gamme d'oxydes contenant une quantité de défauts (propre à la synthèse) variable. Les oxydes sont caractérisés par microscopie afin de vérifier la morphologie et BET pour déterminer leur surface spécifique. Ils seront par la suite caractérisés par DRX dans le but de déterminer le taux de microcontraintes et par MET HR pour définir et quantifier les défauts structuraux.

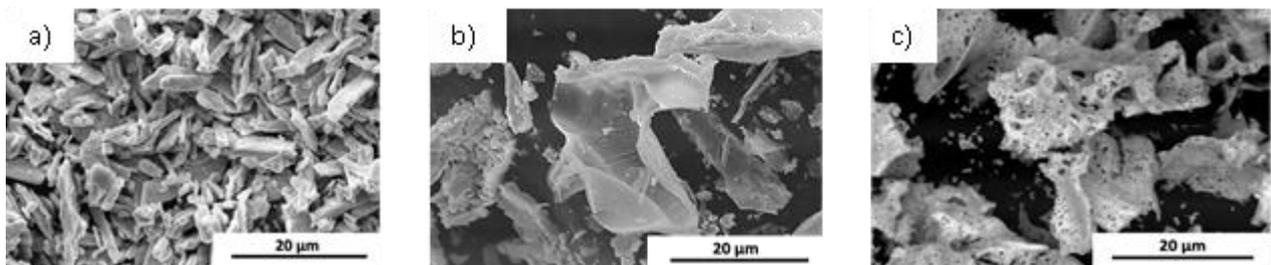


Figure 1 : micrographies des différentes poudres de CeO_2 issues des voies de synthèse sélectionnées.

II. Broyage

Une partie de cet oxyde va être broyé, engendrant des défauts liés à l'activation mécanique^[1]. Plusieurs paramètres vont être étudiés tel que la durée du broyage, le type de broyage, la taille des billes, la vitesse d'agitation,... Un mode couplage broyage/dissolution va être étudié grâce au broyeur haute énergie Micro-série de NETZSCH. Ce mode fut étudié dans le cadre de la dissolution de l'ilménite en milieu sulfurique^[2], minerai de titane, montrant une dissolution préférentielle suivant un axe cristallographique. Cette étude n'a pas fait l'objet de transposition entre autres dans le secteur du nucléaire. Dans la littérature, le broyage (activation mécanique) se réfère à l'utilisation d'actions mécaniques entraînant des modifications structurales tels qu'une amorphisation ou encore une augmentation de la surface spécifique avec la durée du broyage^[3]. Ces modifications changeant alors les propriétés physicochimiques des solides. Ces travaux de thèse permettront de comprendre l'impact du renouvellement des surfaces et de défauts, lié au broyage haute énergie, sur les taux de dissolution.

III. Dissolution

L'oxyde obtenu après calcination va conditionner cette étude de par la présence de défauts intrinsèques au matériau. Celui-ci va être dans un premier temps dissout afin de déterminer les cinétiques initiales sans modification structurale. Afin de vérifier l'impact du broyage et des défauts apportés sur l'augmentation du pourcentage dissout, des cinétiques de dissolution vont être déterminées sur les oxydes broyés. Des premiers tests de dissolution de CeO₂ synthétisée par dénitruration thermique avancée (2D) ont mis en avant une augmentation du taux de dissolution de 7% après 4h de dissolution pour un oxyde broyé 4h.

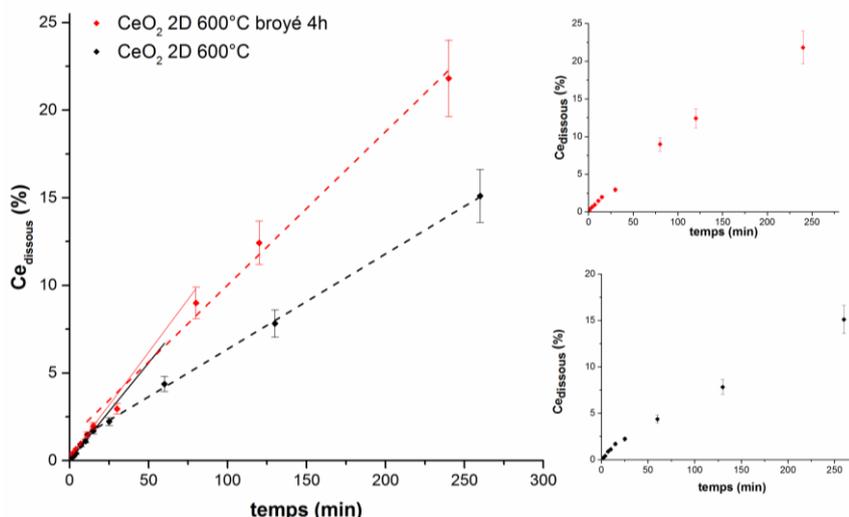


Figure 2 : dissolution de CeO₂ dans [HNO₃]=8,5M à 95°C, obtenue par voie NPG 2D et calcinée à 600°C.

Par la suite, les cinétiques des oxydes présentant des surfaces spécifiques comparables obtenus soit par traitement basse température soit par broyage d'oxyde traité à haute température puis broyé seront comparées pour comprendre l'implication de la surface spécifique dans les mécanismes de dissolution. Afin de pouvoir d'avantage observer l'implication des défauts spécifiques engendrés par le broyage, un broyeur haute énergie (Micro série NETZSCH) sera utilisé, permettant alors de faire le lien entre structure, microstructure et cinétiques de dissolution.

[1] Shen, T. D. The Structure and Property Characteristics of Amorphous/Nanocrystalline Silicon Produced by Ball Milling. *J. Mater. Res.* **1995**, 10 (01), 139–148.

[2] Li, C. Combined Milling–dissolution of Panzihua Ilmenite in Sulfuric Acid. *Hydrometallurgy* **2006**, 82 (1–2), 93–99.

[3]EbrahimiKahrizSangi, R. Mechanochemical Effects on the Molybdenite Roasting Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2006**, 121 (2–3), 65–71

Maximum 5000 caractères (espaces compris)

2 figures max

5 réf. max