

Étude de la réduction de UO_2F_2 à haute température sous air humide et sous dihydrogène humide

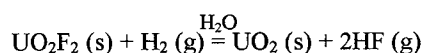
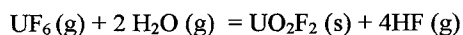
C. Lepeytre, F. Morato, B. Ducourant et R. Fourcade

Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, CC. 004,
Université Montpellier II, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

Abstract. The aim of this work was to clarify the reduction process of UO_2F_2 and to identify some intermediate compounds likely to be formed in the course of this process. Gravimetric studies have been carried out in water or molecular hydrogen atmospheres. Each compound isolated has been identified by X-Ray diffraction analysis. We first investigated the conversion of UO_2F_2 into U_3O_8 in a water partial pressure of 300 mbar at 700, 750 and 800°C. Thus, we have determined the influence of the temperature on the reaction kinetics at a fixed vapor pressure. After identification of the two intermediates $\beta\text{-UO}_3$ and $\text{UO}_{2.9}$, we have proposed different mechanisms. As well, the reduction of UO_2F_2 in a dihydrogen atmosphere at 700°C was investigated. This reaction leads, in two steps, to the nuclear fuel by the way of U_3O_8 .

1. INTRODUCTION

La conversion industrielle de UF_6 en UO_2 s'effectue par la translation rapide de UO_2F_2 vers des températures élevées (800°C) sous flux de gaz réducteur humide, pour la réduction et la défluoration totale.



Sans entrer dans les détails du procédé, mais afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel intervenant et d'établir la cinétique, nous avons entrepris une étude gravimétrique consistant à introduire brutalement des échantillons de UO_2F_2 à haute température, soit sous une atmosphère fortement humide, soit en présence de H_2 .

Une première étude concernant la conversion de UO_2F_2 en U_3O_8 , a été conduite sous air humide à 700, 750 et 800°C sous une pression partielle d'eau fixée à 300 mbar. Nous avons cherché dans ce cas à mettre en évidence l'influence de la température sur la vitesse de réaction pour une telle pression de vapeur d'eau [1].

L'étude suivante relative à la réduction de UO_2F_2 en UO_2 a été effectuée sous dihydrogène, en différentes proportions, pour des pressions partielles d'eau de 300, 380 et 450 mbar, la température étant fixée à 700°C [2, 3].

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'insertion rapide de l'échantillon dans le milieu réactionnel et l'acquisition des courbes gravimétriques a nécessité l'élaboration d'un dispositif spécifique conçu au Laboratoire. Le difluorure d'uranyle est placé dans un porte échantillon usiné dans un bloc de stumatite, dans lequel deux plans constitués de grilles métalliques de tamis très fins, interdisent les chutes de matières mais permettent la libre circulation des gaz. L'échantillon placé dans le four est suspendu à une balance analytique, qui est asservie à un

ordinateur. Cet ensemble permet grâce à un logiciel, d'enregistrer la masse de l'échantillon en fonction du temps.

L'atmosphère humide qui règne dans le four réactionnel est générée par de l'air qui barbote dans un réservoir d'eau. La pression partielle d'eau est fonction de la température du bain.

Concernant la réduction de UO_2F_2 sous flux de gaz réducteur, le même dispositif a été utilisé mais l'air a été remplacé par de l'argon et une entrée a été rajoutée pour l'arrivée de H_2 dans le four.

Dans tous les cas, le four est toujours à la température de consigne lors de l'introduction de l'échantillon. Les masses des échantillons comprises entre 200 et 400 mg sont normalisées à 500 mg pour faciliter les comparaisons.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1 Réduction sous air humide

Cette étude a été réalisée à trois températures de recuits différentes : 800, 750 et 700°C sous 300 mbar de vapeur d'eau.

Les courbes gravimétriques relatives à la dissociation de UO_2F_2 dans ces conditions sont représentées sur la figure 1. L'allure générale de ces courbes est similaire mais le palier caractéristique de la fin de réaction apparaît nettement plus tôt, à 800°C.

A cette température, le produit de réaction est obtenu en cinq minutes et l'identification de celui-ci par diffraction des rayons X montre qu'il s'agit de U_3O_8 , oxyde terminal de la réaction de pyrohydrolyse de UO_2F_2 . Cette conversion de UO_2F_2 en U_3O_8 semble s'effectuer en une seule étape, d'après l'allure de la courbe gravimétrique.

A 750°C, c'est le même oxyde qui est obtenu, mais la réaction qui s'effectuait en cinq minutes à 800°C nécessite 10 minutes dans ce cas.

A 700°C, le palier de fin de réaction apparaît comme précédemment, dix minutes après l'introduction de l'échantillon dans le four, mais le diffractogramme de ce dernier (ainsi que la dérivée seconde) reporté figure 2, révèle la présence très minoritaire de $\text{UO}_{2.9}$. Cet oxyde est donc un intermédiaire réactionnel existant dans ces conditions hygrométriques et cinétiques jusqu'à 700°C.

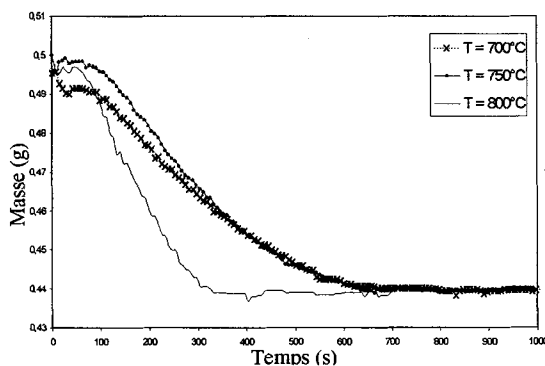


Figure 1 : Comparaison des courbes gravimétriques.

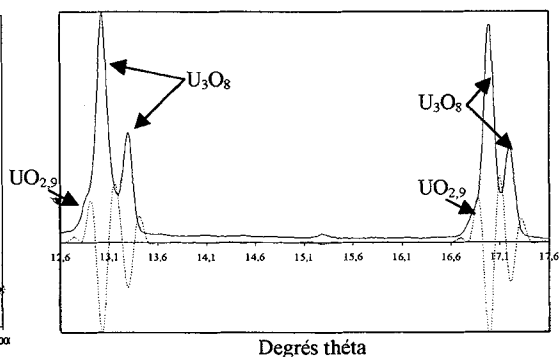


Figure 2 : Diffractogramme du composé obtenu à 700°C (—) et sa dérivée seconde (---).

L'augmentation de la température au delà de 750°C, met en évidence une diminution notable du temps de réaction de UO_2F_2 en U_3O_8 . Cette modification pouvant être corrélée à un changement de mécanisme réactionnel, nous avons entrepris d'arrêter la réaction à mi-parcours pour déterminer la nature des intermédiaires réactionnels.

3.1.1 Etude des intermédiaires

Les réactions ont donc été arrêtées à la demi perte de masse et les phases contenues dans les échantillons ont été caractérisées par diffraction des rayons X.

A 800°C, on obtient un mélange de U_3O_8 et de UO_2F_2 anhydre sans aucun intermédiaire cristallisé.

A 750°C, l'échantillon recueilli est composé de U_3O_8 , UO_2F_2 mais également de $\text{UO}_{2,9}$.

Enfin à 700°C, l'échantillon est constitué d'un mélange de $\text{UO}_{2,9}$, $\beta\text{-UO}_3$ et UO_2F_2 anhydre.

De tels résultats nous ont permis de proposer des mécanismes réactionnels. L'ensemble des réactions est résumé ci-dessous.

Immersion à 800°C : $3 \text{UO}_2\text{F}_2 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{U}_3\text{O}_8 (\text{s}) + 6 \text{HF} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$

Immersion à 750°C : $\text{UO}_2\text{F}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{UO}_{2,9} (\text{s}) + 2 \text{HF} (\text{g}) + \frac{1}{20} \text{O}_2 (\text{g})$ et $\text{UO}_{2,9} (\text{g}) = \text{UO}_{2,66} (\text{s}) + \frac{7}{60} \text{O}_2 (\text{g})$

a) $\text{UO}_2\text{F}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{UO}_3 (\text{s}) + 2 \text{HF} (\text{g})$

Immersion à 700°C : b) $\text{UO}_3 (\text{s}) = \text{UO}_{2,9} (\text{s}) + \frac{1}{20} \text{O}_2 (\text{g})$

c) $\text{UO}_{2,9} (\text{s}) = \text{UO}_{2,66} (\text{s}) + \frac{7}{60} \text{O}_2 (\text{g})$

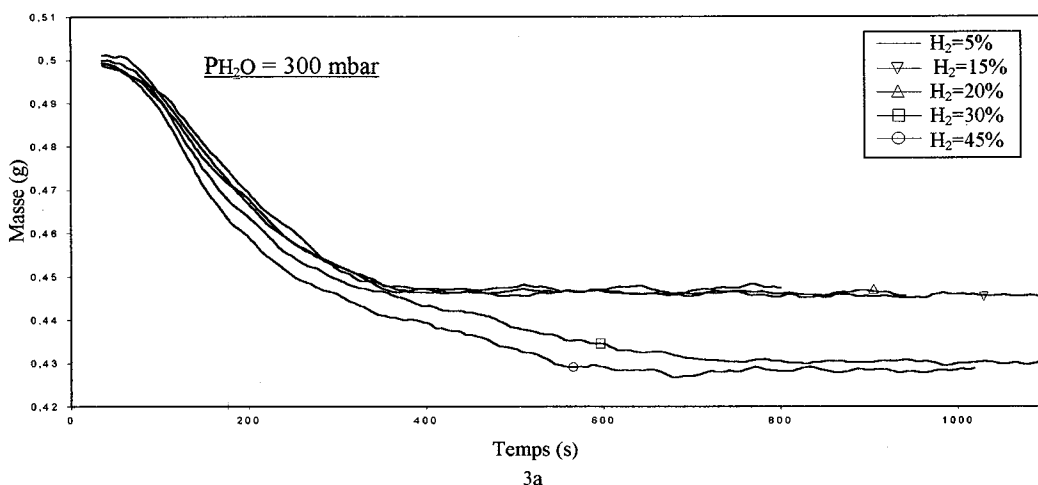
3.1.2 Conclusion

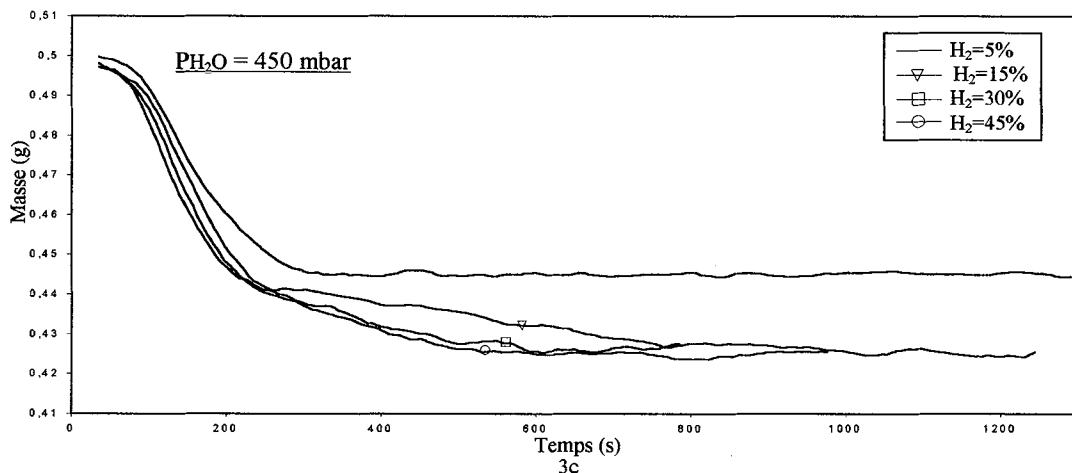
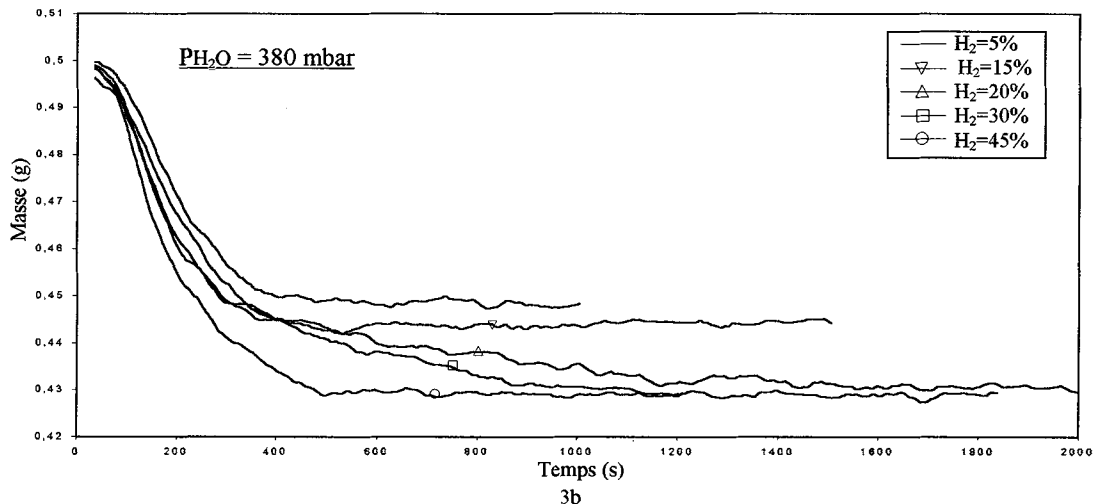
Jusqu'à 700°C, la réduction par immersion rapide de l'échantillon dans le milieu se déroule de la même façon que la réaction dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.

Au delà de 700°C, l'apport supplémentaire d'énergie par augmentation de la température, permet donc une réduction beaucoup plus rapide par suppression de certaines étapes.

3.2 Réduction sous dihydrogène

Nous avons choisi d'étudier la réduction de UO_2F_2 pour une même température de recuit, 700°C, mais sous différentes pressions partielles d'eau : 300, 380 et 450 mbar et avec des pourcentages de dihydrogène allant de 5 à 45 % [4, 5]. Les courbes gravimétriques obtenues sous 300, 380 et 450 mbar de vapeur d'eau en fonction du pourcentage de H_2 , sont reportées respectivement sur les figures 3a, 3b et 3c.





Figures 3: Comparaison des courbes gravimétriques obtenues sous 300 (3a), 380 (3b) et 450 mbar (3c) de vapeur d'eau.

3.2.1 Influence du pourcentage de dihydrogène

Sous 300 mbar de vapeur d'eau et de 5 à 20 % de dihydrogène, la réduction n'est pas totale et s'arrête à U_3O_8 . Le passage de UO_2F_2 à cet oxyde semble se faire en une seule étape, confirmant ainsi les précédents résultats obtenus sous vapeur d'eau uniquement.

La quantité de dihydrogène n'est donc pas suffisante pour réduire le difluorure d'uranyle en UO_2 mais elle permet d'augmenter la vitesse de formation de U_3O_8 .

A partir de 30 % de gaz réducteur, la défluoruration est totale et conduit à l'oxyde terminal UO_2 . Elle est plus rapide lorsque le pourcentage de dihydrogène augmente. En effet, l'invariant massique relatif à l'obtention de UO_2 apparaît :

- 13 minutes après le début de la réaction sous 30 % de H_2
- et seulement 9 minutes après sous 45 % de dihydrogène, pour une même masse de départ.

Concernant la cinétique de la réaction, la réduction de UO_2F_2 en UO_2 semble se faire en deux étapes comme en témoignent les courbes gravimétriques où l'on peut discriminer la somme de deux

contributions. La première pente est assez brutale, que la réaction soit totale ou non, et correspond au passage de UO_2F_2 à U_3O_8 ; la seconde, beaucoup plus douce, est relative à la réaction conduisant à UO_2 [6].

Sous 380 mbar de vapeur d’eau, la réduction est incomplète jusqu’à 15 % de H_2 et s’arrête à U_3O_8 , mais elle est totale et de plus en plus rapide de 20 à 45 % de dihydrogène.

En revanche, sous 450 mbar de vapeur d’eau, la réduction est incomplète uniquement sous 5% de dihydrogène et on remarque que le palier caractéristique de la fin de la réaction apparaît simultanément pour les réductions effectuées sous 30 et 45 % de dihydrogène. Le gaz réducteur n’est donc plus un facteur limitant la vitesse de réaction dès 30 %, car à partir de cette valeur, la vitesse semble devenir constante.

3.2.2 Influence de la pression partielle d’eau

Le tableau ci-dessous précise la nature des intermédiaires obtenus en fonction de la composition du flux gazeux. Nous avons également reporté dans ce tableau, la durée nécessaire à la réduction de UO_2F_2 en UO_2 .

Pression partielle d'eau % H_2	300 mbar	380 mbar	450 mbar
$\text{H}_2 = 15 \%$	U_3O_8	U_3O_8	UO_2 (13'40'')
$\text{H}_2 = 20 \%$	U_3O_8	UO_2 (20'25'')	
$\text{H}_2 = 45 \%$	UO_2 (9'30'')	UO_2 (8'20'')	UO_2 (8'20'')

Sous 15 % de dihydrogène, la réaction est totale uniquement sous 450 mbar d’eau et pour de plus faibles pressions, la réduction ne dépasse pas U_3O_8 . Les trois courbes gravimétriques correspondantes sont reportées sur la figure 4.

En revanche, avec 20 % de dihydrogène, la réduction est menée jusqu’à son terme à partir de 380 mbar de vapeur d’eau. La figure 5 rassemble les courbes gravimétriques obtenues avec 30 et 38 % d’eau.

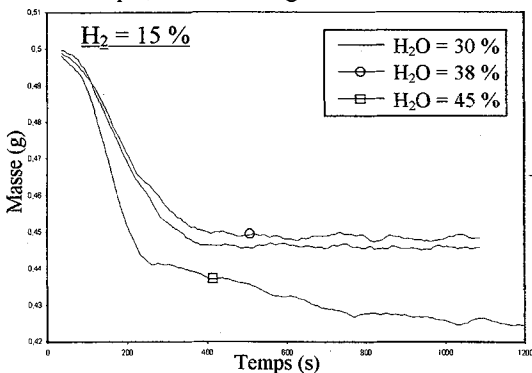


Figure 4 : Courbes gravimétriques obtenues sous 15 % de H_2 en fonction de la pression partielle d’eau.

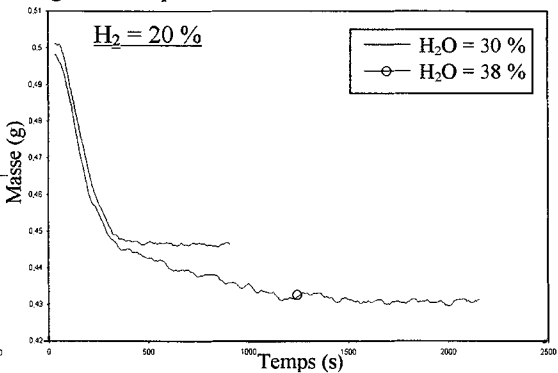


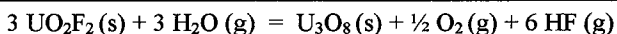
Figure 5 : Courbes gravimétriques obtenues sous 20 % de H_2 en fonction de la pression partielle d’eau.

Enfin, sous la plus haute pression partielle de H_2 utilisée, c'est à dire sous 45 %, l'oxyde terminal est dans tous les cas UO_2 mais la durée de la réaction est de 9 minutes 30 sous 300 mbar et de 8 minutes 20 sous 380 et 450 mbar.

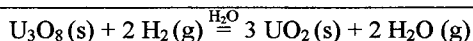
3.2.3 Conclusion

Les résultats de ces expérimentations permettent de proposer un mécanisme réactionnel de réduction de UO_2F_2 en UO_2 au cours duquel deux étapes semblent intervenir quelle que soit la pression de vapeur d'eau.

La première correspond à l'hydrolyse de UO_2F_2 , également rencontrée en l'absence de gaz réducteur :



Elle est suivie de la réduction de U_3O_8 :



Dans chacun des cas, nous avons remarqué que pour une pression partielle d'eau donnée, la réduction totale ne peut avoir lieu au dessous d'une certaine valeur limite de la pression de dihydrogène. La réaction s'arrête alors à U_3O_8 . Si l'on augmente la proportion de dihydrogène dans le mélange gazeux, la réaction conduit à UO_2 et est de plus en plus rapide jusqu'à un certain pourcentage de H_2 . La vapeur d'eau joue donc un rôle considérable dans la réduction de UO_2F_2 en UO_2 , car la vitesse de réaction est fortement accélérée par des pressions partielles d'eau plus élevées.

Bibliographie

- [1] Seleznev V.P., Tsvetkov A.A., Sudarikov B.N., Gromov B.V., Ivankova T.F., *Russian. J. Inorg. Chem.*, **18**, **8**, (1973), pp. 1146.
- [2] Morato F., *Thèse*, Université de Montpellier II, (1997).
- [3] Fulconis J. M., *Thèse*, Université d'Aix Marseille III, (1996).
- [4] Le Page A. H. and Fane A. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, (1974), pp. 87-92.
- [5] Dell R. and Wheeler V. J., *Trans. Faraday. Soc.*, **58**, (1962), pp. 1590-1607.
- [6] Pijolat M., Brun C., Valdivieso F. et Soustelle M., *Solid State Ionics*, **101-103**, (1997), pp. 931-935.