



HAL
open science

Purification de l'hexafluorure d'uranium

Jean-Michel Hiltbrunner

► **To cite this version:**

Jean-Michel Hiltbrunner. Purification de l'hexafluorure d'uranium. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT : 2017CLFAC009 . tel-03738088

HAL Id: tel-03738088

<https://theses.hal.science/tel-03738088>

Submitted on 25 Jul 2022

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.

N° d'Ordre : D.U. 2799

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 906

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par **HILTBRUNNER Jean-Michel**

Ingénieur chimiste

PURIFICATION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM

Soutenue le 10 mars 2017, devant la commission d'examen.

Président : Gary SCHROBILGEN, Professeur, McMaster University (Canada)
Rapporteurs : Alain DEMOURGUES, Directeur de recherches, CNRS Aquitaine
Murielle RIVENET, Maître de conférences, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Examineurs : Sylvie CHATAIN, Ingénieur – chercheur, CEA Saclay
Marc DUBOIS, Professeur, Université Clermont Auvergne (Directeur de thèse)
Laurent JOUFFRET, Chargé de recherches, CNRS Rhône Auvergne (Co-encadrant de thèse)
Bertrand MOREL, Professeur associé, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Ania SELMI, Ingénieur – chercheur, Areva NC

N° d'Ordre : D.U. 2799

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 906

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des matériaux

Par **HILTBRUNNER Jean-Michel**

Ingénieur chimiste

PURIFICATION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM

Soutenue le 10 mars 2017, devant la commission d'examen.

Président : Gary SCHROBILGEN, Professeur, McMaster University (Canada)
Rapporteurs : Alain DEMOURGUES, Directeur de recherches, CNRS Aquitaine
Murielle RIVENET, Maître de conférences, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Examineurs : Sylvie CHATAIN, Ingénieur – chercheur, CEA Saclay
Marc DUBOIS, Professeur, Université Clermont Auvergne (Directeur de thèse)
Laurent JOUFFRET, Chargé de recherches, CNRS Rhône Auvergne (Co-encadrant de thèse)
Bertrand MOREL, Professeur associé, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Ania SELMI, Ingénieur – chercheur, Areva NC

Remerciements

Au moment de rédiger cette page, je me rends compte que l'ensemble du travail contenu dans ce manuscrit n'est pas uniquement individuel. Je n'aurai pas pu réaliser ces expériences sans l'aide de personnes issues de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, de l'entreprise Areva NC mais aussi d'autres unités en France et au Canada ! Au travers de leur partage des connaissances, de leur disponibilité ainsi que leur bonne humeur, j'ai pu évoluer dans la démarche d'« apprenti-chercheur ».

Je tiens à remercier Murielle Rivenet de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille ainsi qu'Alain Demourgues de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci à Gary Schrobilgen de l'université McMaster au Canada d'avoir accepté de présider le jury composé également de Sylvie Chatain, Ania Selmi et Bertrand Morel. Je me rappellerai du temps passé dans le laboratoire et en dehors sous l'hiver canadien afin de découvrir ce mode de vie outre-Atlantique.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Marc Dubois et Laurent Jouffret, mes encadrants de thèse. Par leurs nombreuses discussions scientifiques et non-scientifiques, cette expérience s'est révélée très enrichissante d'un point de vue professionnel et personnel. Merci pour tous vos encouragements, vos conseils et votre soutien. Merci à vous ainsi qu'à Ania et à Bertrand de m'avoir fait confiance il y a quatre ans alors que j'étais élève-ingénieur à l'époque ! J'espère poursuivre une collaboration longue et fructueuse dans le domaine de la chimie des matériaux et celle du nucléaire.

Mes remerciements s'adressent également à Anne-Marie Delort ainsi qu'à Fabrice Leroux, ancienne et actuel directeur de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, de m'avoir accueilli au sein de leur locaux afin de mener ces travaux. Je remercie aussi l'ensemble de l'équipe « Matériaux Inorganiques » et plus particulièrement l'ensemble de la thématique « Fluoration et Matériaux Fluorés » composée de Katia, Nicolas, Pierre, Malika pour leur bonne humeur. Je n'oublie pas aussi Joël et Rodolphe qui ont toujours pu trouver un créneau pour passer les cellules DRX ainsi qu'Elodie lors des analyses RMN.

Merci à l'entreprise Areva d'avoir soutenu ce projet de thèse et de m'avoir accueilli au Hall de Recherche de Pierrelatte pendant les travaux de l'ICCF. Dans cette unité je tiens à remercier Jérôme Descleves et Lionel Mazellier de l'unité gaz-solide avec qui le projet ABSIMP s'est déroulé et pour toutes les manipulations réalisées à Pierrelatte. Je n'oublie pas le reste de l'équipe pour leur bonne humeur : Marie-Christine, Isabelle, Marion, Mehdi, Marc, Guillaume, Jérémy.

A l'université McMaster au Canada, je remercie Hélène Mercier de m'avoir initié à la spectroscopie Raman mais également l'ensemble des étudiants de la thématique Fluor : Maria, Jamie, Mark, John et Matic. Je suis également reconnaissant envers le personnel administratif et technique d'avoir facilité les travaux pendant ma courte présence outre-Atlantique.

Merci à l'ensemble des étudiants (et amis) d'avoir rendu ces trois ans très agréable. A Clermont, je remercie Léa et Maïmonatou avec qui nous avons partagé nos réussites mais également Diane (merci pour les pâtisseries), Elodie, Jérémy (Ici, ici c'est la Corrèze !), Mickaël H (El mexicano), Martial (et son fameux teck auvergnat), Yasser, Jinlong, Anthony ainsi que l'ensemble des étudiants

de passage qui n'ont pas eu peur de la Zone U ! A Pierrelatte, je remercie Julien (Maillot jaune du HRP), Vincent (merci pour l'initiation au golf mais il paraît que le lancer de club n'est pas une discipline olympique !) ainsi que ceux avec qui j'ai partagé le bureau, Mickaël A (Ici c'est Paris) et Tomy (le Cantalou). Le Laboratoire Commun de Recherche est le seul endroit en France où des supporters du PSG, de l'OL, du FC Metz et le l'OM peuvent cohabiter sans incident !

Un grand remerciement à tous mes amis pour leur soutien durant ces trois ans. Merci à Magali, Domitille et Jonathan pour ces férias d'Arles qui rappellent l'époque du lycée. Merci à Charles-Antoine et sa femme Zuza, à Thibaud, à Julie (non rien n'a explosé d'après les médias !). Je n'oublie pas aussi les nombreuses discussions avec Charles, Cyril (et son accent russe), Lionel, David, Antoine, Julien (demi-ingénieur), Gaël, Coline et Jérémy et ces rencontres pendant l'été où des cheveux sont tombés ! A toi Ludo pour qui notre profession est devenue spartiate (Aroo, aroo, aroo !).

Enfin, merci à mes parents d'avoir été présent et de m'avoir soutenu depuis le début de cette aventure. Ce manuscrit est aussi le votre. Merci à ma sœur Sandrine pour les cachets d'aspirine, j'espère avoir une carte VIP de la pharmacie ! Mon dernier remerciement s'adresse à Clémence pour sa présence et son soutien.

Table des matières

Table des matières.....	1
Liste des Figures.....	4
Liste des tableaux.....	10
Introduction générale.....	14
Références utilisées.....	16
1. L'hexafluorure d'uranium, de sa production à sa purification.....	18
1.1. La production d'électricité d'origine électronucléaire.....	18
1.1.1. Le fonctionnement d'une centrale nucléaire.....	18
1.1.2. L'amont du cycle du combustible nucléaire.....	20
1.1.3. L'hexafluorure d'uranium (UF ₆).....	25
1.2. Les impuretés contenues dans l'hexafluorure d'uranium.....	30
1.2.1. Origine et volatilité des impuretés.....	30
1.2.2. Les conséquences des impuretés sur la qualité de l'UF ₆	32
1.2.3. Présentation de deux impuretés étudiées en particulier : le vanadium et le molybdène.....	34
1.3. La purification de l'hexafluorure d'uranium.....	39
1.3.1. Les premières techniques de purification.....	39
1.3.2. La purification par conversion.....	42
1.3.3. La purification de l'hexafluorure d'uranium par sorption.....	46
1.4. Conclusions et objectifs de la thèse.....	57
1.5. Fiche récapitulative du Chapitre 1.....	59
1.6. Références utilisées dans ce chapitre.....	60
2. Sorption et réactivité de VOF₃ et de l'UF₆ liquide sur MgF₂ et KMgF₃.....	68
2.1. Traitement initial des agents filtrants.....	68
2.1.1. Les composés non traités.....	68
2.1.2. Les composés traités par fluoration.....	78
2.1.3. Synthèse d'un fluorure de magnésium sans oxygène.....	86
2.2. Adsorption de VOF₃ par MgF₂ et KMgF₃.....	95
2.2.1. Synthèse de VOF ₃ au laboratoire.....	95
2.2.2. Adsorption de VOF ₃ par MgF ₂	98
2.2.3. Adsorption de VOF ₃ par KMgF ₃	108
2.3. Étude de la réactivité de MgF₂ et KMgF₃ avec l'UF₆ liquide.....	116
2.3.1. Réactivité de MgF ₂ avec l'UF ₆ liquide.....	116
2.3.2. Réactivité de KMgF ₃ avec l'UF ₆ liquide.....	120
2.4. Conclusions.....	124
2.5. Fiche récapitulative du Chapitre 2.....	126
2.6. Références utilisées dans ce chapitre.....	127

3. Le recyclage des granules de MgF_2	130
3.1. La régénération des granules de MgF_2 non pollués	130
3.1.1. Etude du renouvellement des groupements OH	130
3.1.2. Étude de la fluoration des hydroxydes de magnésium fraîchement synthétisés	135
3.2. Élimination du vanadium et de l'uranium contenu dans les granules	140
3.2.1. Élimination du vanadium et régénération en simultané	140
3.2.2. Choix de l'agent de traitement et de la solution de régénération	143
3.3. Essais en cycles de décontamination	154
3.3.1. Optimisation du cycle de décontamination et de purification	154
3.3.2. Réalisation de l'essai en cycles de pollution et de purification	160
3.4. Conclusions	167
3.5. Fiche récapitulative du Chapitre 3	169
3.6. Références utilisées dans ce chapitre	170
4. Utilisation d'un nouveau filtre chimique pour le piégeage sélectif des impuretés contenues dans l'UF_6 liquide	172
4.1. La sélection des filtres chimiques	172
4.2. Étude de la réactivité des oxydes métalliques avec l'hexafluorure d'uranium	175
4.2.1. En milieu UF_6 gazeux	175
4.2.2. En milieu UF_6 liquide	180
4.2.3. Bilan des premières manipulations	188
4.3. Perspectives	190
4.3.1. Synthèse des oxydes à haute surface spécifique	190
4.3.2. Étude de la réactivité des oxyfluorures	191
4.4. Conclusions	195
4.5. Fiche récapitulative du Chapitre 4	197
4.6. Références utilisées dans ce chapitre	198
Conclusion générale	202
Annexe 1 : présentation des techniques de caractérisation employées	206
A1.1 La diffraction des rayons X (DRX)	206
A1.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	209
A1.3 La spectroscopie Raman	211
A1.4 La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)	213
A1.5 La spectroscopie à résonance paramagnétique électronique (RPE)	216
Annexe 2 : La réalisation d'une manipulation de fluoration au laboratoire	218
Annexe 3 : Étude de la réactivité des précurseurs magnésiens avec le fluor pour la synthèse d'un MgF_2 sans oxygène	219

A3.1 Cas de MgC_2	219
A3.2 Cas de Mg_3N_2	219
A3.3 Cas de Mg_2Si	220
A3.4 Cas de Mg_3P_2	220
A3.5 Cas de MgS	221

Liste des Figures

Figure 1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie en fonction des énergies mises en jeu [PLA-2016]	14
Figure 2 : Évolution du parc nucléaire mondial de 1954 à 2011 [CON-2016].....	15
Figure 3 : Part de la production d'électricité d'origine nucléaire dans quelques pays producteurs en 2014.....	18
Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur nucléaire en France [CON-2016].....	19
Figure 5 : Le cycle du combustible nucléaire en France [ENE-2016].....	20
Figure 6 : Schéma d'une installation de concentration de l'uranium avant sa purification [GRE-2016]	21
Figure 7 : Schéma de fonctionnement de l'usine Areva NC de Pierrelatte.....	23
Figure 8 : Vue en coupe d'un appareil de centrifugation gazeuse utilisé pour l'enrichissement isotopique de l'UF ₆	24
Figure 9 : Pastilles d'oxyde d'uranium prêtes à leur utilisation en centrale nucléaire	25
Figure 10 : Voies de synthèse de l'UF ₆ à partir de divers composés uranifères	26
Figure 11 : Ampoule en verre contenant des cristaux d'hexafluorure d'uranium.....	26
Figure 12 : Représentation cristalline d'une maille d'hexafluorure d'uranium	27
Figure 13 : Diagramme de phases de l'UF ₆	27
Figure 14 : Diagramme d'Agron original présenté par Agron (AGR-1949)	29
Figure 15 : Diagramme d'Agron corrigé par les travaux de Laurent Moch et d'Aurélien Bock [MOC-2007] [BOC-2012]	29
Figure 16 : Répartition des produits de fission de l'uranium 235 en fonction de leur nombre de masse	31
Figure 17 : Procédés de conversion et de purification de l'uranium dans les usines Comurhex d'Areva	34
Figure 18 : Structure cristalline de VO ₂ dans sa forme « haute température ».....	35
Figure 19 : Structure cristalline de VO ₂ dans sa forme « basse température »	35
Figure 20 : Représentation cristalline de V ₂ O ₅	36
Figure 21 : Dispositif de distillation utilisé pour purifier l'UF ₆ par Khan et al.	39
Figure 22 : Schéma de principe de la diffusion gazeuse.....	41
Figure 23 : Formules développées des copolymères utilisés pour la purification de l'UF ₆	41
Figure 24 : Cinétique d'absorption des hexafluorures métalliques par NaF.....	47
Figure 25 : Courbes de dissociation des produits Na ₂ MF ₈ par rapport à MF ₆ (M = U, W ou Mo).....	47
Figure 26 : Structure cristalline de MgF ₂	48
Figure 27 : Évolution du nombre de publication ayant pour sujet MgF ₂ depuis les années 1990.....	49
Figure 28 : Mode opératoire pour la synthèse de MgF ₂ à haute surface spécifique	49
Figure 29 : Structure cristalline de KMgF ₃ orientée selon l'axe c.....	50
Figure 30 : Évolution du taux de sorption de VOF ₃ par MgF ₂ en fonction du temps [BEN-2014].....	53
Figure 31 : Prises de masses en uranium et en vanadium sur MgF ₂ en fonction du traitement des granules	54
Figure 32 : Variations de masse en uranium et en vanadium par KMgF ₃ en fonction du traitement ..	55
Figure 33 : Évolution du taux de sorption en uranium et vanadium par KMgF ₃ en fonction du temps de contact.....	56
Figure 34 : Diffractogramme X du composé MgF ₂ brut	68

Figure 35 : Spectre RPE du composé MgF_2 brut.....	69
Figure 36 : Spectre FTIR de MgF_2 brut.....	69
Figure 37 : Isothermes d'adsorption/désorption à 77 K de l'adsorbant MgF_2 brut et distribution de la taille moyenne de pores (en encart)	70
Figure 38 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) du composé MgF_2 brut	71
Figure 39 : Interprétation des bandes de vibration associées au spectre RMN du fluor de MgF_2	72
Figure 40 : Déconvolution de la bande RMN du fluor de MgF_2 afin de quantifier les groupements OH présents.....	72
Figure 41 : Diffractogramme X du composé $KMgF_3$ brut	73
Figure 42 : Spectre RPE du composé $KMgF_3$ brut.....	74
Figure 43 : Spectre RPE du composé $KMgF_3$ (en rouge) et simulation des spectres RPE de Mn^{2+} (page précédente) et de Mn^{2+} entouré de 6 atomes de fluor (ci-dessus).....	75
Figure 44 : Spectre Infrarouge du composé $KMgF_3$ brut.....	75
Figure 45 : Isothermes d'adsorption/désorption de $KMgF_3$ brut à 77 K ainsi que la distribution de la taille moyenne des pores (en insert).....	76
Figure 46 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) de l'adsorbant $KMgF_3$ brut	77
Figure 47 : Déconvolution en 2 lorentziennes des bandes RMN du fluor du filtre $KMgF_3$ brut (La bande de MgF_2 est négligée).....	78
Figure 48 : Diffractogrammes X des composés MgF_2 brut et MgF_2 traité.....	79
Figure 49 : Spectres FTIR des composés MgF_2 brut et MgF_2 traité	80
Figure 50 : Isothermes d'adsorption/désorption à 77 K des composés MgF_2 bruts et MgF_2 traités et distribution de la taille moyenne des pores de MgF_2 traité (en encart)	80
Figure 51 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) de MgF_2 traité	81
Figure 52 : Évolution du déplacement chimique en fonction de l'environnement Mg – O – F selon Scholtz et al.	82
Figure 53 : Déconvolution en deux lorentziennes des bandes RMN du fluor pour le filtre MgF_2 traité.....	82
Figure 54 : Diffractogramme X de $KMgF_3$ traité	83
Figure 55 : Spectre FTIR de l'adsorbant $KMgF_3$ traité	83
Figure 56 : Isothermes d'adsorption/désorption à 77 K de $KMgF_3$ traité et la distribution de la taille moyenne des pores de $KMgF_3$ traité (en encart)	84
Figure 57 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page 81) et du proton (ci-dessus) pour $KMgF_3$ traité.....	85
Figure 58 : Déconvolution des bandes RMN du fluor 19 du précurseur $KMgF_3$ traité.....	85
Figure 59 : Synthèse de la réaction de fluoration par F_2 de MgB_2 à température (300K) et pression constante (1 atm.). Les données pour les composés solides et gazeux sont représentées en traits pleins et pointillés, respectivement.	87
Figure 60 : Synthèse de la réactivité de MgB_2 avec HF à température et pression constante. Les données pour les composés solides et gazeux sont représentées en traits pleins et pointillés, respectivement.....	87
Figure 61 : Influence de la température (à gauche) et de la pression (à droite) sur la réactivité de Mg_3P_2 avec F_2	88
Figure 62 : Montage de fluoration utilisé pour synthétiser MgF_2 à partir de MgB_2	89
Figure 63 : Diffractogrammes X des composés MgF_2 utilisés pour l'étude dans ce chapitre	90
Figure 64 : Spectres FTIR des adsorbants MgF_2	91

Figure 65 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des composés MgF_2	92
Figure 66 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K des composés MgF_2 (Les courbes ont été décalées de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour plus de clarté)	93
Figure 67 : Synthèse des propriétés physico-chimiques des adsorbants utilisés pour la sorption de VOF_3	94
Figure 68 : Montage réactionnel utilisé afin de synthétiser le polluant VOF_3	95
Figure 69 : Spectre FTIR du polluant VOF_3	96
Figure 70 : Spectre RMN MAS du fluor du composé VOF_3	97
Figure 71 : Structure cristalline du composé VOF_3	97
Figure 72 : Spectre RPE de l'oxyfluorure de vanadium VOF_3	98
Figure 73 : Montage expérimental utilisé afin de réaliser les essais de sorption de VOF_3	98
Figure 74 : Aspect des granules de MgF_2 après leur exposition à VOF_3	99
Figure 75 : Diffractogrammes X des adsorbants exposés à VOF_3 après 24 heures de temps de contact	100
Figure 76 : Spectres FTIR des produits de sorption entre VOF_3 et MgF_2	100
Figure 77 : Relation observée entre le taux de groupements hydroxyles et la sorption en vanadium (* : prise de masse en vanadium calculée ; ** : prise de masse en vanadium mesurée par analyse ICP)	101
Figure 78 : Spectre RPE du produit d'adsorption de VOF_3 par MgF_2	102
Figure 79 : Spectres Raman des produits de sorption entre VOF_3 et MgF_2	102
Figure 80 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits d'adsorption de VOF_3 par les filtres MgF_2	103
Figure 81 : Déplacements chimiques des oxydes et oxyfluorures de vanadium pour la RMN du vanadium	104
Figure 82 : Spectres RMN MAS 30 kHz du vanadium des filtres MgF_2 ayant adsorbé VOF_3	105
Figure 83 : Dispositif d'étude du ciel gazeux produit pendant la sorption de VOF_3	105
Figure 84 : Évolution de la pression dans la cellule infrarouge au cours des essais de sorption de VOF_3	106
Figure 85 : Spectres FTIR des ciels gazeux de VOF_3 , $MgF_2 + VOF_3$ au début et à la fin de la sorption	106
Figure 86 : Agrandissement sur les bandes HF des ciels gazeux de VOF_3 et du mélange $MgF_2 - VOF_3$	107
Figure 87 : Aspect du filtre $KMgF_3$ après 24h de temps de contact avec VOF_3	109
Figure 88 : Diffractogrammes X des produits de sorption entre $KMgF_3$ et VOF_3	109
Figure 89 : Spectres FTIR des produits issus de la sorption de VOF_3 par $KMgF_3$	110
Figure 90 : Spectre RPE du système $KMgF_3/VOF_3$ après 24 heures de temps de contact	111
Figure 91 : Spectres Raman des produits de sorption de VOF_3 par $KMgF_3$	111
Figure 92 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des produits de sorption de VOF_3 par $KMgF_3$	113
Figure 93 : Spectres RMN du vanadium des produits de sorption du polluant VOF_3 par $KMgF_3$	114
Figure 94 : Agrandissement du ciel gazeux de la source de VOF_3 et de la réaction $KMgF_3 - VOF_3$	114
Figure 95 : Montage expérimental pour étudier la résistance des filtres chimiques à l' UF_6 liquide	116
Figure 96 : Aspect de MgF_2 suite à son immersion dans l' UF_6 liquide	117
Figure 97 : Diffractogrammes X des produits d'immersion de MgF_2 dans l' UF_6 liquide	117
Figure 98 : Aspect du dépôt jaune présent sur les parois suite à l'immersion de MgF_2 dans l' UF_6 liquide	118

Figure 99 : Diffractogramme X du dépôt observé sur les parois du tube après l'immersion dans l'UF ₆ liquide.....	118
Figure 100 : Spectre RPE du produit d'immersion de MgF ₂ dans l'UF ₆ liquide	119
Figure 101 : Aspect du concassé de KMgF ₃ avant immersion (à gauche) et après immersion (à droite)	120
Figure 102 : Diffractogrammes X des produits de la réaction entre KMgF ₃ et l'UF ₆ liquide	121
Figure 103 : Spectre RPE du produit d'immersion de KMgF ₃ dans l'UF ₆ liquide	122
Figure 104 : Spectres RPE des produits d'immersion de MgF ₂ et KMgF ₃ dans l'UF ₆ liquide	122
Figure 105 : Schéma de principe de la régénération de MgF ₂ pour le piégeage de polluants dans l'UF ₆ liquide.....	130
Figure 106 : Schéma de préparation de Mg(OH) ₂ à partir de MgF ₂ selon Booster et al.	130
Figure 107 : Mode opératoire pour le traitement d'un fluorure de magnésium non pollué	131
Figure 108 : Diffractogrammes X des produits de réaction de MgF ₂ avec des solutions alcalines.....	131
Figure 109 : Spectres FTIR du MgF ₂ commercial ainsi que des produits issus des traitements alcalins	132
Figure 110 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) pour les produits de réaction entre MgF ₂ et les solutions alcalines.....	133
Figure 111 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K de MgF ₂ commercial et de l'hydroxyle synthétisé	134
Figure 112 : Diffractogrammes X de l'hydroxyde de magnésium obtenu et des produits de sa fluoration.....	135
Figure 113 : Spectres FTIR de l'hydroxyle de magnésium synthétisé et du produit fluoré	136
Figure 114 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) de Mg(OH) ₂ et de son produit de fluoration.....	137
Figure 115 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K des hydroxydes de magnésium avant et après fluoration.....	138
Figure 116 : Spectres FTIR du produit de la régénération de MgF ₂ exposé à VOF ₃ en présence de soude et du réactif initial	140
Figure 117 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits issus de l'exposition de MgF ₂ à VOF ₃ et de la régénération.....	141
Figure 118 : Spectre RMN MAS 30 kHz du vanadium du traitement du mélange MgF ₂ traité – VOF ₃ par NaOH	143
Figure 119 : Synthèse des pertes de masses expérimentales dans les granules de MgF ₂ à l'issue des traitements.....	144
Figure 120 : Aspect des granules de MgF ₂ suite au traitement par HNO ₃ , H ₂ O ou NaOH	145
Figure 121 : Diffractogrammes X des produits de traitement de MgF ₂ industriel par HNO ₃ , H ₂ O ou NaOH	145
Figure 122 : Spectres RPE des produits de traitement de MgF ₂ pollué par HNO ₃ et H ₂ O.....	146
Figure 123 : Spectres RMN MAS 30kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits de réactions de MgF ₂ pollué par HNO ₃	147
Figure 124 : Spectres RMN MAS 30 kHz du vanadium des produits de réaction de MgF ₂ pollué avec HNO ₃	148
Figure 125 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des produits de réaction de MgF ₂ pollué par H ₂ O	149

Figure 126 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des granules de MgF_2 pollués traités par NaOH	150
Figure 127 : Synthèse des taux d'extraction de l'uranium pour les traitements de décontamination de MgF_2 pollué	151
Figure 128 : Synthèse des taux d'extraction du vanadium pour la purification des granules de MgF_2 pollué.....	152
Figure 129 : Bilan des pertes de masse en magnésium pour les traitements de MgF_2 pollué	152
Figure 130 : Nouveau mode opératoire utilisé au LCR afin de purifier et de régénérer les granules de MgF_2	153
Figure 131 : Comparaison des taux d'extraction de l'uranium pour un traitement par HNO_3 1 M avec (en bas) ou sans peroxyde d'hydrogène (en haut).....	155
Figure 132 : Synthèse des taux d'extraction en vanadium après une attaque par HNO_3 1 M avec (en bas) ou sans (en haut) H_2O_2 (3% volumiques)	156
Figure 133 : Bilan des pertes de masses en magnésium après une attaque par HNO_3 1 M avec (en bas) ou sans H_2O_2 (en haut).....	157
Figure 134 : Diffractogrammes X des produits de régénération des groupements OH par NaOH.....	158
Figure 135 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) pour les granules de MgF_2 régénérés à la soude	159
Figure 136 : Diffractogrammes X des produits de traitement des granules de MgF_2 après la première coulée d' UF_6	161
Figure 137 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des produits issus du 1 ^{er} cycle de coulée et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2 traité	162
Figure 138 : Diffractogrammes X des produits du deuxième cycle de pollution et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2	163
Figure 139 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits issus du 2 ^{ème} cycle de coulée et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2 traité.....	164
Figure 140 : Spectre RMN MAS du fluor enregistré à 4 vitesses de rotation afin d'identifier les bandes isotropes du massif uranifère.....	165
Figure 141 : Première sélection des oxydes métalliques pour l'étude de la conversion des polluants dans l' UF_6 liquide.....	172
Figure 142 : Dispositif expérimental pour l'étude de la réactivité des oxydes métalliques en présence d' UF_6 et/ou de MoF_6	175
Figure 143 : Diffractogramme X des produits de la réaction d' Al_2O_3 avec l' UF_6 gazeux.....	176
Figure 144 : Diffractogramme X du produit de calcination de $La(OH)_3$ à 600 °C pendant 12 heures .	177
Figure 145 : Évolution de la température et de la pression dans le réacteur pour la réaction entre La_2O_3 et l' UF_6 gazeux	178
Figure 146 : Diffractogramme X des produits de la réaction entre La_2O_3 et UF_6 gazeux jusqu'à 300 °C	178
Figure 147 : Diffractogramme X des produits de réaction de SnO avec l' UF_6 gazeux.....	179
Figure 148 : Montage pour l'introduction de l' UF_6 pour la réactivité en milieu liquide (1 : N_2 liquide ; 2 : Tube en FEP avec l'oxyde et l' UF_6 introduit ; 3 : Réservoir d' UF_6 ; 4 : Raccords au vide).....	180
Figure 149 : Aperçu du milieu réactionnel entre l' UF_6 liquide et les oxydes métalliques (ici Al_2O_3) ..	181
Figure 150 : Spectre Raman de l' UF_6 utilisé pour la réaction des oxydes métalliques en milieu liquide	181
Figure 151 : Spectres Raman des produits de la réaction d' Al_2O_3 avec l' UF_6 liquide.....	182

Figure 152 : Aspect de l'oxyde de lanthane lors de sa réaction avec l'UF ₆ liquide	183
Figure 153 : Spectres Raman des produits de la réaction de La ₂ O ₃ avec l'UF ₆ liquide	184
Figure 154 : Aperçu du milieu réactionnel entre Y ₂ O ₃ et l'UF ₆ liquide à la fin de la réaction	185
Figure 155 : Spectres Raman des produits de réaction de l'oxyde d'yttrium Y ₂ O ₃ avec l'UF ₆ liquide	185
Figure 156 : Aperçu de l'échantillon d'oxyde de bismuth au cours de sa réaction avec l'UF ₆ liquide.....	186
Figure 157 : Spectres Raman des produits de la réaction de l'oxyde de bismuth Bi ₂ O ₃ avec l'UF ₆ liquide et gazeux.....	186
Figure 158 : Spectres Raman des produits de réaction de l'oxyde de zirconium ZrO ₂ avec l'UF ₆	187
Figure 159 : Diffractomètre à rayons X utilisé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	206
Figure 160 : Interprétation géométrique de la loi de Bragg.....	206
Figure 161 : Composition schématique d'un dispositif de diffraction des rayons X.....	207
Figure 162 : Représentation schématique de la formation d'un rayon X	207
Figure 163 : Cellule étanche utilisée pour les caractérisations DRX	208
Figure 164 : Schéma de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson	209
Figure 165 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre en mode ATR	210
Figure 166 : Transitions énergétiques possibles en spectroscopie Raman.....	211
Figure 167 : Montage utilisé pour la fluoration des matériaux	218
Figure 168 : Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de MgC ₂ avec F ₂ et HF	219
Figure 169: Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de Mg ₃ N ₂ avec F ₂ et HF.....	219
Figure 170: Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de Mg ₂ Si avec F ₂ et HF.....	220
Figure 171: Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de Mg ₃ P ₂ avec F ₂ et HF	220
Figure 172 : Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de MgS avec F ₂ et HF	221

Liste des tableaux

Tableau 1 : Présentation des principaux minerais d'uranium utilisés dans le cycle du combustible nucléaire.....	30
Tableau 2 : Quantité d'impuretés contenues dans une solution d'acide nitrique à 70 % qualité analytique.....	30
Tableau 3 : Volatilité des fluorures métalliques vis-à-vis de l'UF ₆	31
Tableau 4 : Solubilité des fluorures métalliques dans l'UF ₆ liquide.....	32
Tableau 5 : Spécification des teneurs maximales en polluant autorisées dans l'UF ₆ avant enrichissement isotopique.....	33
Tableau 6 : Rayons atomiques des polluants et de l'uranium.....	41
Tableau 7 : Synthèse des travaux sur la purification par conversion obtenus par Rachid Benzouaa...	45
Tableau 8 : Synthèse des taux de purification des impuretés en utilisant MgF ₂ comme filtre chimique.....	50
Tableau 9 : Synthèse des essais de piégeage des impuretés contenus dans l'UF ₆ par KMgF ₃	52
Tableau 10 : Assignation des bandes FTIR du spectre de MgF ₂ brut.....	70
Tableau 11 : Assignation des bandes infrarouge du spectre présenté dans la Figure 43.....	76
Tableau 12 : Synthèse des résultats expérimentaux théoriques pour le choix du précurseur sans oxygène.....	88
Tableau 13 : Diamètre moyen des pores formés après la fluoration des précurseurs magnésiens.....	89
Tableau 14 : Synthèse des fluorations de MgB ₂ pour la synthèse de MgF ₂ sans oxygène.....	90
Tableau 15 : Attribution des bandes infrarouge de la Figure 63.....	91
Tableau 16 : Assignation des bandes infrarouges du spectre de VOF ₃ synthétisé.....	96
Tableau 17 : Synthèse des prises de masse expérimentales obtenues suite aux essais de sorption...	99
Tableau 18 : Attribution des bandes infrarouge des produits de sorption de VOF ₃ par MgF ₂	101
Tableau 19 : Synthèse des prises de masse des essais de sorption de VOF ₃ par KMgF ₃	108
Tableau 20 : Attribution des bandes infrarouges des spectres de la Figure 88.....	110
Tableau 21 : Attribution des bandes Raman des spectres de la Figure 90.....	112
Tableau 22 : Synthèse expérimentales des mesures de résistance de MgF ₂ avec l'UF ₆ liquide.....	117
Tableau 23 : Synthèse des variations de masse expérimentales suite à l'immersion de KMgF ₃ par l'UF ₆ liquide.....	120
Tableau 24 : Attribution des bandes de vibration des spectres des produits de réaction entre MgF ₂ et NaOH ou KOH.....	132
Tableau 25 : Synthèse des mesures expérimentales pour les paramètres de porosité suite au traitement alcalin.....	134
Tableau 26 : Attribution des bandes infrarouges des spectres de la Figure 112.....	136
Tableau 27 : Assignation des bandes de vibration infrarouge de la Figure 115.....	140
Tableau 28 : Synthèse de l'analyse élémentaire des granules de MgF ₂ exposé à l'UF ₆ liquide pollué	143
Tableau 29 : Synthèse des pertes de masse obtenues après des attaques à l'acide nitrique concentré à 1 M.....	154
Tableau 30 : Synthèse des pertes de masse obtenues pour une attaque par un mélange HNO ₃ 1 M + H ₂ O ₂ à 3 % en volume.....	155
Tableau 31 : Synthèse des déconvolutions des bandes RMN du rotor pour la détermination du taux de groupements hydroxyles.....	160
Tableau 32 : Variations de la surface spécifique après le 1 ^{er} cycle de coulée et de purification d'UF ₆ liquide par MgF ₂	162

Tableau 33 : Synthèse des surfaces spécifiques des granules de MgF_2 après le deuxième cycle de pollution et de purification.....	165
Tableau 34 : Récapitulatif des oxyfluorures métalliques connus dans la littérature pour les éléments retenus [LAN-1993]	173
Tableau 35 : Étude thermodynamique de la réactivité à 298 K des oxydes métalliques avec une mole d' UF_6 ou MoF_6	173
Tableau 36 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 151.....	182
Tableau 37 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 153.....	184
Tableau 38 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 155.....	185
Tableau 39 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 157	187
Tableau 40 : Attribution des bandes de vibrations des spectres Raman de la Figure 158	188
Tableau 41 : Synthèse de la réactivité des oxydes métalliques avec l' UF_6 liquide et gazeux	188
Tableau 42 : Surfaces spécifiques (SS) des oxydes étudiés pour la purification par conversion	190
Tableau 43 : Synthèse de l'étude thermodynamique de la réactivité des oxyfluorures métalliques à 80 °C avec UF_6 et MoF_6	193
Tableau 44 : Caractéristiques des noyaux étudiés pour la spectroscopie RMN	213

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au fur et à mesure de l'accroissement de la population, la consommation d'énergie dans le monde est en augmentation constante comme l'atteste le diagramme de la Figure 1. Ce sont les pays en voie de développement tels que la Chine ou l'Inde qui contribuent le plus à cette augmentation avec près des deux tiers de la croissance globale.

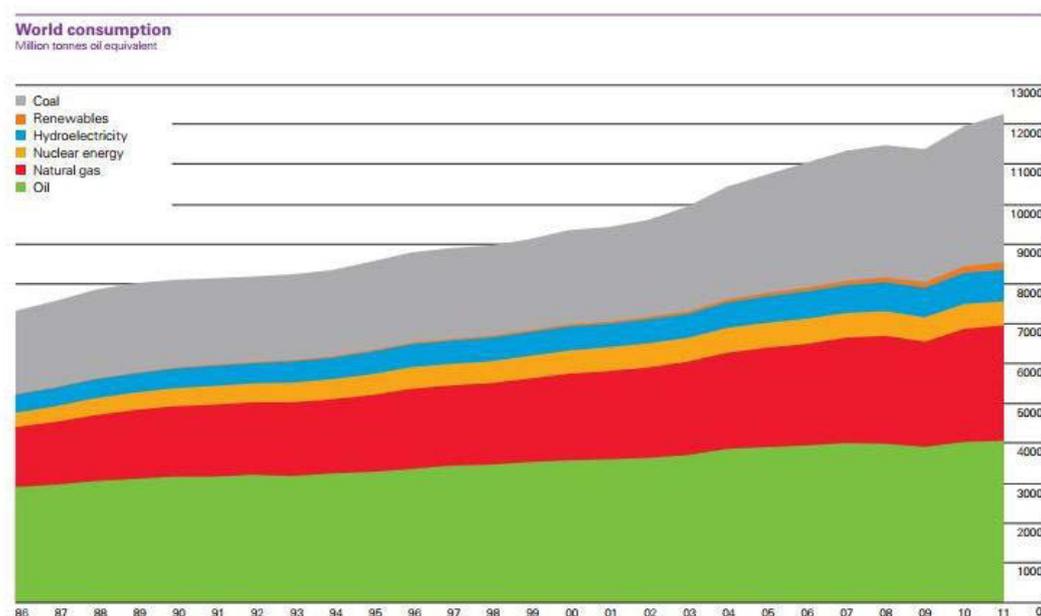


Figure 1 : Évolution de la consommation mondiale d'énergie en fonction des énergies mises en jeu [PLA-2016]

La tonne équivalent pétrole (ou tep) est une unité de mesure d'énergie. Elle est égale à 42 Giga joules, soit la quantité d'énergie fournie par 7,3 barils de pétrole environ [AIE-2005]. Si les énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) représentent près de 80 % de l'énergie consommée, il est à noter que les ressources actuelles permettent d'avoir des réserves estimées entre 40 et 50 ans au niveau de consommation actuel.

De son côté, l'énergie d'origine nucléaire progresse également. En 2012, sur les 13371 Mtep consommées, 642 Mtep (soit environ 5 %) proviennent des réacteurs nucléaires [CON-2016]. En utilisant l'uranium non-extrait des mines ainsi que celui appauvri stocké dans les réserves, les ressources disponibles sont estimées à 1000 ans avec la technologie actuelle. Les recherches menées sur les réacteurs de 4^{ème} génération, en plus de limiter la quantité de déchets radioactifs à vie longue, visent à prolonger la durée d'utilisation des ressources uranifères.

Depuis les premiers réacteurs nucléaires construits dans les années 1950, le nombre de réacteurs en service n'a cessé d'augmenter comme le montre le graphe de la Figure 2. Suite à l'accident de Tchernobyl en 1986, le nombre de réacteurs construits a diminué, les nouveaux réacteurs remplaçant ceux de première génération.

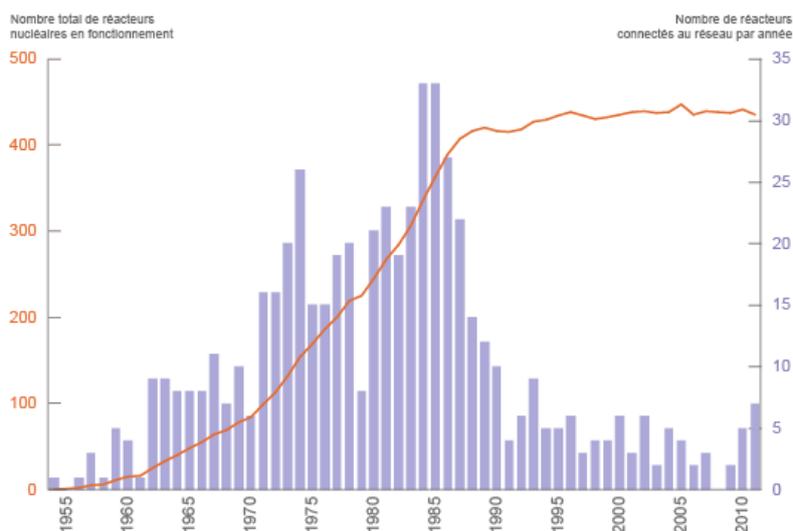


Figure 2 : Évolution du parc nucléaire mondial de 1954 à 2011 [CON-2016]

L'uranium extrait des mines ne peut pas être utilisé tel quel. Ainsi, une série d'opérations physiques et chimiques s'avère nécessaire afin de transformer le minerai naturel en combustible nucléaire enrichi. L'ensemble de ces opérations forme l'amont du cycle du combustible. L'un des produits clés, l'hexafluorure d'uranium, de formule brute UF_6 , est essentiel car l'étape d'enrichissement isotopique de l'uranium est réalisée sur ce composé à l'état gazeux. En effet, de par ses propriétés physico-chimiques et les teneurs isotopiques en fluor (100% de ^{19}F) et en uranium, l'enrichissement est possible en jouant sur la différence de masse des composés impliquant les noyaux ^{235}U et ^{238}U .

Les opérations chimiques de traitement consomment des quantités de produits nitrés qui s'avèrent difficiles et coûteux de traiter. Dans une problématique de réduction de l'emploi des produits difficiles à traiter et d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, les équipes de Recherche et Développement d'Areva proposent des procédés afin de limiter la consommation en produits nitrés. Les produits de substitution doivent non seulement respecter l'environnement mais également être capable de purifier l' UF_6 tout en respectant les normes internationales afin d'obtenir un combustible de qualité nucléaire.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse réalisée en collaboration entre Areva NC Tricastin et le Laboratoire Commun de Recherches « Chimie du fluor », entité de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Les précédents travaux de thèse ont permis de synthétiser des filtres chimiques capables de purifier l'uranium en éliminant les polluants volatils tout en restant sélectif vis-à-vis de l' UF_6 . La connaissance des mécanismes de sorption, encore embryonnaire, permettra de mieux cibler un procédé capable de recycler les filtres chimiques afin de limiter leur consommation et leur stockage. Il s'agira simultanément d'optimiser le prétraitement du filtre sur la base de fluorure de magnésium de haute surface spécifique pour améliorer au maximum aussi bien la capacité de sorption du polluant que la sélectivité UF_6 /polluant.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente l'hexafluorure d'uranium, les polluants rentrant dans la spécification ainsi qu'un état de l'art sur les procédés de purification. Dans un second temps, les mécanismes de sorption d'un polluant volatil VOF_3 sur les filtres retenus lors des précédents travaux de thèse ainsi que la réactivité en milieu UF_6 liquide seront évalués. En effet, le

futur procédé de purification se déroulera en sortie des cristalliseurs de condensation de l'UF₆ où il sera à l'état liquide. Le chapitre 3 traitera du mode opératoire mis en œuvre afin de recycler les granules de MgF₂ pour une utilisation multiple en cycles filtration/régénération. Enfin, comme les voies alternatives utilisant d'autres filtres ne doivent pas être totalement écartées pour maintenir une Recherche prospective, le quatrième chapitre proposera un procédé alternatif à la sorption : la purification par conversion de fluorures polluants en oxyfluorures moins volatils par réaction avec des oxydes sélectionnés.

Références utilisées

- AIE-2005 Agence Internationale de l'Énergie, *Manuel sur les statistiques de l'énergie*. Publications AIE, **2005**
- CON-2016 Connaissance des énergies, *Les chiffres clés de la production d'énergie dans le monde*. Disponible en ligne à <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie>. Dernière consultation en ligne le 08/01/2017
- PLA-2016 Planétoscope, *Statistiques : consommation mondiale d'énergie (en tep)*. Disponible en ligne à <http://www.planetoscope.com/Source-d-energie/229-consommation-mondiale-d-energie-en-tep-.html>. Dernière consultation en ligne le 08/01/2017

CHAPITRE 1

L'hexafluorure d'uranium, de sa production à sa purification

1. L'hexafluorure d'uranium, de sa production à sa purification

1.1. La production d'électricité d'origine électronucléaire

Parmi toutes les sources d'énergie utilisées dans le monde, l'électricité occupe une place importante dans le paysage actuel. En 2014, selon la World Nuclear Association (WNA), 17000 TWh d'électricité ont été produites dont 11 % sont d'origine nucléaire [WNA-2016]. Comme le montre la Figure 3, plus de 75 % de l'électricité est produite de cette manière en France. Cela en fait le premier pays producteur mondial par cette filière en pourcentage de la production totale d'électricité.

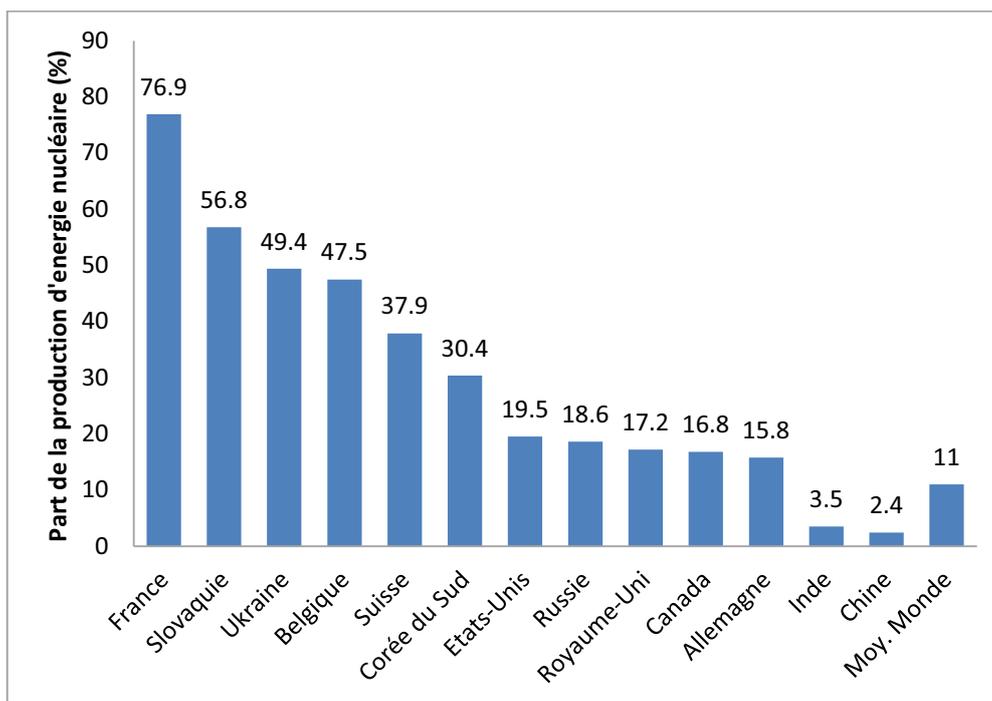


Figure 3 : Part de la production d'électricité d'origine nucléaire dans quelques pays producteurs en 2014

1.1.1. Le fonctionnement d'une centrale nucléaire

En France, les 58 réacteurs de deuxième génération (et un EPR en cours de construction) répartis sur 19 sites de production présentent une installation similaire à celle de la Figure 4 [CON-2016]. Un réacteur possède trois circuits de circulation d'eau :

- La boucle primaire où se trouvent les pastilles de combustible nucléaire
- Le circuit secondaire servant à produire l'électricité
- Le canal tertiaire permettant de refroidir l'eau du secondaire

Le circuit primaire est situé à l'intérieur du bâtiment réacteur dans une centrale nucléaire. Le combustible nucléaire, composé de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi (la production de ces éléments est expliquée dans la section 1.1.2), est disposé à l'intérieur d'une cuve. L'eau, utilisée comme fluide caloporteur, est chauffée grâce à la réaction en chaîne de fission de l'uranium 235. Le pressuriseur permet de maintenir l'eau sous pression (155 bar) à l'état liquide (la température varie entre 280 et 330 °C dans le circuit). La puissance du réacteur est modulée à l'aide des barres de contrôle (fabriquées en carbure de bore ou en alliage argent – indium – cadmium) ou de l'acide borique contenue dans l'eau. Le bore et le cadmium sont utilisés comme modérateur car ils

possèdent la propriété d'absorber les neutrons. Cette caractéristique est essentielle car elle contrôle la réaction en chaîne et maintient un taux de combustion d'uranium constant.

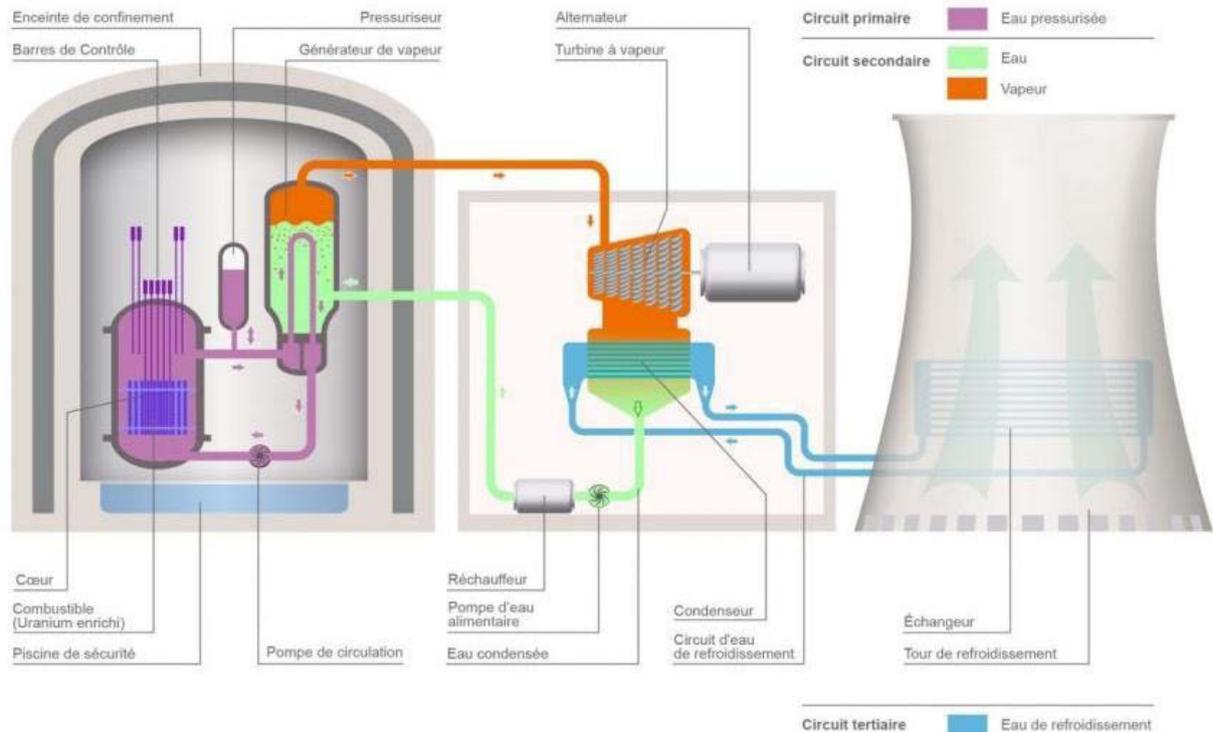


Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur nucléaire en France [CON-2016]

Le générateur de vapeur est l'interface entre les circuits primaire et secondaire. L'eau du circuit primaire circule dans des serpentins et vaporise l'eau du circuit secondaire. La vapeur est emmenée à la salle des machines afin d'entraîner en mouvement les turbines. La rotation de ces dernières actionne le rotor de l'alternateur et produit l'électricité qui sera transformée avant sa distribution dans le réseau. La vapeur est condensée à l'aide d'un condenseur avant d'être transférée de nouveau dans le générateur de vapeur.

La source froide du condenseur contient l'eau du circuit tertiaire. Celle-ci provient soit d'un cours d'eau soit d'un appoint situé en aval d'une tour aéroréfrigérante. L'eau qui sort de l'échangeur de chaleur est reversée dans le cours d'eau ou condensée en bas de la tour.

L'uranium extrait des mines possède un taux d'éléments fissibles trop faible (0,71 %) pour être utilisé avec un bon rendement. Une série d'opérations physiques et chimiques est nécessaire afin de transformer la roche en pastille enrichie en élément fissile. L'ensemble de ces opérations, regroupées avant le passage dans le réacteur forme l'amont du cycle du combustible.

1.1.2. L'amont du cycle du combustible nucléaire

La Figure 5 présente le cycle du combustible nucléaire en France. Les opérations en jaune font partie de l'amont du cycle [ENE-2016].

Cycle du combustible nucléaire

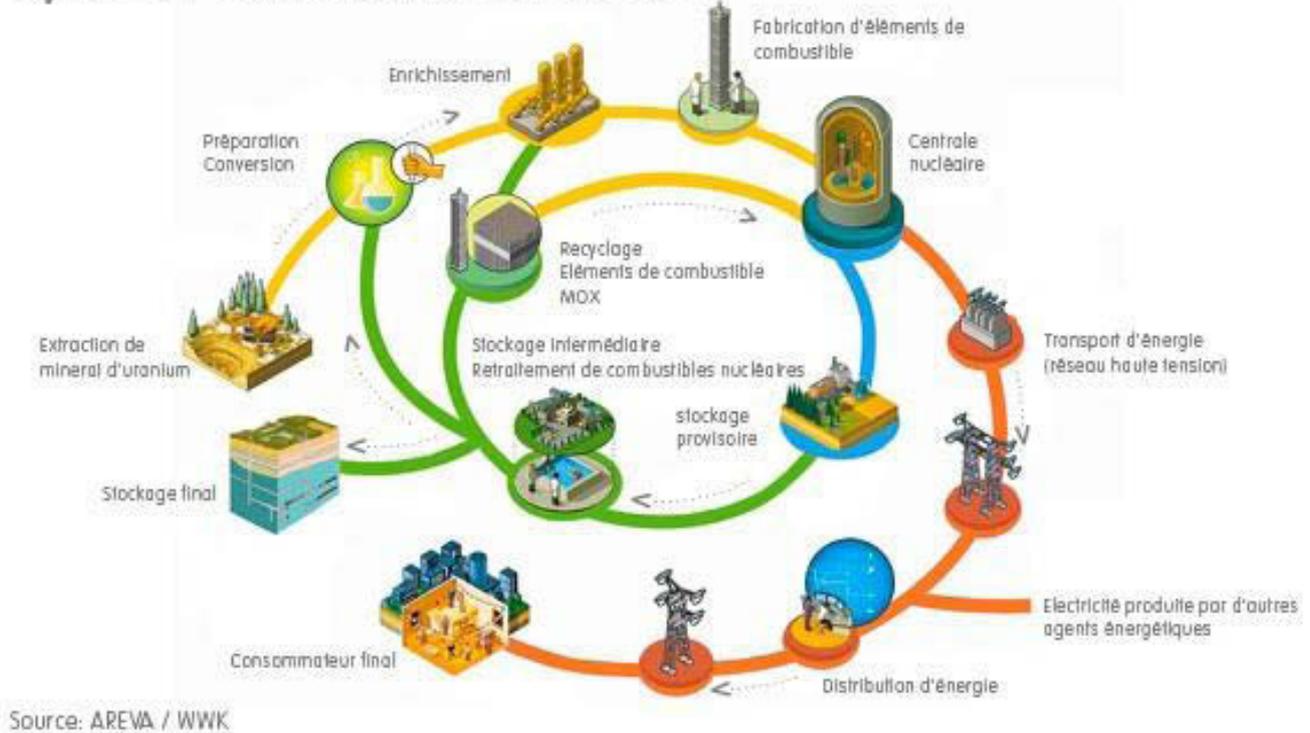


Figure 5 : Le cycle du combustible nucléaire en France [ENE-2016]

Une fois les roches extraites des sites miniers, l'uranium est concentré sur place avant de procéder aux étapes de conversion et de purification. La préparation du concentré uranifère, plus connu sous le nom de « yellow cake », est schématisée dans la Figure 6 [GRE-2016].

Dans un premier temps, les roches sont concassées jusqu'à atteindre une granulométrie fine. Deux traitements chimiques sont possibles afin d'extraire l'uranium des granulats :

- Une attaque acide où une solution d'acide sulfurique chaude est utilisée. Un agent oxydant fort, comme le chlorate de sodium, est également ajouté,
- Une attaque basique à base de carbonate de sodium à chaud et sous pression.

Un rinçage à l'eau ou un dispositif de filtration permet d'éliminer les impuretés solides présentes dans la solution uranifère. En utilisant une résine échangeuse d'ions ou des solvants organiques, l'uranium est purifié. Enfin, l'étape de séchage permet d'obtenir le yellow cake. Le composé principal de ce solide est l'oxyde d'uranium U_3O_8 . C'est sous cette forme que l'uranium transite des mines aux sites de conversion.

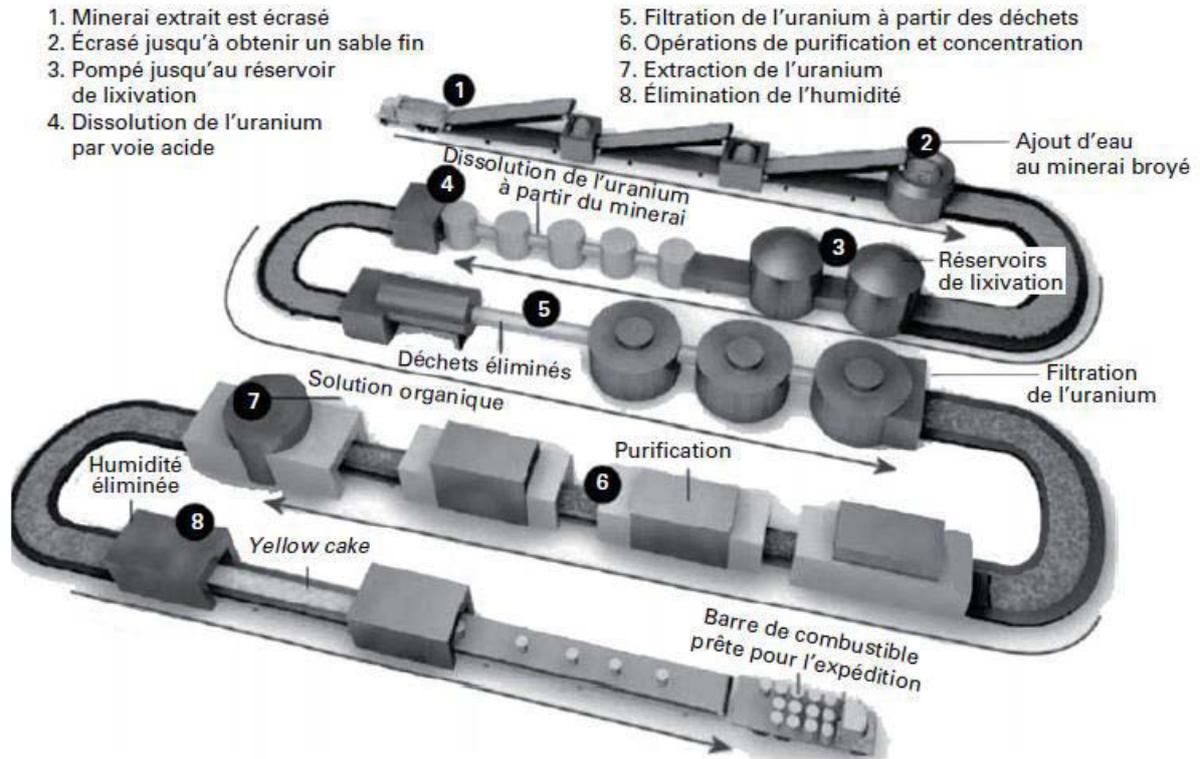
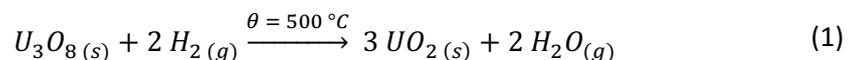


Figure 6 : Schéma d'une installation de concentration de l'uranium avant sa purification [GRE-2016]

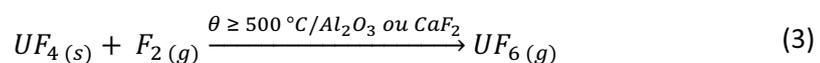
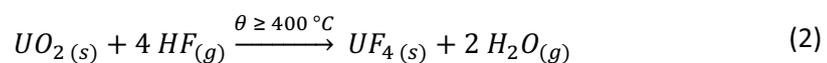
Les opérations de conversion, réalisées avant l'enrichissement isotopique, sont divisées en deux voies principales : la voie sèche [PAT-2002] (utilisée dans les usines Westinghouse aux États-Unis) et la voie humide [BER-2016] (utilisée dans les usines Areva NC de Malvési et Pierrelatte en France).

1.1.2.1. Le procédé par voie sèche

Le procédé par voie sèche consiste à calciner l'uranium afin d'obtenir l'oxyde d'uranium U_3O_8 . Au travers d'un réacteur à lit fluidisé ou d'un four de réduction, cet oxyde est réduit en oxyde d'uranium UO_2 à l'aide d'hydrogène selon la réaction :



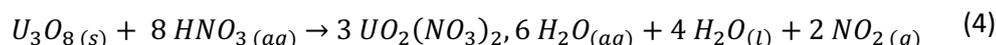
Suite à cette réduction, deux étapes de fluoration ont lieu en lit fluidisé. La première étape en présence d'acide fluorhydrique afin de produire le tétrafluorure d'uranium UF_4 . La seconde fluoration a lieu en présence de fluor moléculaire avec ajout d'un agent fluorant dans le lit fluide afin de faciliter la formation d' UF_6 . Ces étapes se réalisent à haute température selon les réactions suivantes :



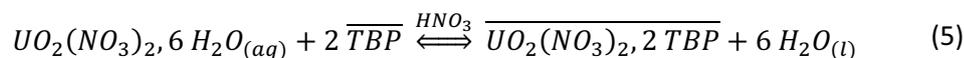
La dernière étape du procédé est la purification de l' UF_6 , c'est-à-dire l'élimination des impuretés présentes depuis le début du procédé. Grâce à la distillation, il est possible d'éliminer les impuretés présentes dans le produit final. La présentation de cette technique sera donnée au paragraphe 1.3.1.

1.1.2.2. Le procédé par voie humide

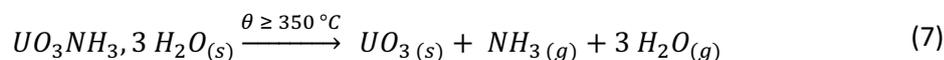
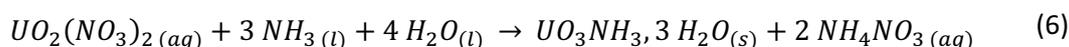
En France, c'est le procédé par voie humide qui est utilisé au sein des usines d'Areva NC de Malvési et de Pierrelatte. La première étape du procédé à Malvési consiste en une dissolution du yellow cake à partir d'acide nitrique concentré. Quelle que soit la nature du composé uranifère, des nitrates d'uranyles sont produits. Ce procédé utilise des quantités de produits nitrés importantes et libère des nitrates d'oxydes selon la réaction suivante :



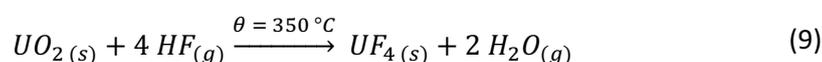
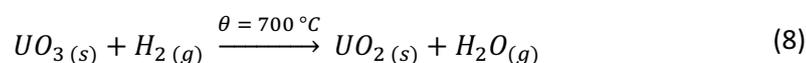
Suite à la dissolution, une étape de purification par extraction liquide/liquide est opérée dans une colonne à plateaux. Cette opération a pour but d'extraire les impuretés issues des minerais lors du prélèvement à la mine afin d'obtenir un nitrate d'uranyle pur. L'extracteur utilisé est le TriButyl Phosphate (TBP) dilué dans du dodécane. Ce solvant organique est insoluble dans l'eau et la majorité des impuretés restent dans la phase aqueuse. L'extraction de la phase organique s'effectue dans une deuxième colonne en jouant sur la concentration en acide nitrique. Le mécanisme de cette extraction peut s'écrire comme suit (où la barre supérieure représente un composé en phase organique) :



Le produit purifié subit une étape de dénitration chimique afin de transformer le nitrate d'uranyle en oxyde d'uranium UO_3 . Une solution d'ammoniaque va permettre la précipitation du composé. Après une étape de filtration et de lavage, le précipité est séché puis calciné à $350^\circ C$ afin d'obtenir un solide orange. Cette couleur est caractéristique de l'oxyde d'uranium $\gamma-UO_3$. Les réactions mises en jeu dans ce procédé sont les suivantes :



Dans un réacteur à lit coulant en forme de L, la réduction de l' UO_3 , réalisée en tête du four, et sa première fluoruration, faite dans la partie horizontale, ont lieu. Les agents chimiques utilisés sont identiques à ceux pour la voie sèche (hydrogène et acide fluorhydrique) mais les températures de traitement sont différentes.



Le tétrafluorure d'uranium produit est transféré à Pierrelatte pour la seconde fluoruration. La Figure 7 présente un schéma de l'installation de conversion de l'usine de Pierrelatte.

Le fluor mis en œuvre pour la réaction est issu de l'électrolyse de l'acide fluorhydrique [NIC-2016]. L'hydrogène est produit au cours d'une réaction de réduction à la cathode et le fluor par oxydation à l'anode. Comme HF anhydre est un isolant électrique, il convient de rajouter un fluorure métallique pour démarrer l'électrolyse. A l'échelle industrielle, c'est un sel fondu de $KF \cdot 2HF$ qui est utilisé pour produire le fluor selon la réaction :

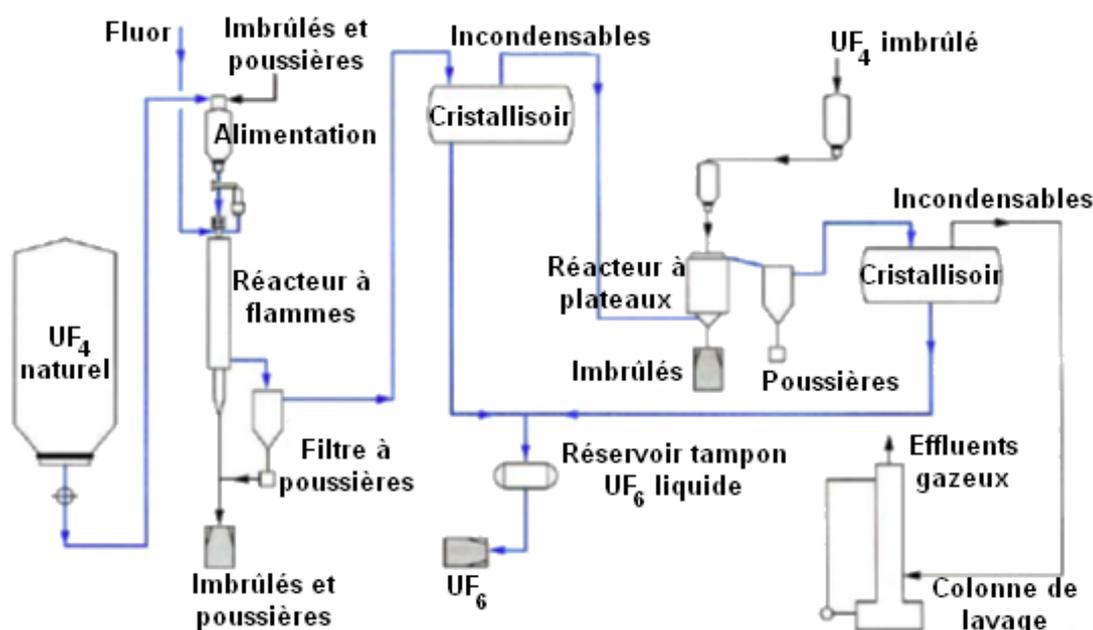
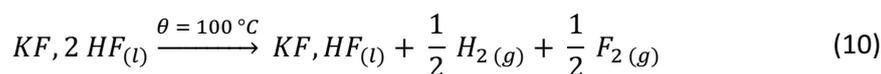


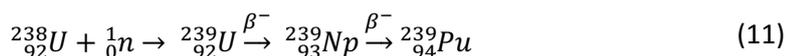
Figure 7 : Schéma de fonctionnement de l'usine Areva NC de Pierrelatte

Le fluor obtenu est transféré dans un réacteur à flamme où il est versé en tête du dispositif avec l' UF_4 . La température de réaction est d'environ $1400^\circ C$ et les imbrûlés qui n'ont pas réagi se déposent au pied du réacteur. Ces produits sont transférés dans un réacteur à plateaux pour y subir une seconde fluoruration. L' UF_6 obtenu est versé dans des cristallisoirs où il y est liquéfié afin de se séparer des fluorures volatils non éliminés lors des étapes de conversion. Le liquide est versé dans des cylindres de stockage où il solidifiera avant son enrichissement isotopique.

1.1.2.3. L'enrichissement isotopique

C'est dans les usines Georges Besse de Pierrelatte que l' UF_6 est enrichi selon un procédé par centrifugation. A l'état naturel, l'uranium possède 3 isotopes :

- L'uranium 235, présent à 0,71 %, est un isotope fissile. En absorbant un neutron, il devient instable et se sépare en deux ou trois atomes légers. La réaction libère également des neutrons et de l'énergie. Cette propriété est utilisée dans la production d'électricité dans les centrales nucléaires
- L'uranium 238, présent à 99,27 %, est un isotope fertile. Cela signifie qu'en absorbant un neutron, son noyau évolue en plutonium 239 en deux étapes selon les réactions :



Le plutonium 239 est aussi un noyau radioactif fissile. Il est le deuxième contributeur d'énergie après l'uranium 235 dans la cuve du réacteur nucléaire

- L'uranium 234 est présent sous forme de traces (environ 5 ppm). Il s'agit d'un isotope fertile qui devient de l'uranium 235 dans les réacteurs

Le procédé par centrifugation permet de séparer les isotopes de l'uranium en fonction de leur masse. L' UF_6 gazeux est introduit dans un bol de centrifugation entraîné dans un mouvement de rotation à grande vitesse ($50000 \text{ tr. min}^{-1}$). Les noyaux lourds (l'uranium 238) seront projetés en périphérie du bol tandis que l'uranium 235 sera plus proche du centre du dispositif. La Figure 8 présente une vue en coupe du dispositif.

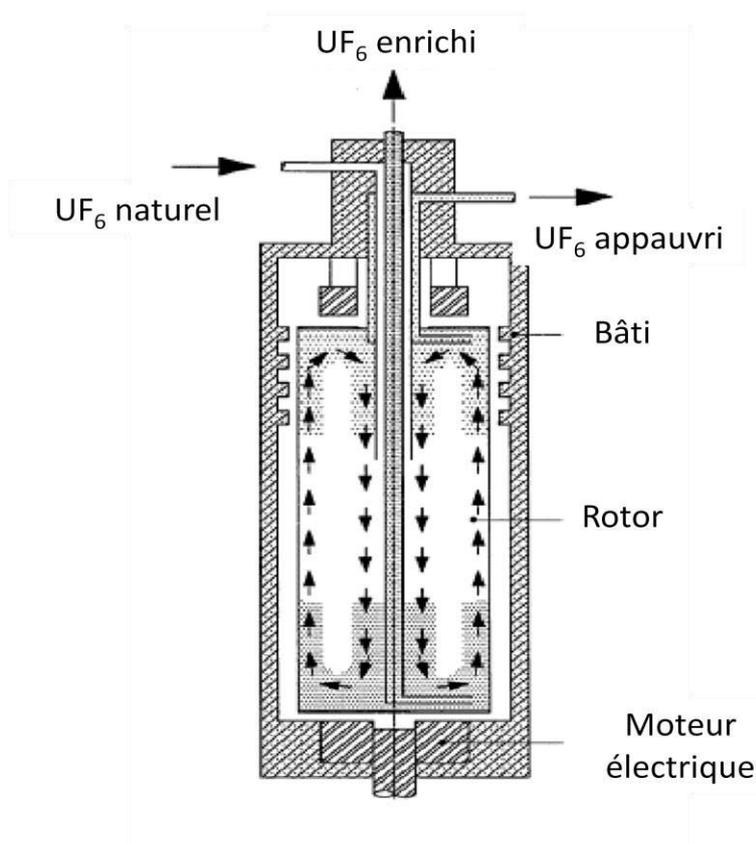


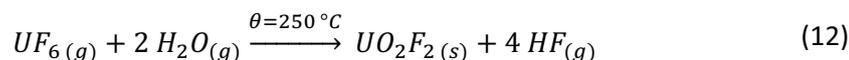
Figure 8 : Vue en coupe d'un appareil de centrifugation gazeuse utilisé pour l'enrichissement isotopique de l' UF_6

Compte-tenu de la faible différence de masses entre les deux noyaux (3 grammes soit environ 1,2 %), une cascade de centrifugeuses est nécessaire afin d'enrichir l'uranium. Pour une centrale électronucléaire, le taux d'enrichissement est en général de 4 %. L'uranium appauvri est transformé en oxyde d'uranium U_3O_8 et stocké en attendant une utilisation future.

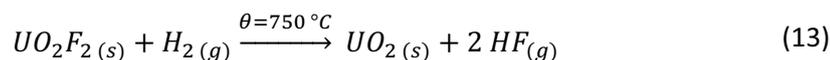
1.1.2.4. Le pastillage du combustible

L' UF_6 enrichi est acheminé à l'usine Areva de Romans afin de former les pastilles d'uranium qui seront utilisées dans les centrales. Le procédé de fabrication le plus efficace reste la voie sèche car le rendement de conversion est de 99,5 %.

L'hexafluorure d'uranium est vaporisé et mélangé à de la vapeur d'eau chauffée à 250 °C. Il s'y produit la réaction d'hydrolyse suivante :



L'oxyfluorure d'uranium est réduit en oxyde d'uranium UO_2 par action de l'hydrogène à haute température. Le mécanisme de cette réaction s'écrit :



La poudre obtenue est mélangée à un lubrifiant afin de faciliter le pastillage. Le mélange est versé dans une matrice puis pressé afin de former les pastilles présentées dans la Figure 9. Le produit final est introduit dans des gaines en zirconium. Ces dernières sont regroupées en assemblages de combustible utilisé dans l'ensemble du parc nucléaire français.



Figure 9 : Pastilles d'oxyde d'uranium prêtes à leur utilisation en centrale nucléaire

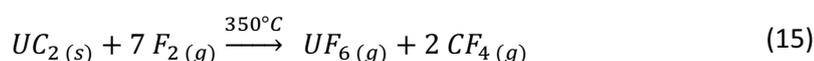
L'ensemble des opérations de l'amont du cycle du combustible a permis de montrer que l'hexafluorure d'uranium est l'un des constituants clé du procédé. Quelles sont les propriétés physico-chimiques qui rendent ce composé essentiel dans le paysage nucléaire ?

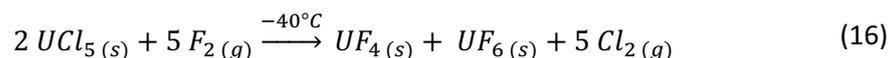
1.1.3. L'hexafluorure d'uranium (UF_6)

1.1.3.1. Propriétés physico-chimiques basiques et voies de synthèse

L'uranium est un élément qui a été découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin Klaproth [KLA-1790]. Il faudra attendre les travaux d'Henri Becquerel en 1896 afin de découvrir le caractère radioactif de cet élément [BEC-1896]. En 1900, Henri Moissan montre que la réaction entre l'uranium métallique et le fluor est violente et donne lieu à un produit volatil [MOI-1900].

La première mention d' UF_6 dans les publications remonte à 1909 par les chimistes allemands Ruff et Heinzelmann [RUF-1909] mais sa première synthèse est publiée en 1911 [RUF-1911]. Ces travaux présentent deux fluorures d'uranium stables : le tétrafluorure UF_4 et l'hexafluorure UF_6 . Les mécanismes mis en jeu pour la synthèse de l' UF_6 sont les suivants :





La Figure 10 présente les voies de synthèse existantes à partir des composés uranifères déjà identifiés [KAT-1951].

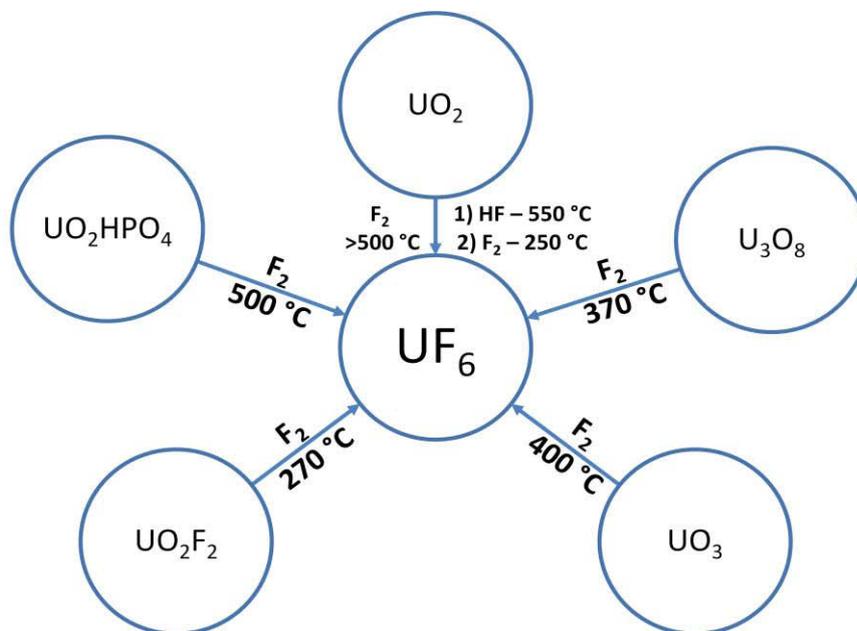


Figure 10 : Voies de synthèse de l'UF₆ à partir de divers composés uranifères

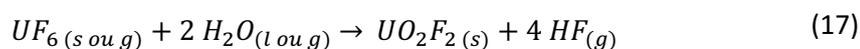
L'hexafluorure d'uranium est un composé cristallin de couleur gris clair dans les conditions normales de température et de pression comme le montre la Figure 11.



Figure 11 : Ampoule en verre contenant des cristaux d'hexafluorure d'uranium

Sa maille cristalline, représentée dans la Figure 12, est de forme orthorhombique (groupe d'espace Pnma) avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,654 \text{ \AA}$, $b = 8,776 \text{ \AA}$ et $c = 5,084 \text{ \AA}$ [LEV-1983]. Sa représentation géométrique est un groupe d'octaèdres réguliers dont l'atome central est l'uranium.

Ce composé présente la particularité d'être hygroscopique. En présence d'humidité (dans l'air), il réagit vivement selon la réaction suivante :



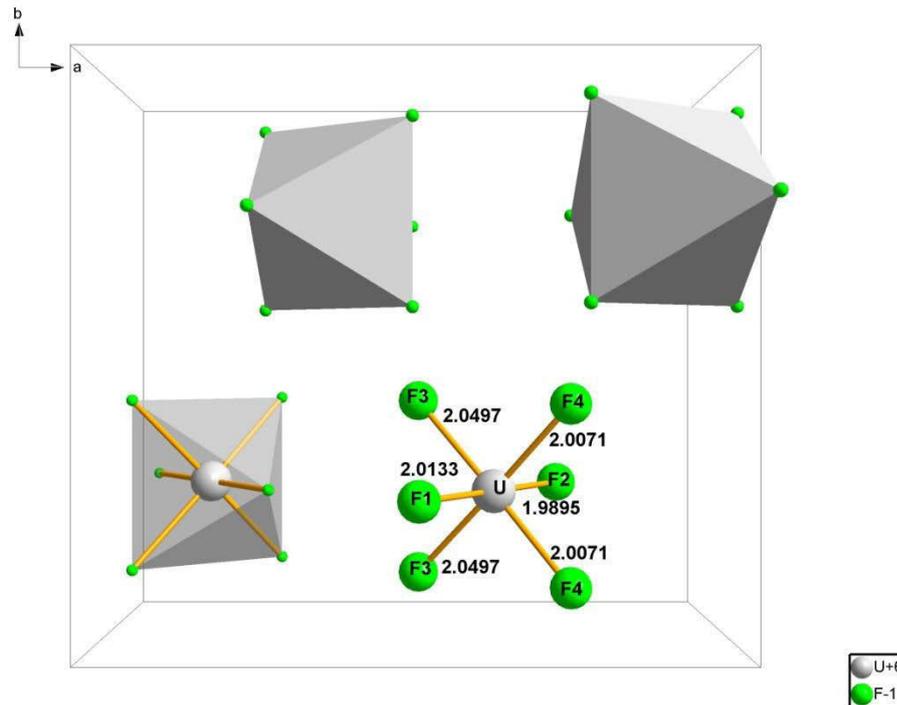


Figure 12 : Représentation cristalline d'une maille d'hexafluorure d'uranium

A la pression atmosphérique, l' UF_6 n'a pas de point de liquéfaction. Sa température de sublimation est de 56 °C et son point triple se situe à 64 °C à la pression de 1,5 bar. Le diagramme de phases, présenté dans la Figure 13, est obtenu à partir des équations d'équilibre solide/gaz et liquide/gaz suivantes [WEI-1948] :

- $\log\left(\frac{P \times 1000}{760}\right) = 6,3863 + 0,0075377 \times T - \frac{942,16}{T+183,416}$ pour l'équilibre gaz/solide
- $\log\left(\frac{P \times 1000}{760}\right) = 6,93718 - \frac{1091,537}{T+217,32}$ pour l'équilibre liquide/gaz

où P exprime la pression en mbar et T la température en degrés Celsius.

Figure 13 : Diagramme de phases de l' UF_6

1.1.3.2. Les propriétés utiles de l' UF_6 dans le cycle du combustible

L'hexafluorure d'uranium est un agent fluorant fort. En présence de métal, l' UF_6 gazeux réagira afin de former des fluorures métalliques et des fluorures d'uranium intermédiaires selon la réaction globale :



La nature du fluorure d'uranium produit dépend de la température de réaction mais également de la pression d' UF_6 comme le montre le diagramme d'Agron complété par Laurent Moch et Aurélien Bock présentées dans les Figures 14 et 15 [AGR-1948] [MOC-2007] [BOC-2012]. Ces composés ne sont pas très stables toutefois. En l'absence d' UF_6 , les composés se décomposent en tétrafluorure et en hexafluorure d'uranium.

Le diagramme d'Agron original a permis de mettre en évidence trois fluorures intermédiaires : U_2F_9 , UF_5 et U_4F_{17} . La pression d' UF_6 varie de quelques millibars à environ 15 bars. Plus la température de travail est élevée et plus l'intermédiaire se rapproche du tétrafluorure d'uranium.

Les travaux de Laurent Moch et d'Aurélien Bock se déroulent dans le même domaine de température mais à des pressions plus faibles (jusqu'à 1,2 bar). Cette modification met en évidence la formation du composé U_4F_{19} sous deux formes cristallines (α et β), variante proche de l' UF_5 .

Du fait de sa nature corrosive et de sa réactivité avec les métaux, des matériaux résistants à haute température sont utilisés afin de limiter l'attaque. Le Monel, un alliage de cuivre et de nickel, est particulièrement utilisé dans l'industrie nucléaire de préférence à l'acier inoxydable.

Ce n'est qu'à partir du projet Manhattan et la découverte de la fission nucléaire que les chercheurs s'intéressent de plus en plus à ce composé. En effet, UF_6 présente les avantages suivants :

- Étant donné que le fluor ne possède qu'un seul isotope, il est possible de séparer l'uranium fissile (^{235}U) de l'uranium fertile (^{238}U) à partir de la différence de masse des deux hexafluorures lors de l'enrichissement isotopique,
- A la pression atmosphérique, il n'y a pas de phénomène de liquéfaction de l' UF_6 comme le montre le diagramme de phases de la Figure 13. Sachant que la température de sublimation est basse (56 °C), une faible quantité de chaleur suffit pour obtenir le gaz ; état de la matière nécessaire afin de réaliser l'enrichissement isotopique.

Grâce à l'hexafluorure d'uranium, il est possible de fabriquer le combustible utilisé dans les centrales nucléaires. Toutefois, ce produit n'est pas pur à son origine et il est nécessaire d'éliminer les impuretés présentes afin de conserver le rendement électrique.

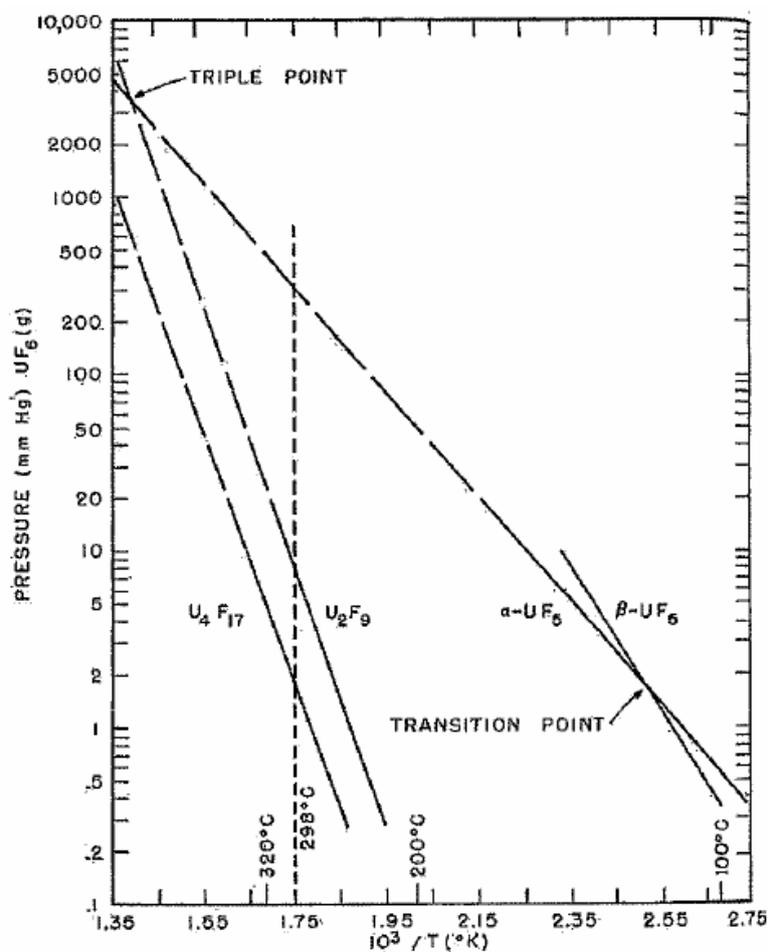


Figure 14 : Diagramme d'Agron original présenté par Agron (AGR-1949)

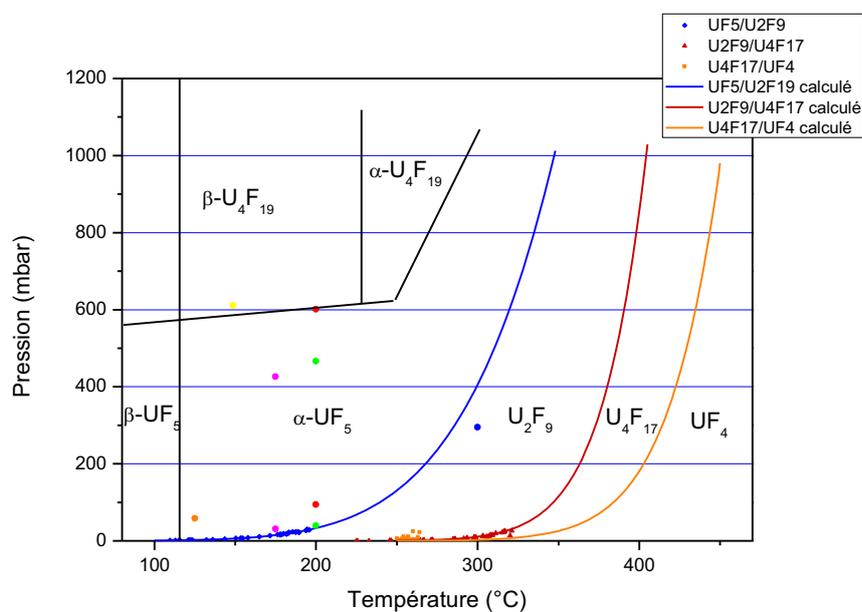


Figure 15 : Diagramme d'Agron corrigé par les travaux de Laurent Moch et d'Aurélien Bock [MOC-2007] [BOC-2012]

1.2. Les impuretés contenues dans l'hexafluorure d'uranium

1.2.1. Origine et volatilité des impuretés

L'uranium, qu'il soit extrait des mines ou recyclé après un premier passage en centrale nucléaire, n'est pas présent en tant qu'élément unique. Dans la nature, l'uranium n'est jamais sous forme métallique, mais toujours en combinaison avec des éléments comme l'oxygène, le soufre ou le carbone. Les minéraux uranifères naturels sont principalement des phosphates, sulfates ou des vanadates. Il existe près de 300 variétés de minéraux contenant l'uranium. Le tableau 1 présente les minerais d'uranium les plus utilisés dans le cycle du combustible.

Tableau 1 : Présentation des principaux minerais d'uranium utilisés dans le cycle du combustible nucléaire

Minerai	Pechblende	Carnotite	Autunite	Guillermite	Tobernite
Formule brute	UO ₂	K ₂ (UO ₂) ₂ (VO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Ca(UO ₂ PO ₄) ₂ ·10 à 12 H ₂ O	Ba(UO ₂) ₃ (Se ⁴⁺ O ₃) ₂ O ₂ , 3H ₂ O	Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ · 12 H ₂ O
Illustration					
Lieux d'exploitation	Canada, Kazakhstan	Gabon	Etats-Unis	Congo	Zaïre

Les mines du Gabon étant exploitées par Areva, la teneur en vanadium plus importante que la moyenne des composés uranifères s'explique par la nature des minéraux (carnotite).

Une autre origine des impuretés vient des produits chimiques utilisés pour la conversion et la purification. Selon la qualité des réactifs utilisés, des polluants présents sous forme de traces peuvent se combiner avec l'uranium et former des complexes qu'il faudrait éliminer. L'un des composants majeurs ajoutant des polluants est l'acide nitrique. Si la teneur en polluant est de l'ordre du ppm (Cf. tableau 2) [SIG-2016], son utilisation en quantité importante implique une concentration élevée dans l'uranium.

Tableau 2 : Quantité d'impuretés contenues dans une solution d'acide nitrique à 70 % qualité analytique

Élément ou ions	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	V	Mo	Na	K
Teneur (mg.kg⁻¹)	0,5	0,5	0,01	0,02	0,05	0,1

Enfin, il est possible de réutiliser l'uranium issu d'une première utilisation en centrale nucléaire. La réaction en chaîne, nécessaire pour produire l'énergie génère en moyenne deux produits de fission. Toutefois, les études montrent que ces produits ne possèdent pas la même masse. La Figure 16 présente la répartition statistique des produits de fission de l'uranium 235 [BEM-2002].

La répartition des produits se divise en deux zones à maxima statistiques. La première pour des produits de masse comprise entre 90 et 105 et la seconde entre 130 et 145. Ces éléments lourds

et légers peuvent modifier la composition de l'uranium s'ils restent présents en grande quantité et une purification est nécessaire afin de les éliminer.

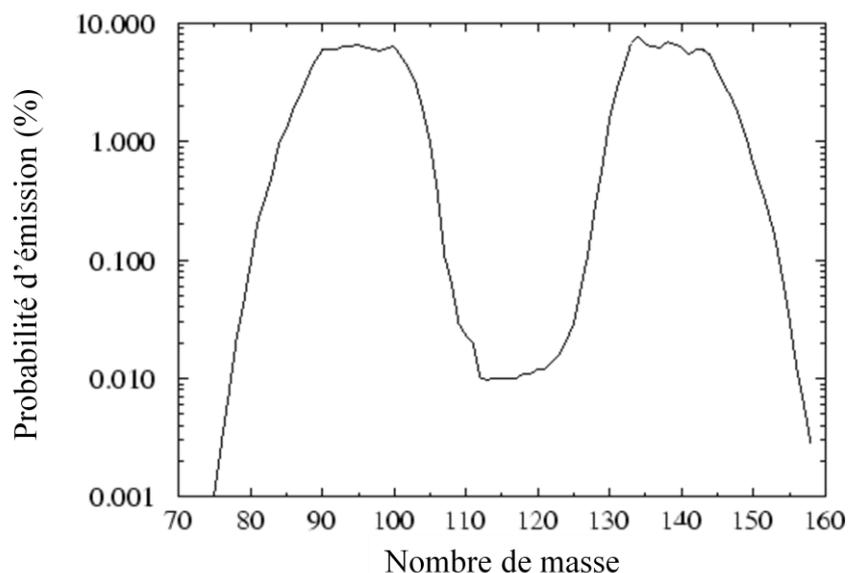


Figure 16 : Répartition des produits de fission de l'uranium 235 en fonction de leur nombre de masse

Une fois les origines des impuretés connues, il reste à connaître sous quelle forme elles peuvent interagir avec l'uranium. Le tableau 3 présente une classification qualitative de la volatilité des fluorures métalliques en fonction de la température de fusion et de vaporisation des fluorures produits [ULH-2009].

Tableau 3 : Volatilité des fluorures métalliques vis-à-vis de l'UF₆

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra		Rf	Rf	Db													

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Très volatil

Volatil

Non volatil

Sans données

À l'exception de l'hydrogène, les composés fluorés les plus volatils se trouvent dans la partie droite de la classification. Les halogènes, les chalcogènes et les dérivés azotés entraînent tous la formation de composés gazeux dans les conditions standards ou à des températures négatives. Quelques éléments de transition et les dérivés de l'uranium et du plutonium possèdent des fluorures gazeux à basse température (entre 50 et 80 °C). Pour les autres éléments, il s'agit de fluorures solides ayant un point de fusion élevé.

L'une des propriétés qu'il est possible de relier avec la volatilité est la solubilité. Plus un élément est volatil et plus sa solubilité dans l' UF_6 est grande (sous forme liquide ou gazeuse). Les données compilées dans le tableau 4 présentent les solubilités de quelques impuretés dans l' UF_6 liquide à partir des données de la littérature.

Tableau 4 : Solubilité des fluorures métalliques dans l' UF_6 liquide

Fluorure	Solubilité (% massique)	Référence	Fluorure	Solubilité (% massique)	Référence
SbF ₅	40	MEA-1958	NaF	0,7	NIK-1975
WF ₆	30	MEA-1958	KF	0,6	NIK-1975
MoF ₆	22,5	MEA-1958	MgF ₂	0,2	NIK-1975
VF ₅	10	MEA-1958	YF ₃	0,1	NIK-1975
XeF ₂	16,7	NIK-1975	LaF ₃	0,1	NIK-1975
NbF ₅	6,9	NIK-1975	NiF ₂	0,2	NIK-1975
TaF ₅	2,9	NIK-1975	VOF ₃	0,7	MEA-1958

Il existe des éléments qui possèdent une solubilité faible dans l' UF_6 mais qui présentent une bonne affinité avec l'uranium tels le sodium et le potassium. Ces composés ternaires de formule générale Na(ou K)_nUF_{6+n} sont mélangés et polluent l' UF_6 .

1.2.2. Les conséquences des impuretés sur la qualité de l' UF_6

Les étapes de traitement chimique du minerai d'uranium consomment des quantités importantes de solutions riches en nitrates. Ces déchets qu'il faut éliminer ont une forte empreinte environnementale. De plus, l' UF_6 obtenu à la fin du procédé de synthèse contient des impuretés présentes sous forme de fluorures métalliques. Ces derniers sont capables d'altérer le fonctionnement normal des installations. En effet, un excès d'impuretés peut engendrer :

- La formation de dépôts au fond des réacteurs engendrant des bouchons, ces derniers limitent le rendement des réactions de fluoration,
- Une diminution du rendement électrique des centrales nucléaires ; les éléments restant dans le combustible peuvent être des poisons neutroniques et limiter la réaction en chaîne,
- La corrosion des installations industrielles pour la production de l' UF_6 .

Afin de garantir aux exploitants des centrales nucléaires un uranium de qualité « nucléaire », une norme internationale a été mise en place [AST-2015]. Elle précise la quantité maximale de polluant autorisée dans l' UF_6 avant son enrichissement isotopique. Le tableau 5 présente quelques valeurs pour des éléments polluants l' UF_6 .

Tableau 5 : Spécification des teneurs maximales en polluant autorisées dans l'UF₆ avant enrichissement isotopique

Elément	B	P	Cl	Ti	V	Cr	As	Br	Nb	Mo	Ta	W	Ti
Concentration (ppm/U)	1	50	100	1	2	10	3	5	1	5	1	2	1

Ainsi, maintenir une bonne qualité de l'uranium tout en réduisant l'impact sur l'environnement constitue l'un des enjeux majeurs de l'amont du cycle du combustible. C'est dans ce contexte que les usines « Comurhex II » mettent en œuvre des procédés alternatifs afin de répondre à cette problématique.

Les équipes de production d'Areva, avec l'appui de l'unité de recherche et développement, mettent au point des nouveaux procédés.

- Dans le cadre de la réduction d'effluents nitriques, le remplacement de la dénitrification chimique par une dénitrification thermique. Cette méthode, nommée Isoflash, consiste à réaliser une combustion rapide du nitrate d'uranyle par du gaz naturel. Il n'y aura plus besoin d'utiliser de l'ammoniaque et les vapeurs d'acide nitrique produites seront recyclées afin de dissoudre les composés uranifères.
- Une autre voie en cours d'étude consiste à remplacer le composé initial lors du procédé de conversion. A l'avenir, Areva souhaite remplacer les nitrates d'uranyles par des oxydes d'uranium comme U₃O₈ et UO₄ plus réactifs. Deux méthodes de purification seraient mises en œuvre. La première étape à Malvési remplacerait l'extraction liquide/liquide avec le TBP. La seconde à Pierrelatte serait de piéger en sortie du réacteur à flamme les impuretés présentes dans l'UF₆ à l'aide d'un filtre chimique. Ce procédé, nommé « voie courte » fait l'objet de brevets [MOR-2012] [MOR-2015] et de thèses [CLA-2010] [PEP-2013] [BEN-2014].

L'objectif de la présente thèse est de mettre en œuvre un protocole capable de piéger les impuretés présentes dans l'hexafluorure d'uranium liquide. La suite de cette partie présente les impuretés présentes dans l'UF₆. Une attention particulière est portée sur le vanadium car cet élément est présent en quantité importante dans l'uranium traité dans les usines de Malvési et de Pierrelatte.

La Figure 17 présente de manière schématique les procédés industriels actuels et futurs pour la conversion des concentrés miniers chez Areva. Les étapes en bleu ont lieu sur le site de Malvési tandis que les étapes vertes sont réalisées à Pierrelatte.

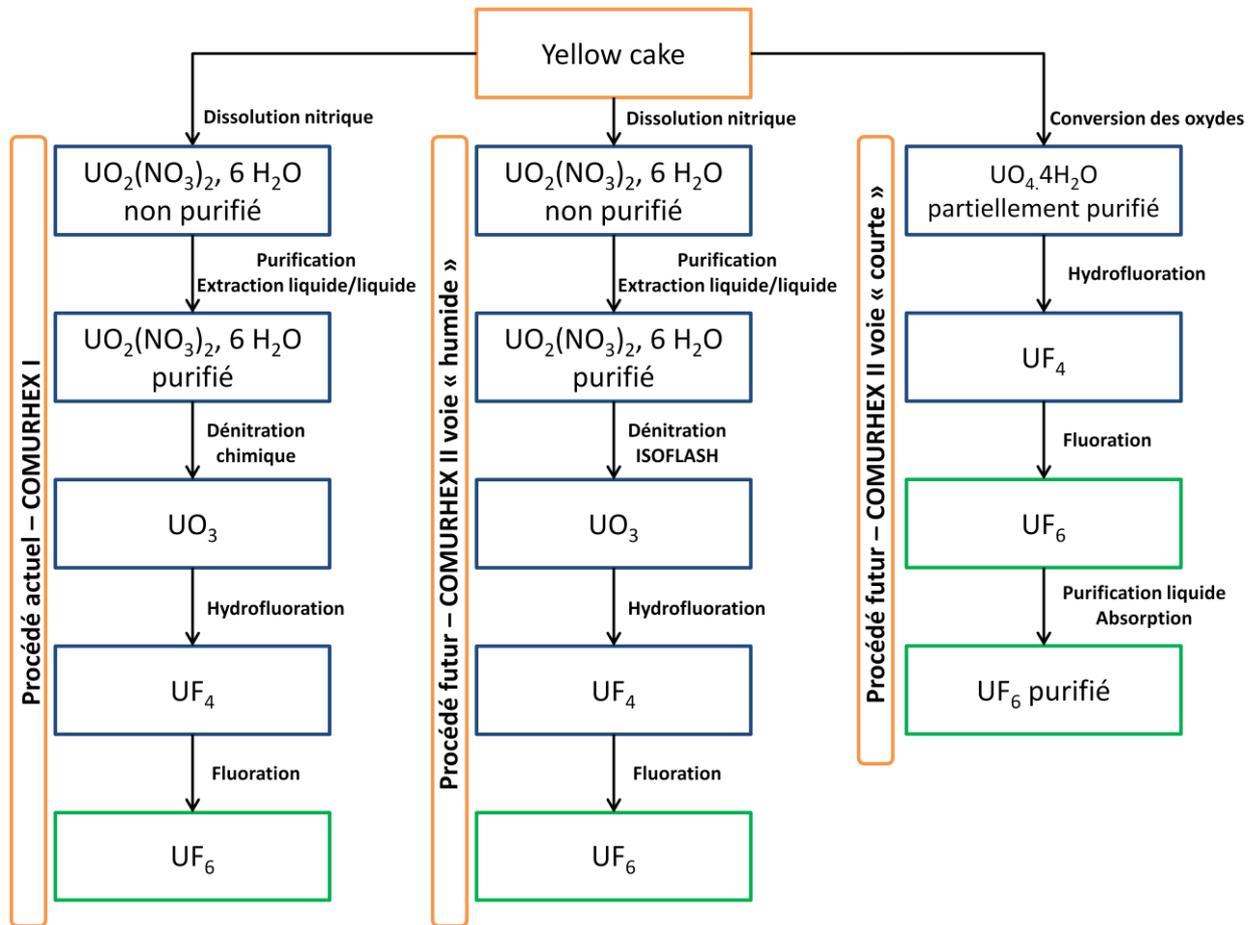


Figure 17 : Procédés de conversion et de purification de l'uranium dans les usines Comurhex d'Areva

1.2.3. Présentation de deux impuretés étudiées en particulier : le vanadium et le molybdène

1.2.3.1. Le vanadium

L'un des éléments à éliminer est le vanadium. De par sa position dans le tableau périodique, il possède 4 degrés d'oxydation allant de +II à +V. Ces états correspondent respectivement aux oxydes VO (+II), V₂O₃ (+III), VO₂ (+IV) et V₂O₅ (+V). Dans cette étude, les deux oxydes étudiés principalement sont VO₂ (+IV) et V₂O₅ (+V).

Dans sa forme stable, VO₂ cristallise à température ambiante dans une maille monoclinique (groupe d'espace P121/c1)[LON-1970] et dans une maille quadratique à partir de 67 °C (groupe d'espace P42/mnm) [MCW-1974]. Dans les deux cas, le vanadium possède une coordinence de 6. Pour la maille quadratique, le vanadium est en configuration octaédrique déformée et les polyèdres sont reliés entre eux par les arêtes opposées de la base carrée comme le montre la Figure 18.

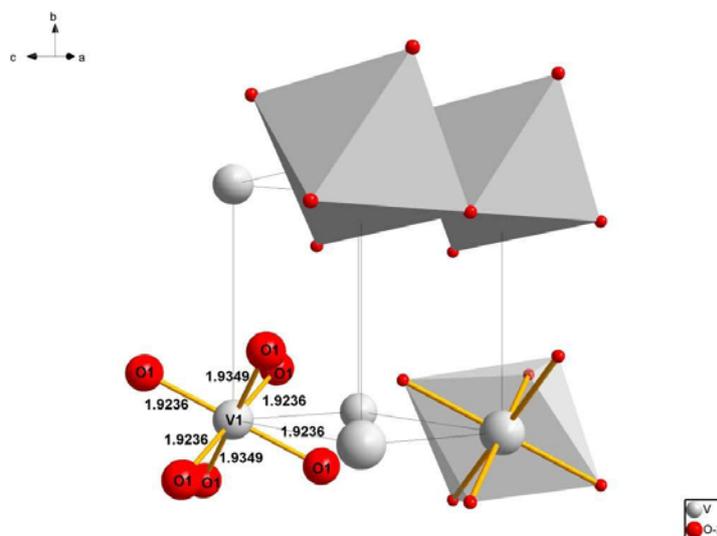


Figure 18 : Structure cristalline de VO₂ dans sa forme « haute température »

Dans sa forme basse température, les atomes de vanadium d'une chaîne sont alternativement proches (2,62 Å) puis éloignés (3,17 Å). Une liaison V – V se forme et confère un caractère semi-conducteur au composé. Ici aussi, les octaèdres sont liés au niveau des arrêtes comme le montre la Figure 19 et l'ensemble des chaînes reliées afin de former un réseau sur les trois axes.

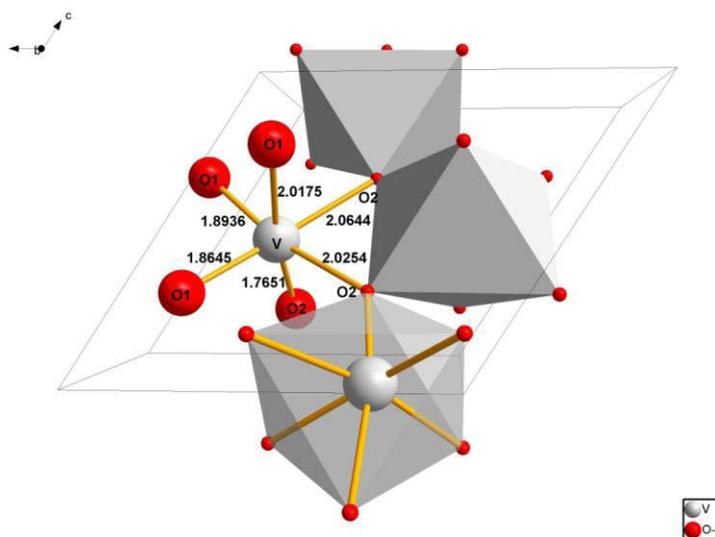
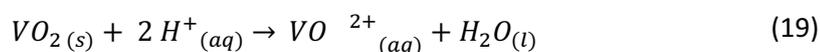


Figure 19 : Structure cristalline de VO₂ dans sa forme « basse température »

Concernant ses propriétés physico-chimiques, VO₂ est un solide amphotère de couleur bleue [VAN-2006]. Cela signifie qu'il peut se comporter à la fois comme un acide mais également comme une base. Ce solide est insoluble dans l'eau [WEA-1972] car sa constante de solubilité log K° de – 20,4 est faible. En revanche, ses propriétés amphotères lui confèrent une bonne solubilité dans les acides et les bases [SAD-1998]. Le mécanisme de dissolution en milieu acide est le suivant :



L'oxyde de vanadium (+V) cristallise dans une maille orthorhombique avec une structure en feuillets. Ses paramètres de maille sont $a = 11,510 \text{ \AA}$; $b = 4,369 \text{ \AA}$ et $c = 3,563 \text{ \AA}$ avec un groupe d'espace Pmm. Le nombre de coordination du vanadium est de 5. Ainsi, cet élément se trouve au centre d'une pyramide à base carrée [BAC-1961].

La Figure 20 présente une représentation cristalline du composé V_2O_5 . Les pyramides sont reliées entre elles par les arêtes voisines formant des chaînes en zigzag d'orientation « up-down ». Ce motif en feuillet se répète par translation le long de l'axe b.

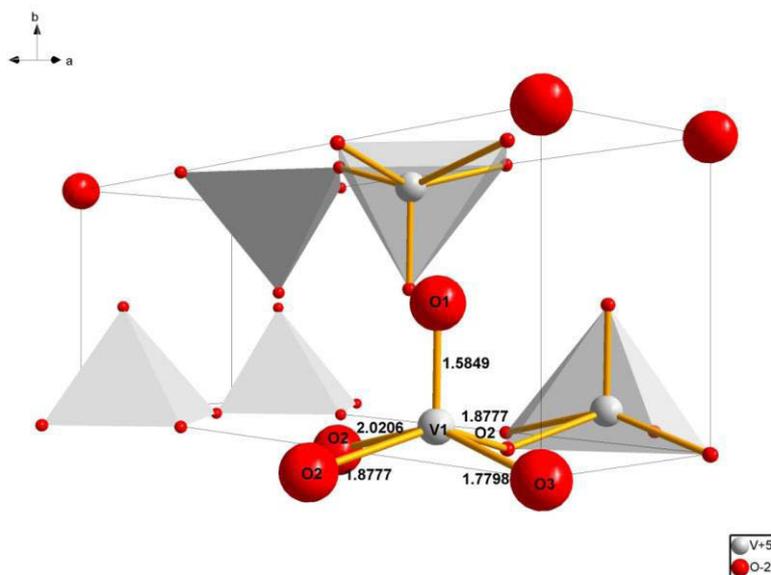
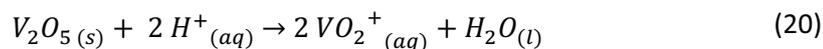
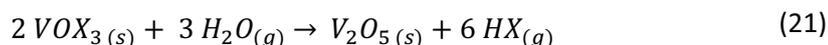


Figure 20 : Représentation cristalline de V_2O_5

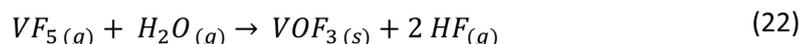
L'oxyde de vanadium V_2O_5 est dans les conditions standards un solide de couleur orange. Comme l'oxyde VO_2 , il s'agit d'un composé amphotère mais ses propriétés acides sont plus marquées que celles basiques. Ce solide est faiblement soluble dans l'eau (8 g.L^{-1}) [WEA-1972] mais il se dissout très facilement dans les solutions acides et basiques [WOO-2000]. En milieu acide, son équation de dissolution est la suivante :



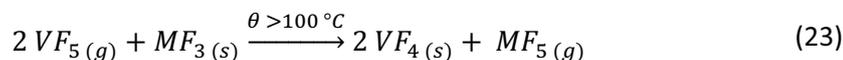
En ce qui concerne les composés fluorés, les oxyhalogénures les plus connus dans la littérature et réputés pour leur stabilité ont la formule générale VOX_3 ou VO_2X [ZID-2000] [DAV-2008] (où X correspond à F, Cl, Br ou I) pour le degré d'oxydation (+V). Pour le degré d'oxydation (+IV), la formule générale des oxyfluorures est VOX_2 [DEM-1984]. Tous les oxyfluorures de vanadium sont hygroscopiques et réagissent avec l'humidité pour former les produits de degré d'oxydation (+V).



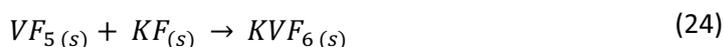
Il est possible de synthétiser l'oxyfluorure de vanadium à partir de l'hydrolyse du fluorure de vanadium (V) selon la réaction :



Les fluorures de vanadium sont de bons agents fluorants. En présence de fluorures métalliques de degré d'oxydation inférieur, VF_5 cède un ou deux atomes de fluor selon le mécanisme d'oxydoréduction suivant, où M représente les éléments P, As ou Sb [CAN-1967].



Par ailleurs, les fluorures et oxyfluorures de vanadium présentent les propriétés d'acide de Lewis. Cette propriété, donnée par un site du vanadium, permet la réaction avec des sites basiques tels que le potassium dans KF selon la réaction :



En conservant le degré d'oxydation du vanadium à (+V), il est possible d'ajouter des sels fluorés à l'oxyfluorure de vanadium. En 1973, Rieskamp a synthétisé des composés de formule générale $MVOF_4$ où M représente un métal alcalin ou le groupe $(CH_3)_4N$ [RIE-1973]. Pour cela, des mélanges $V_2O_5 - MF$ ont été mis en contact avec une solution d'HF et refroidis afin d'obtenir des cristaux et déterminer leur structure de maille. Dans ce cas, le vanadium se trouve au centre de sites de coordinence 5 fluor + 1 issu d'un autre groupe.

Au degré d'oxydation (+IV) avec l'anion VOF_3^- , des composés $MVOF_3$ ont été produits suite à découverte de l'intermédiaire réactionnel $N_2H_5VOF_3$ [CHA-1984].

1.2.3.2. Le molybdène

Il existe de nombreuses publications dans la littérature traitant de la réactivité des fluorures de métaux de transition [MOL-2009] [CRA-2010]. Parmi ces composés, l'hexafluorure de molybdène MoF_6 fait partie des composés les plus étudiés. En effet, c'est le premier fluorure de transition découvert en 1909 par Ruff [RUF-1909] qui isola par la suite la série WF_6 , ReF_6 , IrF_6 et OsF_6 .

Quel que soit le fluorure utilisé, ces composés changent de système cristallin autour de 0 °C avec une évolution de la phase cubique en une structure orthorhombique. Pour une série d'éléments (série du Mo, série du W), les propriétés physico-chimiques suivantes sont observées :

- L'ensemble des fluorures des métaux de transition sont des oxydants forts. Pour une série donnée, le caractère oxydant augmente avec le numéro atomique (Mo → Ru)
- Plus le numéro atomique augmente et plus l'affinité du fluor vis-à-vis du métal diminue [CRA-2010/2]. Par conséquent, le composé est de moins en moins acide au sens de Lewis. Ainsi, MoF_6 et WF_6 sont les deux acides les plus durs parmi les métaux de transition

Concernant la réactivité des fluorures, l'équipe de O'Donnel s'est intéressée aux composés comme MoF_6 car peu de renseignements étaient connus à l'époque. Ses principales conclusions sont les suivantes :

Chapitre 1 : L'hexafluorure d'uranium, de sa production à sa purification

- En présence d'un élément métallique de valence inférieure, Mo est capable de céder un ou plusieurs atomes de fluor afin de former un fluorure de molybdène réduit [ODO-1966]
- Si le composé réactif possède d'autres éléments de la famille des halogènes (Cl, Br ou I), un transfert fluor/halogène s'opère. Cette réaction s'effectue sans modification du degré d'oxydation du molybdène (+VI) [ODO-1962]

Ces propriétés données au vanadium et au molybdène rendent intéressantes l'utilisation d'un filtre chimique afin de convertir les fluorures de ces éléments volatils en solides piégés comme il sera développé dans ce manuscrit. Mais avant cette technique par sorption, d'autres procédés ont été développés afin de purifier l' UF_6 . La section suivante présente quelques-uns de ces procédés.

1.3. La purification de l'hexafluorure d'uranium

Afin de garantir aux exploitants des centrales un uranium de qualité nucléaire, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre afin d'éliminer les impuretés présentes. Cette partie présente les différentes techniques utilisées.

1.3.1. Les premières techniques de purification

1.3.1.1. La distillation

La distillation est une voie industrielle employée en chimie organique afin d'éliminer les résidus ou d'extraire un produit ayant un point d'ébullition différent des autres constituants. Dans le cas de l' UF_6 , un brevet a été édité en 1974 [CAR-1974] afin d'extraire les impuretés volatiles telles que MoF_6 et WF_6 par l'utilisation de mélanges azéotropes. Cependant, l'utilisation de ClF_3 , un agent corrosif et très toxique, rend la méthode dangereuse.

En 2000, une équipe pakistanaise utilise une technique de distillation [KHA-2000]. En jouant sur les températures de sublimation et/ou de condensation, les impuretés sont contenues dans une bouteille refroidie à l'azote liquide comme présenté dans le dispositif de la Figure 21. La bouteille 1 est chauffée à 70 °C et celle notée 2 est refroidie à l'aide d'azote liquide. Les polluants non volatils et moyennement volatils sont ainsi séparés de l' UF_6 . Lorsque la bouteille 2 est réchauffée à température ambiante, les polluants volatils sont retenus dans le piège froid avant le raccord à la pompe à vide.

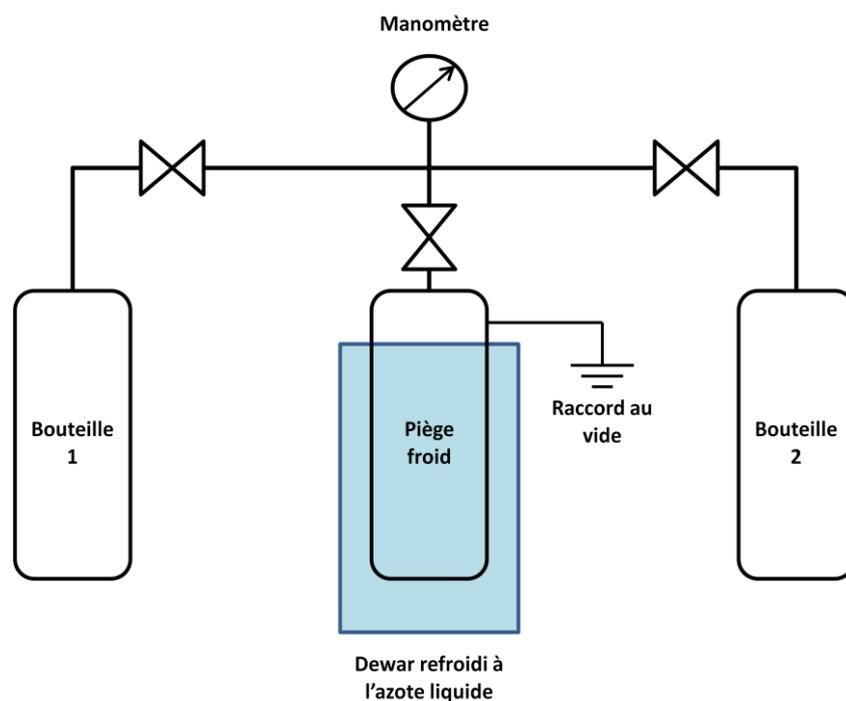
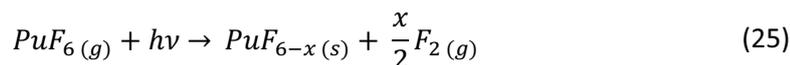


Figure 21 : Dispositif de distillation utilisé pour purifier l' UF_6 par Khan et al.

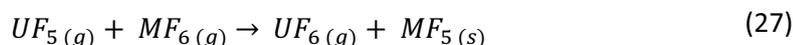
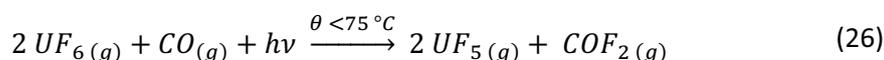
1.3.1.2. L'utilisation de rayonnements

Une autre possibilité employée pour purifier l' UF_6 consiste à utiliser un rayonnement laser ou ultraviolet. Dans le cadre du laser, en choisissant une puissance adaptée, il est possible de réduire sélectivement les impuretés comme NpF_6 ou PuF_6 selon le mécanisme suivant [JEA-1998] :



Cependant, afin d'éliminer l'ensemble des impuretés contenues dans le cylindre, il est nécessaire d'avoir des temps de réaction longs. De plus, travailler en flux d'UF₆ gazeux pose des problèmes pour la sûreté des installations. De ce fait, il n'est pas possible d'utiliser ce procédé à l'échelle industrielle.

Une autre méthode par rayonnement consiste à utiliser une excitation dans le domaine des ultraviolets en présence d'un réducteur comme CO [BEI-1984]. Le monoxyde de carbone va réduire l'UF₆ en UF₅ qui à son tour va réduire les polluants gazeux présents. Le rayonnement ultraviolet sert d'amorceur aux réactions suivantes :

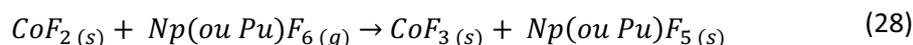


où M représente un métal de transition.

UF₅ est un intermédiaire réactionnel et l'UF₆ se purifie en réduisant les polluants au fur et à mesure. Comme pour le procédé au laser, un temps de réaction important est nécessaire afin de décontaminer l'ensemble du cylindre.

1.3.1.3. L'utilisation de fluorures comme réactifs redox

A l'aide de fluorures métalliques, il est possible de mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction afin de faire réagir de manière sélective les polluants. La principale difficulté de cette technique réside dans le choix des agents redox. L'un des composés les plus utilisés est le fluorure de cobalt CoF₂ dans le cadre de l'élimination de NpF₆ ou de PuF₆ [BER-1983]. Si la réaction redox est quantitative, la présence d'agents fluorants forts tels que F₂ ou ClF₃ implique la conversion de CoF₂ en CoF₃ en surface et limite cette réaction.



D'autres fluorures métalliques comme PbF₂ [PLU-1996], CrF₃ ou un fluorure d'uranium intermédiaire ont été aussi utilisés comme agents réducteurs pour les impuretés [AUB-1983]. En jouant sur la température de réaction, il est possible de réduire sélectivement les impuretés NpF₆ ou PuF₆.

1.3.1.4. La purification par diffusion gazeuse

Dans les années 2010, une équipe russe met au point une technique de purification ne mettant pas en jeu une réaction chimique [EZH-2011]. D'après les données du tableau 6 [DEA-1999], le rayon atomique des impuretés est inférieur à celui de l'uranium. Ainsi, il est possible de séparer les constituants par diffusion gazeuse sur un filtre chimique de porosité adaptée.

Tableau 6 : Rayons atomiques des polluants et de l'uranium

Élément	U	B	P	Ti	V	Cr	As	Nb	Mo	Ta	W
Rayon atomique (pm)	156	86	108	147	134	128	125	146	139	146	139

A l'échelle industrielle, cette technique a fait ses preuves lors de l'enrichissement isotopique de l'uranium au sein des usines Eurodif [PLU-1996]. Le schéma de ce procédé est présenté dans la Figure 22.

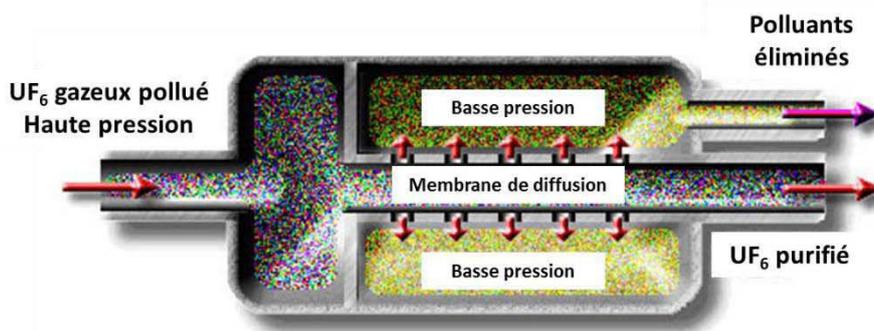


Figure 22 : Schéma de principe de la diffusion gazeuse

A l'intérieur d'une cascade de diffusion, l'UF₆ à traiter est introduit sous pression. La membrane de diffusion va jouer le rôle de tamis moléculaire pour les polluants. En choisissant un tamis contrairement à UF₆, tous les polluants peuvent passer au travers de la membrane car leur rayon atomique est plus faible. Le flux gazeux de polluant est collecté pour y être traité. L'autre sortie contient l'UF₆ purifié.

La membrane utilisée pour la purification est constituée de copolymères fluorés ayant une bonne résistance aux agents fluorants. Les composants retenus sont le 1, 3-perfluorodioxolane et le fluorure de vinylidène présentés dans la Figure 23 où les chiffres m et n représentent le degré de polymérisation entre les monomères dans le polymère actif.

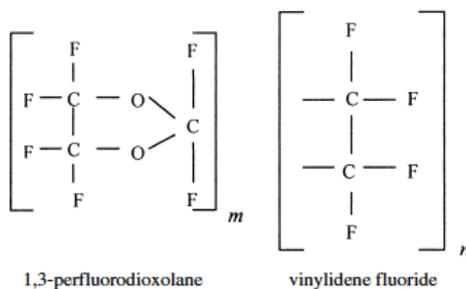


Figure 23 : Formules développées des copolymères utilisés pour la purification de l'UF₆

Étant donné que les différences de rayon atomiques peuvent être faibles entre les polluants et l'UF₆, une cascade de diffusion est nécessaire afin d'obtenir la pureté souhaitée.

1.3.2. La purification par conversion

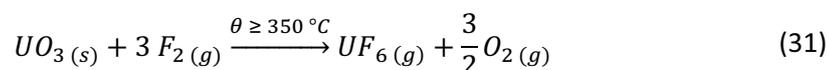
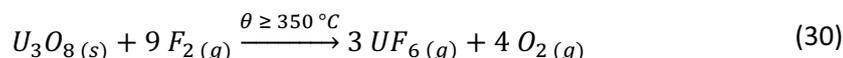
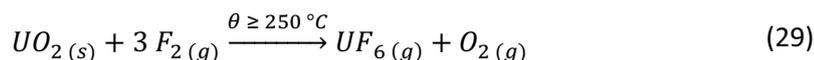
La technique de purification par conversion met en jeu la réactivité entre un composé volatil gazeux et un adsorbant solide. Le principe est de transformer le (l'oxy)fluorure volatil en fluorure solide. Dans le cadre de la purification de l'UF₆, il s'agirait de convertir les impuretés volatiles (VOF₃ ou MoF₆) en oxyfluorure solide (VO₂F et MoO₂F₂) et d'utiliser une matrice uranifère (UO₂F₂ ou UO_x).

Les travaux sur cette voie de purification se sont concentrés sur 4 composés uranifères en particulier : UO₂, UO₃, UO₂F₂ et UOF₄.

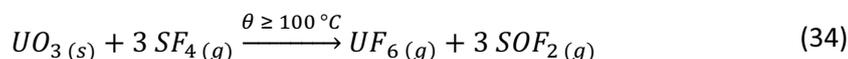
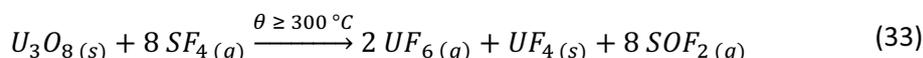
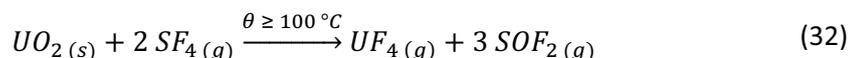
1.3.2.1. Les oxydes d'uranium UO₂ et UO₃

Il n'existe pas de travaux reportant l'utilisation des oxydes d'uranium en tant que matrice de purification. Cependant, des études ont montré leur réactivité avec des agents fluorant divers.

Komura a présenté ses travaux sur la fluoration par fluor moléculaire des oxydes UO₂, UO₃ et l'oxyde intermédiaire U₃O₈ [KOM-2008]. En couplant l'analyse thermogravimétrique et la diffraction par rayons X, il est possible de connaître le mécanisme réactionnel en fonction de la température. Ainsi, la température initiale de réaction varie en fonction de l'oxyde et les produits de réactions obtenus sont l'hexafluorure d'uranium en passant par l'oxyfluorure UO₂F₂. Les mécanismes de réaction peuvent s'écrire :

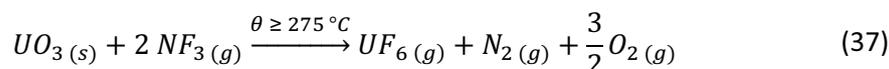
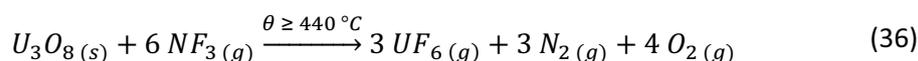
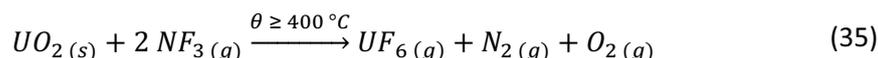


Des études ont montré aussi la réactivité des oxydes d'uranium avec le tétrafluorure de soufre SF₄ [OPP-1959]. Bien que la réaction soit possible à partir de 100 °C, les auteurs préconisent une température de 300 °C afin d'augmenter la cinétique de réaction [JOH-1960]. Les mécanismes de réaction sont les suivants :



Ces équations illustrent bien le principe de conversion et le mécanisme de transfert oxygène/fluor entre l'uranium et le soufre. En fin de réaction, le mélange gazeux est refroidi à température ambiante afin de séparer UF₆ (point de sublimation à 56 °C) et SOF₂ (point d'ébullition à -44 °C).

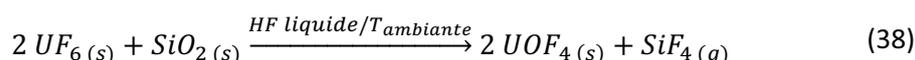
Enfin, la conversion des oxydes d'uranium en hexafluorure a été étudiée en utilisant le trifluorure d'azote NF₃ [MCN-2009]. Comme pour le fluor moléculaire et le fluorure de soufre, la température de réaction dépend de l'oxyde utilisé. Les mécanismes de réaction sont les suivants :



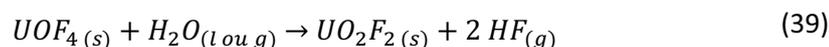
Le choix de l'agent fluorant s'avère être un élément important pour la conversion. En effet, il doit permettre la réactivité avec l'impureté afin de l'éliminer de l' UF_6 tout en étant peu réactif avec l' UF_6 . L'objectif est de mesurer la réactivité des composés vis-à-vis de l' UF_6 mais aussi de MoF_6 qui est l'une des impuretés clés à éliminer par cette technique.

1.3.2.2. Les oxyfluorures d'uranium UO_xF_{6-2x}

Deux oxyfluorures d'uranium ressortent principalement de la littérature, à savoir UO_2F_2 et UOF_4 . Si le premier se forme aisément car issu de l'hydrolyse de l' UF_6 comme l'a montré le paragraphe 1.1.3, le second est plus difficile à synthétiser. L'une des premières voies de synthèse est la réaction entre l' UF_6 et la laine de quartz [PAI-1975] dans un réacteur en Kel'F, ou polyèchlorotrifluoroéthylène de formule brute $(CFCl - CF_2)_n$, un polymère fluoré. L'équation de cette synthèse est la suivante :

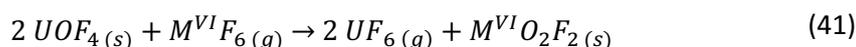
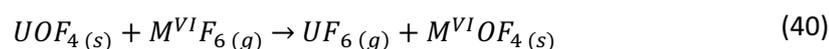


Le produit obtenu, de couleur orange, est hygroscopique. En présence d'humidité, UOF_4 s'hydrolyse en oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 selon le mécanisme suivant :



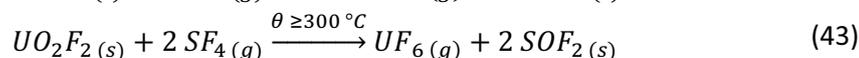
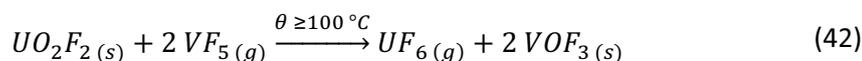
UOF_4 a été utilisé afin de préparer des complexes $UOF_4 \cdot n SbF_5$ où n peut varier entre 1 et 3 [BOU-1978]. La réaction a lieu en présence d'HF liquide entre 50 et 60 °C. Dans un premier temps, il a été évoqué l'existence du composé ionique UOF_3^+ , ce qui induit qu' UOF_4 soit un composé basique au sens de Lewis. Toutefois, cette hypothèse a ensuite été rejetée car il a été démontré que les deux réactifs sont reliés par des ponts fluor.

L'une des hypothèses les plus crédibles pour la réaction de conversion serait la réaction d' UOF_4 avec des fluorures métalliques volatils (tels que MoF_6 , WF_6 ou RuF_6 par exemple) afin de les transformer en oxyfluorure solide. Les mécanismes de réactions seraient les suivants :



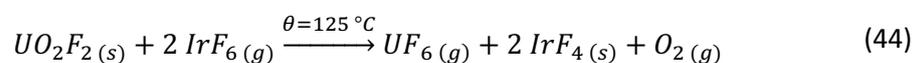
où M^{VI} représente les éléments Mo, Ru, W, Re au degré d'oxydation (+VI)...

Dans le cas de l'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 , plusieurs travaux mettent en évidence un mécanisme d'échange entre les atomes d'oxygène et de fluor. Dans tous les cas, aucun changement de valence n'est observé. Les mécanismes de ces réactions peuvent s'écrire :



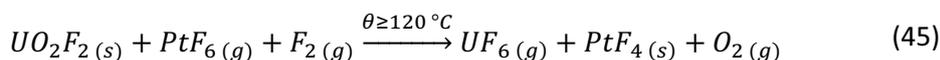
Au Japon, Kani a mis au point une méthode afin de purifier l' UF_6 issu du retraitement du combustible usé [KAN-2009]. Pour cela, UO_2F_2 est exposé à des fluorures de produits de fission tels qu' IrF_6 , NbF_5 et RuF_5 . La quantité de produits piégés est importante en surface d' UO_2F_2 et diminue en profondeur en raison de la diffusion limitée des gaz.

La réactivité d' IrF_6 avec UO_2F_2 a été étudiée à $125^\circ C$ par Prusakov [PRU-2007]. A partir de la prise de masse, le mécanisme suivant a été envisagé :

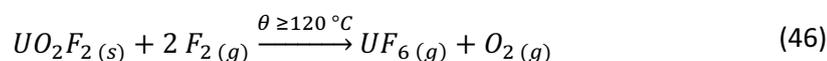


Ici, un mécanisme de réduction de l'iridium du degré d'oxydation de (+VI) à (+IV) est observé. C'est la première fois qu'une réaction rédox est rapportée pour la conversion. Toutefois, la réduction de l'iridium entraîne nécessairement l'oxydation d'un réactif. Cela est impossible pour l'uranium car son oxydation, dans le cadre de cette étude, est (+VI).

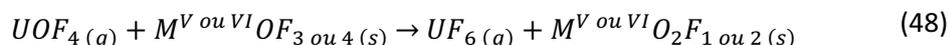
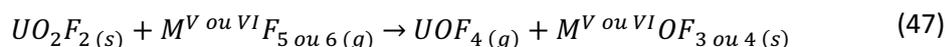
Un autre cas de réaction rédox reporté est la réaction entre l' UO_2F_2 avec PtF_6 en présence de fluor moléculaire [NOB-2009]. Le mécanisme de cette réaction s'écrit :



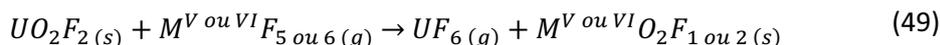
Toutefois, dans le paragraphe 1.1.3 sur la présentation de l' UF_6 , il a été mentionné la possibilité de synthétiser l' UF_6 à partir d' UO_2F_2 . Selon Nobuaki [NOB-2009], cette réaction serait possible à partir de $120^\circ C$ selon le mécanisme :



Il existe donc un effet de compétition entre l'uranium et le platine pour la réactivité avec le fluor. Cela rend difficile la réduction du platine. Afin de limiter ce phénomène, les mécanismes à envisager pour des fluorures métalliques de degré d'oxydation (+V) et (+VI) doivent se restreindre à un échange entre l'oxygène et le fluor. Le mécanisme général pourrait se formuler :



En additionnant les deux équations précédentes, un mécanisme possible serait également :



1.3.2.3. Synthèse des travaux de Rachid Benzouaa

Au cours de sa thèse au sein du LCR, Rachid Benzouaa a essayé la méthode de purification par conversion à partir de composés uranifères. Cette technique a été choisie en raison de la disponibilité des produits uranifères au sein des usines de conversion d'Areva [BEN-2014]. Dans un réacteur, les oxydes et oxyfluorures d'uranium ont été mis en contact avec l'hexafluorure d'uranium et l'hexafluorure de molybdène, un composé volatil polluant.

A partir des courbes d'évolution de la température et de pression, il est possible de connaître les températures minimales de réactivité. Un composé sera jugé sélectif si la température minimale de réaction avec MoF₆ est plus basse que pour l'UF₆. Les mécanismes des réactions sont déduits à partir de la caractérisation des produits et des variations de pression au sein du réacteur.

La synthèse de ses travaux est donnée dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : Synthèse des travaux sur la purification par conversion obtenus par Rachid Benzouaa

Composé uranifère	Température minimale de réaction (°C)		Produits de réactions	
	UF ₆	MoF ₆	UF ₆	MoF ₆
UO ₂	80	80	UF ₅ , UO ₂ F ₂	UO ₂ F ₂ , MoF ₅ , MoF ₄ , MoO ₂ F ₂
U ₃ O ₈	153	40	UO ₂ F ₂ , UF ₄	UO ₂ F ₂ , MoF ₄ , MoF ₅ , MoO ₂ F ₂
UO ₃	178	88	UO ₂ F ₂	UO ₂ F ₂ , MoOF ₄ , MoO ₂ F ₂
UO ₃ . 0,8 H ₂ O	90	25	UO ₂ F ₂ , UOF ₄	UO ₂ F ₂ , MoOF ₄ , MoO ₂ F ₂
UOF ₄	-	80	-	MoOF ₄ , UF ₆
UO ₂ F ₂	265	80	UOF ₄ , U ₂ O ₂ F ₇ (traces)	MoOF ₄ , MoO ₂ F ₂ , UF ₆

A l'exception de l'oxyde d'uranium UO₂, tous les composés réagissent en premier avec le composé volatil MoF₆ par rapport à UF₆. De plus, les produits de réactions obtenus confirment :

- Un mécanisme de transfert entre l'oxygène et le fluor sans modification du nombre d'oxydation,
- Des mécanismes de réactions prédits lors de la revue bibliographique.

Toutefois, dans le cadre d'une utilisation pour un procédé industriel, l'oxyde d'uranium hydraté UO₃.0,8H₂O ne serait pas retenu. Sa température minimale de réactivité avec l'UF₆ correspond à la température à laquelle le procédé de purification se réalisera (entre 80 et 100 °C). L'inconvénient principal est la baisse de la qualité de l'UF₆ en sortie d'usine ainsi que la diminution du rendement de conversion de l'uranium.

UO_2F_2 ne peut pas être retenu car la cinétique de réaction avec MoF_6 à 80 °C est trop lente pour une application industrielle. Ainsi, deux oxydes d'uranium peuvent être sélectionnés pour la conversion : U_3O_8 et UO_3 anhydre. Il est à noter que l'ensemble des essais ont été réalisés en milieu gazeux.

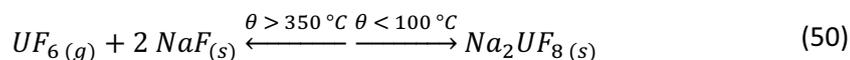
Le nouveau procédé de purification mettra en jeu l'hexafluorure d'uranium issu des cristalliseurs et sera donc à l'état liquide. Cela peut engendrer une modification de la cinétique de réaction des composés. Par ailleurs, l'étude de la purification par conversion s'est concentrée uniquement sur les produits uranifères. L'utilisation d'oxydes métalliques peut avoir une réactivité différente et être une alternative originale. Toutefois, l'utilisation de ces produits devra répondre aux mêmes critères de sélection.

1.3.3. La purification de l'hexafluorure d'uranium par sorption

La technique de sorption met en œuvre un composé chimique servant de piège pour les impuretés. Grâce à ses propriétés physico-chimiques propres et à sa sélectivité pour les impuretés vis-à-vis de l' UF_6 , il est possible d'obtenir un produit de pureté nucléaire. Il est entendu par physico-chimie, la surface, la distribution des tailles de pore ainsi que la réactivité pour une sorption de type chimisorption ou physisorption. Le terme sorption sera utilisé tant que le mécanisme n'aura pas été élucidé, absorption par pénétration en volume de gaz ou adsorption par sa localisation en surface. Dans la littérature, il est possible de trouver de nombreux articles traitant ce procédé. Dans cette partie, les principaux travaux utilisant des fluorures métalliques seront présentés. Une attention particulière sera portée sur les composés MgF_2 et $KMgF_3$.

1.3.3.1. La sorption par NaF

Comme mentionné précédemment, NaF est un composé ayant une faible solubilité dans UF_6 mais il est capable de former des composés ternaires Na_xUF_{6+x} . C'est à partir de cette propriété que des brevets ont été déposés afin de purifier UF_6 gazeux d'impuretés volatiles tels que HF par exemple [AKI-2000] [BOR-2006]. L'objectif de ces travaux est de faire réagir UF_6 avec NaF afin de former un composé ternaire stable. Cette réaction a lieu à basse température, en général inférieure à 100 °C, afin de limiter la cinétique de réaction avec les impuretés. Le solide ternaire est recueilli puis une étape de désorption de NaF s'opère en présence de fluor dilué à l'azote à haute température (350 °C). Cette étape permet de recycler NaF pour de nouveaux cycles d'absorption/désorption d' UF_6 .



La cinétique de sorption d' UF_6 a été déterminée en 1964 par Katz [KAT-1964] en comparaison à d'autres fluorures métalliques tels que MoF_6 ou WF_6 comme le montre la Figure 24.

La cinétique d'absorption de NaF est plus rapide avec UF_6 par rapport à WF_6 ou MoF_6 . Cela montre la sélectivité du piège chimique pour le piégeage des composés. Par ailleurs, ces réactions ont été optimisées à une température donnée dans la figure. Cela signifie qu'en se plaçant à 100 °C, les cinétiques de piégeage de WF_6 et MoF_6 seront plus lentes que celles présentées dans la Figure 24.

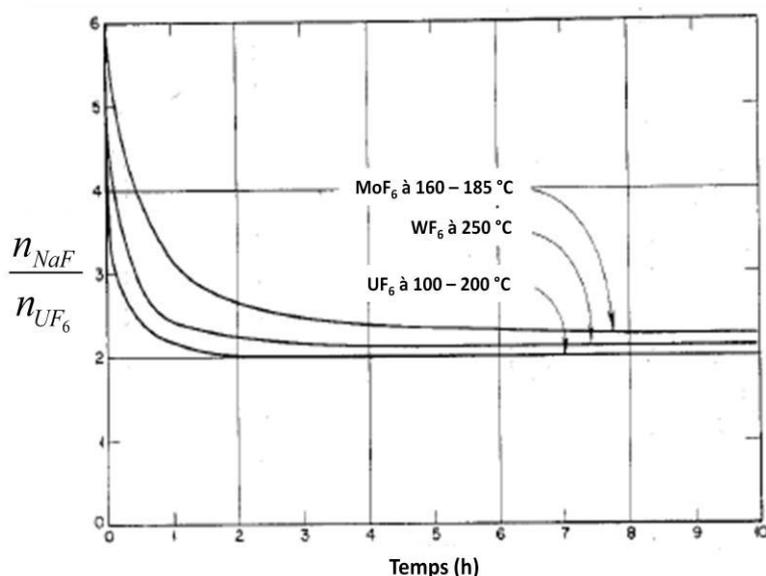


Figure 24 : Cinétique d'absorption des hexafluorures métalliques par NaF

Une étude sur la cinétique de décomposition a été réalisée par le même auteur et les courbes d'équilibres de dissociation sont présentées dans la figure 25.

Cette étude montre que les complexes les plus difficiles à obtenir tels que Na_2MoF_8 se dissocient à faible température. Pour des composés plus stables comme Na_2UF_8 , une température de 300 °C semble nécessaire pour récupérer l' UF_6 . A partir de 400 °C, NaF ne semble plus réagir avec l' UF_6 pour former des composés stables [GAL-1975]. Dans tous les cas, un mécanisme de chimisorption a été identifié pour la rétention des polluants.

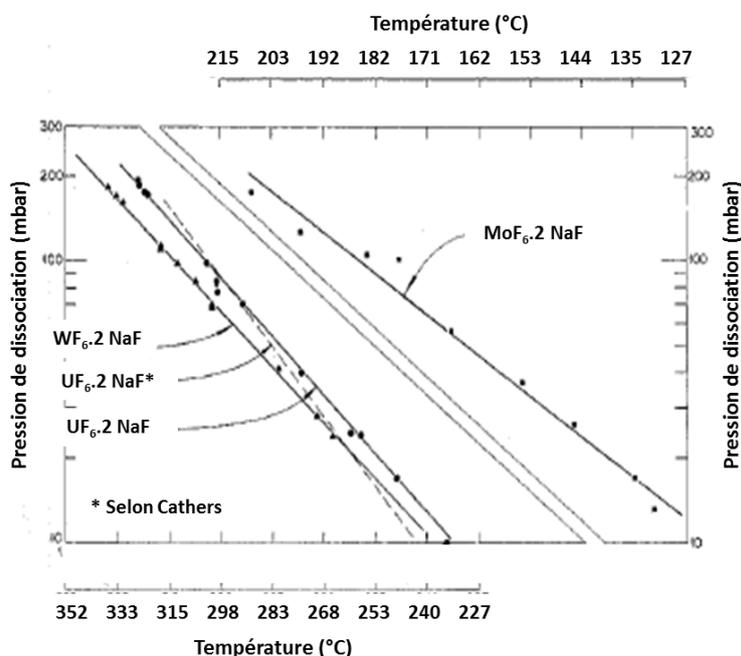


Figure 25 : Courbes de dissociation des produits Na_2MF_8 par rapport à MF_6 ($M = \text{U}, \text{W}$ ou Mo)

NaF a aussi été utilisé comme filtre afin de retenir d'autres fluorures tels que NpF_5 ou RuF_5 . Les taux de sorption obtenus après contact sont de $3,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de NaF pour NpF_5 [SER-2011] et de 5,2

mg.g^{-1} de NaF pour RuF_5 [SER-2011/2]. La présence d' UF_6 peut limiter la sorption à basse température mais à partir de 400 °C, seuls les polluants sont retenus par le sel. Dans les deux cas, un mécanisme de chimisorption a été également identifié. Enfin, NaF a été utilisé afin de retenir MoF_6 à faible température (jusqu'à 50 °C) [ART-2010]. Les résultats montrent un taux de sorption de 11 mg.g^{-1} de NaF. Cette valeur dépend de la vitesse d'écoulement des gaz, donc de son temps de contact à l'intérieur du filtre.

1.3.3.2. La sorption par MgF_2

MgF_2 présente une structure cristallographique du type rutile. Il présente un réseau tétragonal (groupe d'espace $P42/mnm$) dont les paramètres de maille sont $a = 4,621 \text{ \AA}$ et $c = 3,051 \text{ \AA}$ [BAU-1976]. Le nombre de coordination des atomes de magnésium est de 6. Ceux-ci se trouvent au centre d'octaèdres réguliers où les atomes de fluor sont situés à la même distance par rapport à un atome de magnésium.

Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes dans un même plan et par les sommets pour les polyèdres situés en quinconce. La Figure 26 montre une représentation cristalline de la molécule.

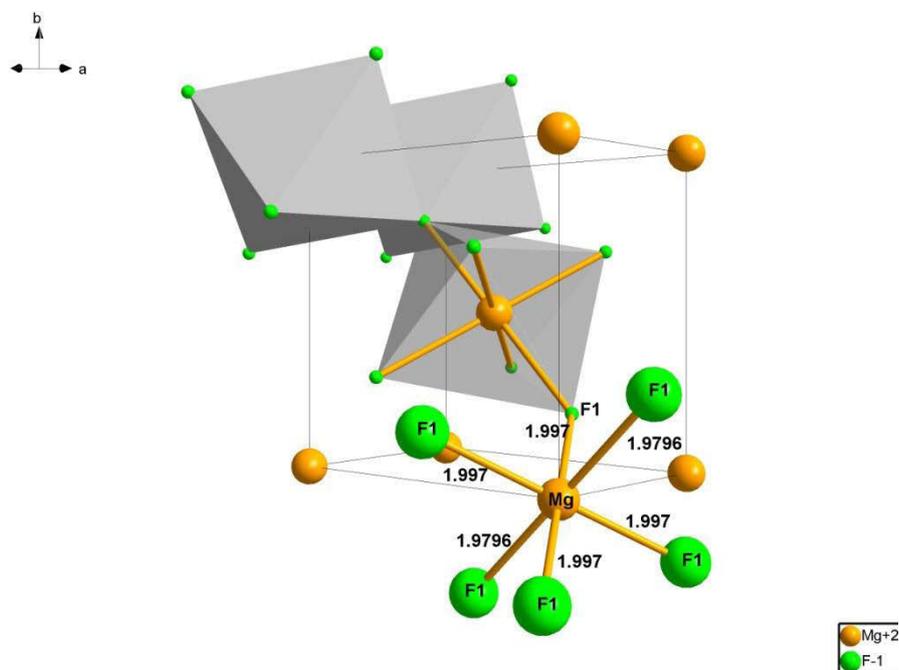


Figure 26 : Structure cristalline de MgF_2

A l'échelle industrielle, MgF_2 est utilisé dans le domaine de l'optique afin de créer des dispositifs antireflets pour les rayonnements infrarouges par exemple [SCH-2012]. Mais depuis le début des années 2000, le nombre de publications concernant ce composé est en augmentation permanente comme l'atteste la Figure 27 [WEB-2016] :

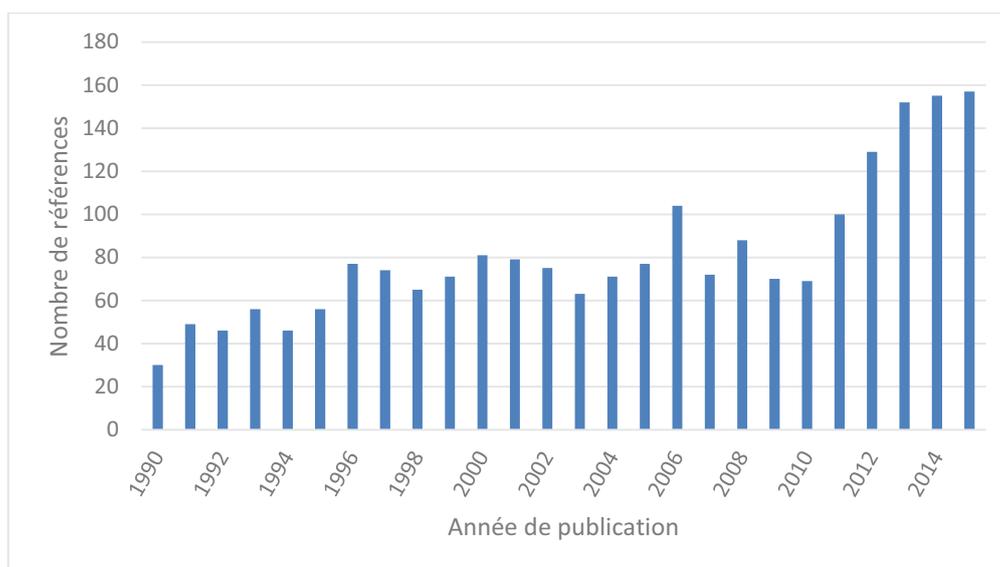


Figure 27 : Évolution du nombre de publication ayant pour sujet MgF_2 depuis les années 1990

Dans le milieu des années 2000, $MgF_{2-x}(OH)_x$ est également utilisé en tant que catalyseur dans les réactions impliquant un métal de transition et deux oxydes métalliques [WOJ-2003]. Le matériau présenté comporte des sites hydroxyles, basiques au sens de Bronsted dont la force dépend de la densité électronique, qui sont les sites actifs lors des réactions. L'une des voies utilisées afin de synthétiser ces composés est une réaction sol-gel développée par Kemnitz [KEM-2007]. Le mode de synthèse de ce composé est donné dans la Figure 28 où R représente un groupement alkyle quelconque (méthyle, éthyle...) et Me le groupement méthyle (CH_3).

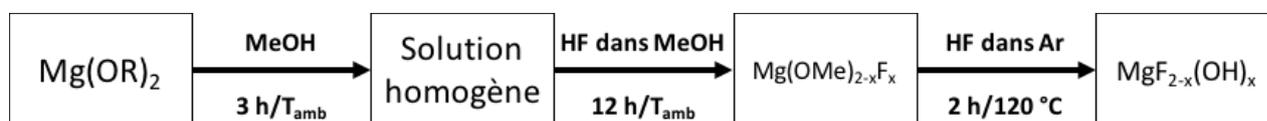


Figure 28 : Mode opératoire pour la synthèse de MgF_2 à haute surface spécifique

Cette voie de synthèse présente la particularité de produire des composés dont la surface spécifique peut atteindre $424 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [WUT-2008]. Une plus grande surface spécifique permet de maximiser le contact entre les polluants et le filtre. Cela augmente le nombre d'interactions et, par conséquent, la réactivité entre les constituants si elle existe.

Dans le cadre de la purification de l'hexafluorure d'uranium, de nombreux brevets et publications ont été édités et rapportent les principaux résultats sur la dépollution de ce constituant. En 1962, Gollhier dépose un brevet montrant que MgF_2 permet d'éliminer les impuretés VF_5 , TcF_6 , NpF_6 et MoF_6 contenues dans l' UF_6 [GOL-1962]. Le fait d'avoir l' UF_6 à l'état gazeux facilite le piégeage des composés polluants.

Plus récemment, Watanabe réalisa de nouveaux essais d'adsorption de MoF_6 sur MgF_2 [WAT-2011]. Bien que l'adsorbant ait une surface spécifique faible ($0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la capacité de sorption mesurée est de $65 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ de MgF_2 à 150 °C . Le phénomène de sorption est indépendant de la température de contact et de la position du filtre dans la colonne. Cependant, la faible valeur de rétention s'explique par le fait que MoF_6 se dépose sur une monocouche de MgF_2 au sens de

Langmuir [BRU-1938]. Un mécanisme de chimisorption a été identifié et du fluor moléculaire a été ajouté afin d'empêcher toute réduction du molybdène en dehors du dispositif de piégeage.

Le tableau 8 résume les taux de sorption des impuretés contenues dans l'UF₆ grâce aux résultats publiés dans la littérature.

Tableau 8 : Synthèse des taux de purification des impuretés en utilisant MgF₂ comme filtre chimique

Impureté à éliminer	Taux de séparation (%)	Capacité de sorption (mg.g ⁻¹ MgF ₂)	Référence
TcF ₆	99	500	GOL-1962
NpF ₆	60	-	ULH-2009
PuF ₆	98	-	ULH-2009
VF ₅ , VOF ₃	-	9,3	GOL-1962
NbF ₅	95	4,2	SER-2011
	95	-	ULH-2009
RuF ₅	95	2,3	SER-2011/2
	95	-	ULH-2009

1.3.3.3. La sorption par KMgF₃

Tout comme MgF₂, KMgF₃ peut être synthétisée avec une grande surface spécifique pour la même application. KMgF₃ présente une maille cristalline cubique de type perovskite (groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m) de paramètre a = 3,9892 Å ; les cations Mg²⁺ se trouvent au centre des octaèdres de sommet F. Les cations K⁺ occupent le centre de chaque maille cubique [MUR-1984]. La Figure 29 montre une représentation cristalline de la maille.

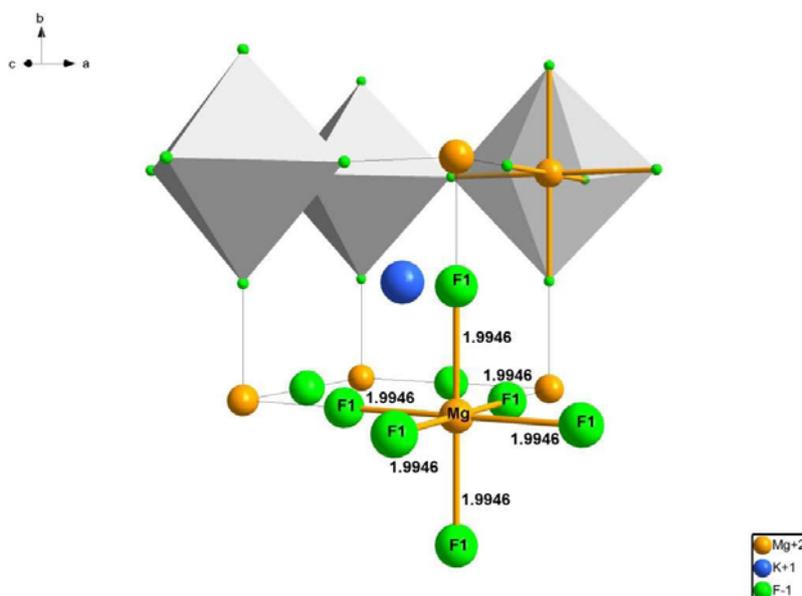


Figure 29 : Structure cristalline de KMgF₃ orientée selon l'axe c

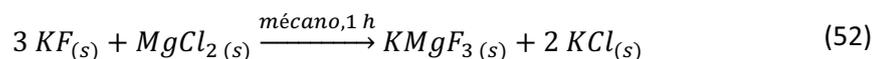
Il existe plusieurs voies de synthèse de KMgF₃. Selon les moyens mis en œuvre, les propriétés physico-chimiques du produit, sa pureté et le rendement de la méthode sont modifiés. Dans la littérature, ce sont les voies solides et hydro (ou solvo) thermales qui sont les plus mentionnées.

Quelle que soit la voie choisie, un équipement résistant à haute pression, à des températures élevées et à la corrosion au fluor sont nécessaires.

La technique par voie solide est la plus ancienne méthode décrite pour préparer KMgF_3 de haute surface spécifique. Lee est l'un des premiers à décrire le mécano-broyage pour la réaction [LEE-2003]. Dans un broyeur à planétaire muni de billes et d'un bol en zirconium, le sel KF est introduit en quantité stœchiométrique avec MgF_2 . A partir de 6 heures, KMgF_3 est finalement synthétisé. Les caractérisations réalisées montrent qu'il n'y a pas d'hydroxyles en surface du composé ; ceci est surprenant car ces produits s'hydrolysent en surface facilement. Les principaux avantages du mécano-broyage sont le coût de revient du matériau et la faible empreinte écologique laissée lors de la synthèse.



Une variante de la synthèse mécano-chimique est d'utiliser des réactifs similaires avec d'autres éléments chimiques [MAN-2008] [UGE-2012]. Dans ce cas, au cours du broyage, la réaction est rapide et s'autoalimente d'elle-même. Le mécanisme de cette réaction, dite « métathèse par voie solide » ou SSM en anglais, est un échange entre le fluor et le chlore dans des réactifs mélangés en proportions stœchiométriques.



Une caractérisation par diffraction des rayons X sur le produit obtenu confirme la formation de KCl. Ce produit, soluble dans l'eau, est éliminé par lavage. Après séchage, il ne reste plus que le composé. L'avantage de cette voie de synthèse réside dans la rapidité de formation des produits. Toutefois, des impuretés peuvent rester dans le composé final, même après l'étape de purification.

Une autre voie afin de produire KMgF_3 utilise un procédé hydrothermal (ou solvothérmale). Les conditions opératoires varient suivant les publications dans la littérature. En effet, la quantité de réactifs introduite, la température ou le solvant utilisé peuvent influencer sur la pureté du produit final. Selon Huang [HUA-2005], plus la quantité de fluor est importante par rapport au métal, moins la formation du composé ternaire est réalisée : seuls les fluorures binaires sont générés. Enfin, le contenant utilisé est en général un autoclave en acier inoxydable ou en téflon afin de résister à la nature corrosive du fluor.

Dans le cadre de la synthèse de KMgF_3 [HUA-2002], les précurseurs utilisés sont les fluorures de potassium et de magnésium introduits en quantités stœchiométriques. Le solvant utilisé est de l'éthylène glycol. Les conditions de réactions sont fixées à 180 °C pendant 7 jours. Les caractérisations ont montré que le produit obtenu est de haute pureté et cristallinité avec une stabilité à haute température. De plus, la quantité des groupements hydroxydes s'avère plus élevé par rapport à une synthèse par mécano-broyage.

En combinant les voies métathèse et hydrothermales, il est possible d'allier les avantages de chacune des techniques. Mais les conditions expérimentales ont été modifiées afin de réduire le temps de réaction. Ainsi, le chauffage est réalisé par micro-ondes sur une durée plus courte (10

minutes) et l'éthylène glycol est substitué par de l'éthanol [PAR-2008]. L'identification de KCl montre que la réaction a eu lieu et son lavage à l'eau et l'éthanol permet de conserver $KMgF_3$. Grâce aux températures et aux pressions importantes à l'intérieur de la bombe hydrothermale, les cristaux possèdent la même cristallinité étant donné que le milieu est considéré comme homogène.

Suite à des travaux menés entre l'université de Bordeaux et l'unité de Recherche et développement d'Areva, un brevet a été déposé montrant l'efficacité de $KMgF_3$ comme adsorbant [MOR-2015]. Des essais de piégeage ont été réalisés à 100 °C en présence de ReF_6 afin de simuler le comportement d' UF_6 . Ces essais montrent la formation de K_2ReF_8 et $KReO_4$ soulignant un mécanisme de chimisorption des composés. La présence de l'oxyde s'explique par les groupements hydroxydes résiduels contenus dans l'adsorbant.

Les essais de rétention des composés polluants ont été également testés. Le tableau 9 résume les principaux résultats obtenus [CLA-2010] [PEP-2013].

Tableau 9 : Synthèse des essais de piégeage des impuretés contenus dans l' UF_6 par $KMgF_3$

Impureté	Taux de piégeage	Temps de contact
MoF_6	99%	100 s
VOF_3	99%	55 s
ReF_5	75%	158 s

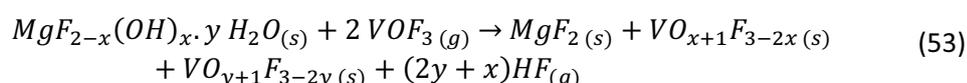
Ces données montrent que $KMgF_3$ retient quantitativement les impuretés que l'on trouve principalement en production comme MoF_6 ou VOF_3 . Les temps de contact courts constituent également un avantage pour une installation dans un procédé industriel. Le principal frein à son développement reste la mise à l'échelle industrielle de la production de $KMgF_3$.

1.3.3.4. Synthèse des résultats expérimentaux obtenus sur la sorption

Concernant la sorption de VOF_3 par MgF_2 , les résultats des travaux obtenus par Cinta Pépin et Rachid Benzouaa montrent que les granules changent de couleur [PEP-2013] [BEN-2014]. Initialement de couleur blanche, les granules apparaissent de couleur orange après exposition aux gaz polluants. Les prises de masse rapportées montrent un taux de sorption de 11 % maximum en vanadium au bout de 5 jours.

Le temps de contact influe sur le taux de sorption. Plus le temps de contact est important et plus la sorption est importante comme le montre la Figure 30. Les analyses ICP confirment les prises de masses calculées par différence de masse.

Les caractérisations réalisées sur les produits de réaction (DRX et Analyse ThermoGravimétrique (ATG)), supposent l'existence d'un mécanisme de physisorption et de chimisorption. Le mécanisme de sorption envisagé est le suivant :



Où x représente un nombre inférieur à 2 et y un nombre inférieur à 1,5 respectivement. La présence d'eau s'explique par l'eau de structure ou l'eau absorbée lors de la mise à l'air des échantillons avant les analyses.

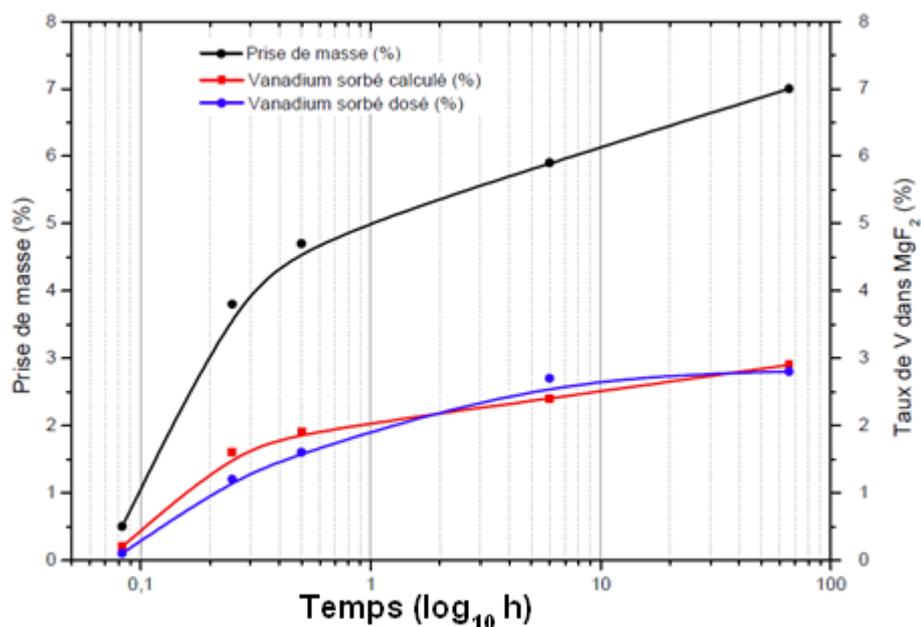


Figure 30 : Évolution du taux de sorption de VOF_3 par MgF_2 en fonction du temps [BEN-2014]

L'équation (53) met en évidence les mécanismes de transfert oxygène/fluor dans le vanadium. De plus, les groupements OH semblent avoir une influence sur le mécanisme réactionnel. Cependant, les caractérisations réalisées ne montrent pas la nature des produits de réaction obtenus. La connaissance du mécanisme de sorption s'avère nécessaire afin d'affiner la méthode pour régénérer les granules. La régénération n'a pas été investiguée jusqu'alors. Il s'agira de l'un des objectifs principaux de la thèse. Ainsi, la chimisorption permet d'envisager un retraitement chimique des granules utilisés.

En présence d' UF_6 et VOF_3 gazeux du fait de la présence des groupements hydroxyles OH, les granules de MgF_2 absorbent plus d'uranium que de vanadium comme le montre la Figure 31. Toutefois, plus les granules sont fluorés et moins la sorption est efficace. Ceci est à mettre en regard de la baisse simultanée du taux d'OH et de la surface spécifique. Cela montre un effet de compétition entre l'uranium et le vanadium ainsi que l'influence du traitement sur la réactivité des granules. Des recherches sont nécessaires afin de mieux connaître la réactivité de l'uranium seul sur les granules. Les données suggèrent un rôle majeur des groupements hydroxyles.

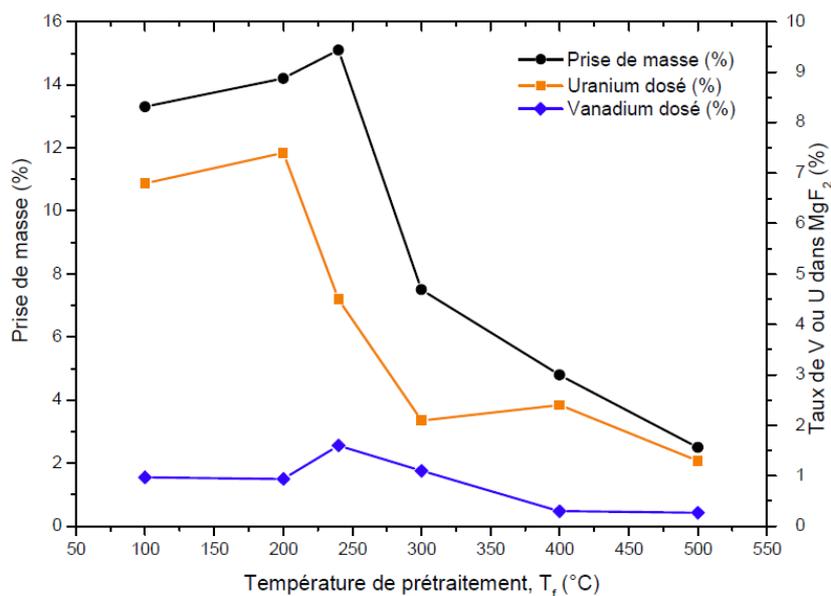
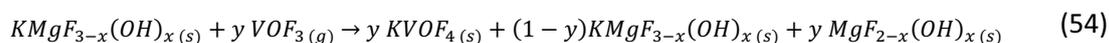


Figure 31 : Prises de masses en uranium et en vanadium sur MgF_2 en fonction du traitement des granules

Concernant la sorption de VOF_3 sur $KMgF_3$, les prises de masse en vanadium sont comprises entre 10 et 12 %, données confirmées par ICP-MS. Contrairement à MgF_2 , la température de traitement de l'adsorbant a peu d'influence sur la prise de masse. Les caractérisations sur le produit final indiquent la présence d'une nouvelle phase de formule $KVOF_4$. Cela implique une dissociation de $KMgF_3$ en MgF_2 et libérant des atomes de potassium et de fluor, alors disponibles pour une combinaison avec le polluant.

Le mécanisme identifié est un mécanisme de chimisorption dont la réaction est :



Une autre différence observée pour la sorption de VOF_3 est que les groupements OH semblent ne pas interagir avec le polluant. L'élément clé de la sorption serait le potassium qui semble attiré par le site acide de Lewis du vanadium. Enfin, une comparaison entre un temps de contact de 5 minutes et de 5 heures montre que la durée n'a pas d'influence sur le taux de sorption.

En présence d'uranium et de vanadium, $KMgF_3$ possède un comportement similaire à celui de MgF_2 . A durée constante, en fonction de la température de prétraitement sous fluor moléculaire, opéré pour ajuster le rapport OH/F et la surface spécifique, les taux de sorption en U et V évoluent de la même manière que MgF_2 comme le montre la Figure 32.

Figure 32 : Variations de masse en uranium et en vanadium par KMgF_3 en fonction du traitement

Une température de post-traitement de KMgF_3 de 300 °C sous F_2 permet d'avoir un compromis entre les piégeages du vanadium et de l'uranium. Toutefois, la prise en uranium est plus importante quelle que soit la température de traitement. Des études seront nécessaires afin de connaître la réactivité de l' UF_6 isolé avec KMgF_3 .

Le temps aura une influence sur la sorption en uranium et en vanadium. A partir du traitement à 300 °C, le temps de contact a été modifié entre 5 minutes et 65 heures pour corriger la baisse spécifique. Les résultats sont présentés dans la Figure 33.

Au bout de 2 heures, le taux de vanadium retenu est plus important que celui d'uranium. C'est la première fois que ce phénomène est constaté. L'explication vient du fait que l'uranium, acide mou au sens de Lewis, réagit préférentiellement avec KMgF_3 , base molle de Lewis. Lors du traitement à 300°C, le caractère basique de KMgF_3 augmente et va alors réagir avec l'acide le plus dur, c'est-à-dire le vanadium.

Figure 33 : Évolution du taux de sorption en uranium et vanadium par KMgF_3 en fonction du temps de contact

D'après les premiers essais, deux sites préférentiels sont identifiés lors de la sorption de VOF_3 : les groupements OH pour MgF_2 et le potassium pour KMgF_3 . Dans les deux cas, un mécanisme de physisorption et de chimisorption ont été identifiés. En présence d'uranium, le taux de piégeage en V est plus faible que celui en U, sauf si un prétraitement sous fluor a été effectué. Cependant, l'ensemble des essais ont été réalisés en présence d' UF_6 gazeux et après saturation par l'uranium avant l'introduction du polluant VOF_3 . Le temps de contact entre le polluant et l'adsorbant a été augmenté afin de connaître la réactivité

Afin de mieux comprendre la réactivité des adsorbants MgF_2 et KMgF_3 dans le futur procédé de traitement de l' UF_6 , les essais ont été réalisés en présence simultanée des deux composés. Le projet Comurhex II prévoit la purification entre les cristallisoirs et les cylindres de stockage. Cela implique que les mises en contact auront lieu en milieu liquide. La réactivité des composants, de même que les cinétiques, peuvent être modifiée. Dans le cas où les mécanismes de chimisorption sont confirmés, l'étude du recyclage des adsorbants permettra le renouvellement des sites actifs pour la sorption. Enfin, la réactivité et la résistance chimique et/ou mécaniques des adsorbants MgF_2 et KMgF_3 en milieu UF_6 liquide n'est pas connue. Les essais d'immersion peuvent influencer sur le choix de l'adsorbant retenu sous forme de granules. La tenue sera donc évaluée.

1.4. Conclusions et objectifs de la thèse

Face à la demande croissante en énergie électrique, la production d'électricité d'origine électronucléaire reste une alternative intéressante par rapport à l'utilisation d'énergies fossiles (pétrole ou gaz par exemple). En effet, pour une centrale produisant 1000 MW électrique, les besoins en ressources seraient les suivants [BOB-2012] :

- 27 tonnes d'uranium enrichi par an
- 170 tonnes de pétrole par heure
- 260 tonnes de charbon par heure
- Un débit de $1200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'eau pour une chute de 100 mètres
- Une surface de 30 km^2 de panneaux solaires

L'énergie nucléaire met en jeu la réaction de fission nucléaire des noyaux d'uranium 235 afin de produire l'électricité. Étant donné que l'uranium est issu des minerais principalement, des opérations physico-chimiques sont nécessaires afin de transformer la roche en combustible nucléaire. L'ensemble de ces opérations constitue l'amont du cycle du combustible nucléaire.

De plus, la teneur en uranium 235 est faible dans l'uranium naturel. L'opération d'enrichissement isotopique permet d'augmenter la quantité de matière fissile pour son utilisation en centrale nucléaire. Le composé utilisé est l'hexafluorure d'uranium de formule UF_6 . De par ses propriétés avantageuses pour une utilisation en milieu industriel :

- Il se sublime à basse température ($56 \text{ }^\circ\text{C}$) sans passer par l'état liquide à la pression atmosphérique. Il suffit d'utiliser une faible quantité d'énergie pour rendre ce produit gazeux
- Le fluor ne possède qu'un seul isotope. L'enrichissement se réalise à partir de la différence de masse des deux noyaux d'uranium (235 et 238)

Les polluants peuvent provenir de trois sources différentes :

- La nature des minerais utilisés
- La pureté des produits chimiques lors des opérations de l'amont du cycle
- La quantité de produits de fission restant dans l'uranium issu du retraitement du combustible utilisé

La présence de ces polluants peut réduire la performance des usines de conversion en raison du bouchage et de la corrosion des installations. Une norme internationale publiée par l'ASTM a été mise en place afin de définir un combustible de pureté nucléaire. Cette dernière quantifie la concentration maximale en polluant admise dans l' UF_6 avant son enrichissement isotopique.

Au sein des usines « Comurhex I » d'Areva NC, les procédés actuels utilisent une quantité de produits nitrés importante avec un impact négatif sur l'environnement. A court terme, les usines « Comurhex II » permettront de réduire la quantité de produits utilisés tout en conservant la qualité nucléaire. L'ensemble de ces opérations à voie courte se réaliseront une fois l' UF_6 produit dans les usines de conversion. Deux méthodes sont à l'étude pour la voie courte et feront l'objet d'études dans ce manuscrit :

- La conversion par échange fluor/oxygène,

La technique par conversion met en jeu des composés chimiques capable de transformer les polluants volatils en solides retenus dans les composés filtrants. Lors des précédentes études, deux composés uranifères ont été retenus car ils étaient disponibles en grande quantités et réagissent préférentiellement avec les polluants par rapport à l' UF_6 . Dans tous les cas, un mécanisme de transfert entre l'oxygène et le fluor était observé sans modification du degré d'oxydation des métaux. Dans le chapitre 4, les travaux sur la conversion se poursuivent avec des oxydes de métaux de transition. Il s'agit des premières expériences réalisées avec ces composés.

- Le piégeage des impuretés par filtres chimiques.

La méthode par sorption utilise un filtre chimique capable de retenir les polluants grâce à une réaction chimique. Les résultats obtenus au cours des dernières études ont permis de retenir deux matrices fluorées de haute surface spécifique : MgF_2 et $KMgF_3$. L'un des points à aborder concerne le recyclage des filtres.

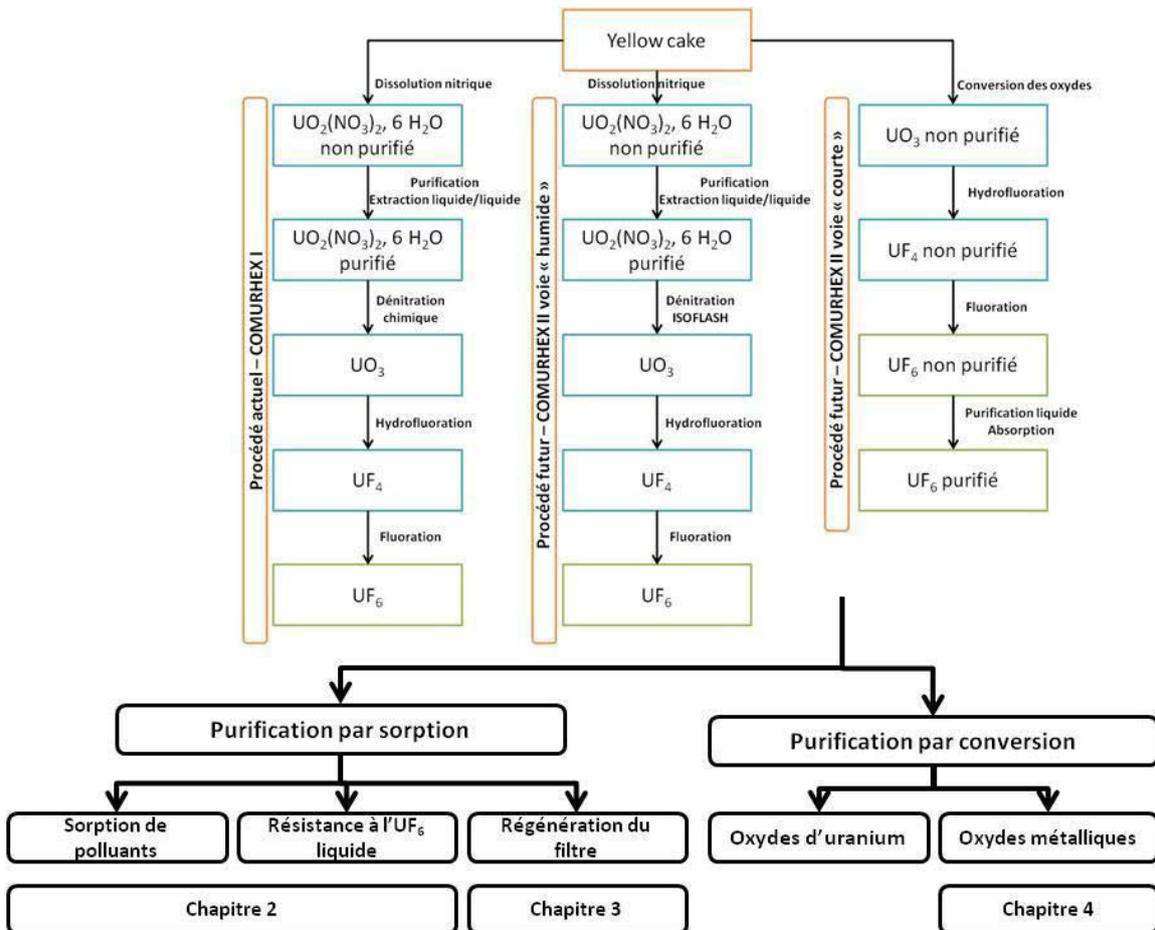
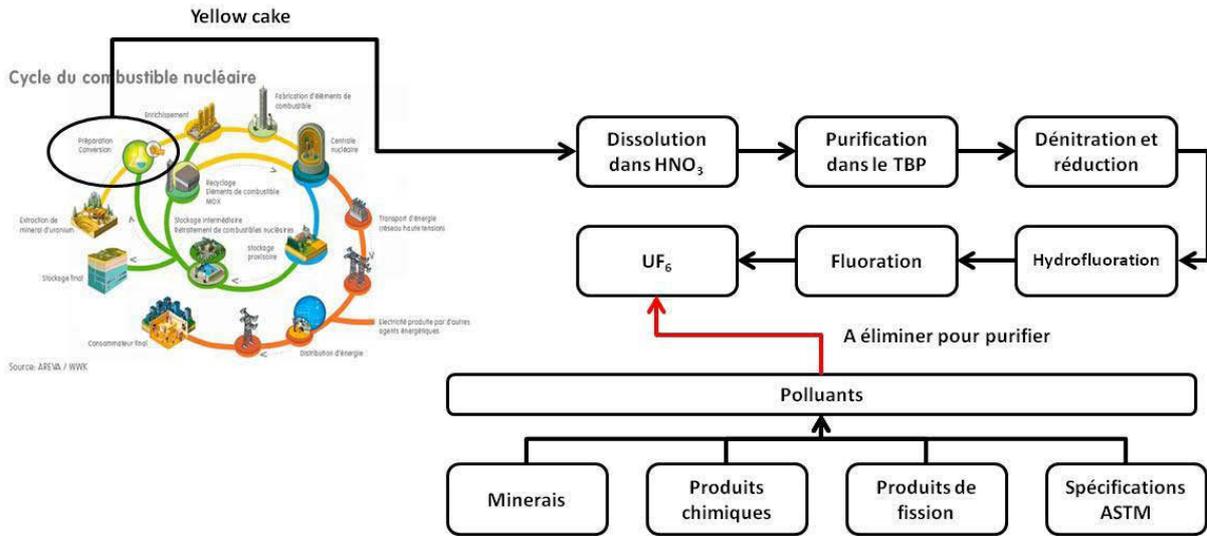
La proximité de l'ouverture de « Comurhex II » implique que les travaux se positionnent, encore davantage que les précédentes thèses, dans une perspective de transposition industrielle. Il s'agissait de trancher entre les filtres chimiques de haute surface spécifique faits de MgF_2 et de $KMgF_3$. Ce dernier présentait un avantage en termes de capacité et de sorption des impuretés de par la présence de potassium.

L'exposition prolongée à l' UF_6 liquide de granules ou de pastilles de ces deux fluorures tranchera sur ce questionnement en analysant les résistances mécaniques et chimiques. Une fois la sélection faite, il s'agira de mieux comprendre les mécanismes de sorption, chimisorption ou physisorption pure, voire la combinaison des deux phénomènes. Il s'agit du volet fondamental des travaux mais néanmoins lié à l'application.

En effet, il orientera l'optimisation du filtre chimique retenu ainsi que sa régénération. Cette technique, jamais étudiée ou très peu envisagée, apparait comme un point clé du procédé. Une régénération permet de limiter la quantité de filtre à utiliser si les capacités d'adsorption sont dans le même ordre de grandeur. Cette question fait l'objet du chapitre 3 en essayant de mettre au point une méthode de recyclage. La deuxième question est le mécanisme réactionnel des composés.

Quels sont les mécanismes mis en jeu afin de piéger les composés polluants et ces solides sont-ils stables en présence d' UF_6 liquide ? Le chapitre 2 donne les éléments de réponse à ces problématiques.

1.5. Fiche récapitulative du Chapitre 1



1.6. Références utilisées dans ce chapitre

- AGR-1948 P. Agron, A. Grenall, R. Kunin, S. Weller, *The intermediate uranium fluorine compounds (α - UF_5 , β - UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17})*. U. S. Atomic Energy Commission. **1948**
- AKI-2000 V. S. Akishin, L. G. Bakhmatova, V. V. Lazarchuk, E. N. Malyj, E. P. Marinenko, A. A. Matveev, A. I. Rudnikov, V. A. Khokhlov, A. M. Korablev, *A method for reprocessing a mixture of uranium hexafluoride with hydrogen fluoride*. Brevet RU 2159742, **2000**
- AST-2015 ASTM International, *Standard Specification for uranium hexafluoride for enrichment*. Norme ASTM C787-15, ASTM, **2015**
- ART-2010 A. A. Artyukhov, Y. M. Kravets, M. B. Seregin, D. Y. Chuvilin, A. V. Shatrov, N. G. Shchepetov, *Transfer by metallic service lines and sorption extraction of MoF_6 from the gas flow*. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 83 (2), 235 – 242, **2010**
- AUB-1983 J. Aubert, L. Berthuel, M. Carles, *Process for the purification of uranium hexafluoride containing traces of plutonium fluoride and/or neptunium fluoride*. Brevet EP 0087358 A1, Commissariat à l'énergie atomique, **1983**
- BAC-1961 H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, *The Crystal structure of vanadium pentoxide*. Zeitschrift für Kristallographie, 115, 110-131, **1961**
- BAU-1976 W. H. Baur, *Rutile-Type compounds. V. Refinement of MnO_2 and MgF_2* . Acta Crystallographica Section B, 32 (7), 2200 – 2204, **1976**
- BEC-1896 Henri Becquerel, *Sur les radiations émises par phosphorescence*, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **1896**
- BEI-1984 J. V. Beitz, *Removal of impurities from UF_6 gas*. Brevet US 4555318, United States Department of Energy, **1984**
- BEM-2002 C. Bemporad, G. Gratta, P. Vogel, *Reactor-based neutrino oscillation experiments*. Review of Modern Physics, 74 (2), 297, **2002**
- BEN-2014 R. Benzouaa, *Purification de l'hexafluorure d'uranium*. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, **2014**
- BER-1983 P. Bergez, A. Deguelte, L. Seigneurin, *Process for the preparation of porous products based on cobalt fluoride or lead fluoride*. Brevet EP 0088006 A1, Commissariat à l'énergie atomique, **1983**
- BER-2016 J. Bertin, G. Capus, B. Morel, *Raffinage et conversion des concentrés d'uranium – Procédés de raffinage et de conversion*. Techniques de l'ingénieur, Référence BN3590 v1. Disponible en ligne sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/raffinage-et-conversion-des-concentres-d-uranium-bn3590/>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- BOB-2012 J. L. Bobin, E. Huffer, H. Niefenecker, *L'Énergie de demain*. EDP Sciences, **2012**
- BOC-2012 A. Bock, *Étude de la réactivité de l'hexafluorure d'uranium : application à la formation de composés dérivés de fluorures d'uranium et à la réaction avec les métaux et leurs alliages*. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, **2012**
- BOR-2006 G. O. Borisovich, M. P. Ivanovich, S. M. Ivanovich, T. J. Borisovich, *Method for separating fluorine from gas mixtures*. Brevet RU 2328335, **2006**.

- BOU-1978 R. Bougon, J. Fawcett, J. H. Holloway, D. R. Russell, *Sur l'existence de nouveaux composés d'addition de l'oxytétrafluore d'uranium. Préparation des composés $UOF_4 \cdot n SbF_5$ ($n=1, 2$ ou 3) et structure cristalline de $UOF_4 \cdot 2 SbF_5$* . Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série C, Tome 287, 423 – 425, **1978**
- BRU-1938 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of American Chemical Society, 60 (2), 309 – 319, **1938**
- CAN-1967 J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, *Reactivity of transition metal fluorides. IV. Oxidation – reduction reactions of vanadium pentafluoride*. Inorganic Chemistry, 6 (3), 541 – 544, **1967**
- CHA-1984 M. K. Chandhuri, S. K. Grosh, J. Subramanian, *Hydrazinium, alkali-metal, and ammonium trifluorooxovanadates (IV). Synthesis and spectroscopic studies of a new oxofluorovanadate (IV) complex, VOF_3^-* . Inorganic Chemistry, 23 (26), 4439 – 4442, **1984**
- CLA-2010 R. P. Clarenc, *Synthèse et caractérisation de composés pour le piégeage de fluorures gazeux*. Université Sciences et Technologies – Bordeaux I, **2010**
- CRA-2010 R. Craciun, D. Picone, R.T. Long, S. Li, D.A. Dixon, K.A. Peterson, K.O. Christe, *Third row transition metal hexafluorides, extraordinary oxidizers, and Lewis acids: Electron affinities, fluoride affinities, and heats of formation of WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , PtF_6 , and AuF_6* . Inorganic Chemistry, 49 (3), 1056 – 1070, **2010**
- CRA-2010/2 R. Craciun, R.T. Long, D.A. Dixon, K.O. Christe. *Electron affinities, Fluoride affinities, and heats of formation of the second-row transition metal hexafluorides: MF_6 ($M = Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$)*. Journal of Physical Chemistry A, 114 (28), 7571 – 7582, **2010**
- CON-2016 *Connaissance des énergies, Réacteur nucléaire : principe de fonctionnement et schémas, filières, chiffres-clés*. Disponible en ligne à <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/principes-de-fonctionnement-d-un-reacteur-nucleaire>. Dernière consultation en ligne le 15/06/2016
- DAV-2008 M. F. Davis, M. Jura, A. Leung, W. Levason, B. Lettefield, G. Reid, M. Webster, *Synthesis, chemistry and structure of dioxovanadium (V) halides VO_2F and VO_2Cl* . Dalton Transactions, 44, 6265 – 6273, **2008**
- DEA-1999 J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry, 50th edition*. McGraw-Hill, **1999**
- DEM-1984 A. Demsar, P. Bukovec, *Synthesis and the molecular crystal structure of aquadifluorooxo (1,10-Phenanthroline) vanadium (IV), $[VOF_2(H_2O)(1,10-Phenanthroline)]$* . Journal of Fluorine Chemistry, 24 (3), 369 – 375, **1984**
- ENE-2016 *Énergie nucléaire, Le cycle du combustible*. Disponible en ligne à <https://www.kernenergie.ch/fr/cycle-combustible.html>. Dernière consultation en ligne le 15/06/2016
- EZH-2011 V. K. Ezhov, *Permeability of fluorine and some other fluorine-containing gases through non-porous fluorine-stable copolymers*. Atomic Energy, 110 (3), 207 – 211, **2011**
- GAL-1975 N. P. Galkin, V. A. Zaitsev, M. B. Seregin, *Trapping and reprocessing of fluorine-containing gases*. Moscow: Atomizdat, **1975**
- GOL-1962 W. R. Gollhofer, *Process for separation and recovery of volatile fluoride impurities from uranium hexafluoride containing the same*. Brevet US 3165376, **1962**

- GRE-2016 D. Greneche, *Cycle du combustible nucléaire : généralités et amont du cycle*. Techniques de l'Ingénieur, Référence BN3560 v2. Disponible en ligne sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/cycle-du-combustible-nucleaire-de-la-mine-a-la-fabrication-du-combustible-42201210/cycle-du-combustible-nucleaire-generalites-et-amont-du-cycle-bn3560/>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- HAG-1985 P. Hagenmuller, *Inorganic solid fluorides: Chemistry and physics*. Academic Press Inc., **1985**
- HUA-2002 R. Hua, Z. Jia, D. Xie, C. Shi. *Solvothermal synthesis of the complex fluorides $KMgF_3$ and $KZnF_3$ with the perovskite structures*. Materials Research Bulletin, 37 (6), 1189 – 1195, **2002**
- HUA-2005 B. Huang, J. M. Hong, X. T. Chen, Z. Yu, X. Z. You. *Mild solvothermal synthesis of $KZnF_3$ and $KCdF_3$ nanocrystals*. Materials Letters, 59 (4), 430 – 433, **2005**
- JEA-1998 A. P. Jeapes, M. Fields, G. S. McGrady, *Uranium hexafluoride purification*, Brevet US 5723837, British Nuclear Fuels PLC, **1998**
- JOH-1960 C. E. Johnson, J. Fischer, M. J. Steindler, *Reactions of sulfur tetrafluoride with oxides, oxyfluorides, and fluorides of uranium and plutonium*. Journal of the American Chemistry Society, 83 (7), 1620 – 1622, **1960**
- KAN-2009 Y. Kani, A. Sasakira, K. Hoshino, F. Kawamura, *New reprocessing system for spent nuclear fuel using fluoride volatility method*. Journal of Fluorine Chemistry, 130, 74 – 82, **2009**
- KAT-1964 S. Katz, *Use of high-surface area sodium fluoride to prepare $MF_6 \cdot 2 NaF$ complexes with uranium, tungsten and molybdenum hexafluorides*. Inorganic Chemistry, 3, 1598 – 1600, **1964**
- KHA-2000 A. Khan, A. R. Farooqui, M. A. Atta, *Pre concentration of impurities in uranium hexafluoride and their characterization in mass spectroscopy*. Journal of Chemical Society of Pakistan, 22 (1), 9 – 13, **2000**
- KEM-2007 E. Kemnitz, S. Wuttke, G. Scholz, S. Rüdiger, *Variation of sol-gel parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride*. Journal of Material Chemistry, 17 (47), 4980 – 4988, **2007**
- KLA-1790 Martin Henrich Klaproth, *Ueber den Uranit, ein neues Halbmetall*. Hannoverisches Magazin, worin kleine Abhandlungen. Académie Prussienne des Sciences, 28, **1790**
- KOM-2008 M. Komura, N. Sato, A. Kirishima, O. Tochiyama, *Thermogravimetric studies of uranium oxides with fluorine*. Journal of Alloys and Compounds, 451, 673 – 675, **2008**
- LEE-2003 J. Lee, H. Shin, J. Lee, H. Chung, Q. Zhang, F. Saito, *Mechanochemical Syntheses of Perovskite $KM^II F_3$ with Cubic Structure ($M^II = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, \text{ and } Zn$)*. Material Transactions, 44 (7), 1457 – 1460, **2003**
- LEV-1983 J. H. Levy, J. C. Taylor, A. B. Waugh, *Neutron powder structural studies of UF_6 , MoF_6 and WF_6 at 77 K*. Journal of Fluorine Chemistry, 23, 29-36, **1983**
- LON-1970 J. M. Longo, P. Kierkegaard, C. J. Ballhausen, U. Ragnarsson, S. E. Rasmussen, E. Sunde, N. A. Sørensen, *A Refinement of the Structure of VO_2* . Acta Chemica Scandinavica, 24, 420-426, **1970**

- MAN-2008 V. Manivannan, P. Parhi, J.W. Kramer. *Metathesis synthesis and characterization of complex metal fluoride, KMF_3 ($M = Mg, Zn, Mn, Ni, Cu$ and Co) using mechanochemical activation*. Bulletin of Materials Science, 31 (7), 987 – 993, **2008**
- MCN-2009 B. McNamara, R. Scheele, A. Kozielsky, M. Edwards, *Thermal reactions of uranium metal, UO_2 , U_3O_8 , UF_4 , and UO_2F_2 with NF_3 to produce UF_6* . Journal of Nuclear Materials, 394, 166 – 173, **2009**
- MCW-1974 D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, X-ray diffraction study of metallic VO_2 . *Physical Review B*, 10 (2), 490-495, **1974**
- MEA-1958 W. H. Mears, R. V. Townhend, R. D. Broadlay, A. D. Turissini, R. F. Stahl, *Removal of some impurities from uranium hexafluoride*. Industrial and Engineering Chemistry, 50 (12), 1771 – 1773, **1958**
- MOI-1900 H. Moissan, *Le Fluor et ses composés*, G. Steinheil, **1900**
- MOL-2009 M.J. Molski, K. Seppelt, *The Transition metal hexafluorides*. Dalton Transactions, 18(18), 3379 – 3383, **2009**
- MOR-2012 B. Morel, D. Amaragui, M. Arab, R. Thomas, M. Rivenet, F. Abraham, *Procédé de purification d' UO_3 et/ou d' U_3O_8 en UO_4 hydraté*. Brevet WO 2012/084740, Comurhex, **2012**
- MOR-2015 B. Morel, L. Leite, L. Moch, A. Demourgues, R. Clarenc, A. Tressaud, E. Durand, *Utilisation d'un composé $KMgF_3$ pour piéger des métaux présents sous forme de fluorures et/ou d'oxyfluorures dans une phase gazeuse ou liquide*. Brevet WO 2012/168420, Areva NC, **2015**
- MUR-1984 L. A. Muradayan, V. E. Zadovnik, I. P. Makarova, K. S. Alexandrov, V. I. Simonov, *Thermal vibration of atoms in the structure $KMgF_3$ at 293 and 123 K*. Kristallografiya, 29, 236 – 238, **1984**
- NIC-2016 F. Nicolas, *Fluor*. Techniques de l'ingénieur, Référence J6325 v1. Disponible en ligne sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/fluor-j6325/>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- NIK-1975 N. S. Nikolaev, A. T. Sadikova, *Solubility of fluorides of certain elements in liquid uranium hexafluoride*. Soviet Atomic Energy, 39 (5), 982 – 987, **1975**
- NOB-2010 N. Sato, M. Matsuda, T. Mitsugashira, A. Kirishima, *Adsorption behaviour of PuF_6 on UO_2F_2 by the use of ^{236}Pu* . IOP Conference Series: Material science and engineering, 9 (1), 012077, **2010**
- ODO-1962 T. A. O'Donnell and D.F. Stewart. *Chemical reactions of molybdenum hexafluoride*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 24 (3), 309 – 314, 1962
- ODO-1966 T. A. O'Donnell, D.F. Stewart. *Reactivity of Transition metal fluorides. I. higher fluorides of chromium, molybdenum, and tungsten*. Inorganic Chemistry, 5 (8), 1434 – 1437, **1966**
- OPP-1959 A. L. Oppergard, W. C. Smith, E. L. Muetterties, V. A. Engelhardt, *The chemistry of sulphur tetrafluoride. IV. Fluorination of inorganic oxides and sulphides*. Journal of the American Chemistry Society, 82 (15), 3935 – 3938, **1959**
- PAI-1975 R. T. Paine, R. R. Ryan, L. B. Asprey, *Synthesis, Characterization and structure of uranium oxytetrafluoride*. Inorganic Chemistry, 14 (5), 1113 – 1117, **1975**

- PAR-2008 P. Parhi, J. Kramer, V. Manivannan. Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides, KMF_3 ($M = Zn, Mn, Co, \text{ and } Fe$). *Journal of Materials Science*, 43 (16), 5540 – 5545, 2008
- PEP-2013 C. Pépin, *Nanofluorures pour la réduction des déchets dans le cycle du combustible nucléaire*. Université Sciences et Technologies – Bordeaux I, **2013**
- PLU-1996 P. Plurien, J. H. Coates, *La diffusion gazeuse en France de Pierrelatte à Eurodif – Cycle du combustible, recherches et réalisations*. *Revue générale nucléaire*, 2, 11 – 16, **1996**
- PRU-2007 V. N. Prusakov, Y. A. Teterin, N. M. Trotsenko, K. I. Maslakov, A. Y. Teterin, K. E. Ivanov, F. S. Bochagin, D. V. Utrobin, An X-Ray photoelectron spectroscopy study of the products of the interaction of gaseous IrF_6 with fine UO_2F_2 . *Nuclear technology and Radiation Protection*, 1, 3 – 10, 2007
- RIE-1973 H. Rieskamp, R. Mattes, *Darstellung, Schwingungsspektren und Struktur von oxotetrafluorovanadaten M^IVOF_4 ($M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, (CH_3)_4N$)*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 401 (2), 158 – 164, **1973**
- RUF-1909 O. Ruff, A. Heinzelmann, *Über einige neue Fluoride*, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 42, 492 – 497, **1909**
- RUF-1911 O. Ruff, A. Heinzelmann, *über das Uranhexafluorid*, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 72, 63 – 84, **1911**
- SAD-1998 M. Sadiq, *Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment*. *Marine Chemistry*, 23, 87-96, **1988**
- SCH-2012 H. Schreiber, J. Wang, S. J. Wilkinson, *Durable $MgO - MgF_2$ composite film for infrared anti-reflection coatings*. Brevet WO 2012166484, Corning Incorporated, **2012**
- SER-2011 M. B. Seregin, A. A. Mikhalichenko, O. V. Vishnyakova, A. Y. Kuznetsov, *Sorption of NpF_5 from UF_6 -containing gases on granulated sodium and magnesium fluorides*. *Radiochemistry*, 53 (4), 389 – 392, **2011**
- SER-2011/2 M. B. Seregin, A. A. Mikhalichenko, A. Y. Kuznetsov, G. S. Sokovin, A. M. Chekmarev, *Sorption of gaseous RuF_5 on granulated fluorinated sorbents*. *Radiochemistry*, 53 (3), 288 – 291, **2011**
- UGE-2012 N. S. Ugemuge, S. M. Dhopte, P. L. Muthal, S. V. Moharil, *Solid-state metathesis of $KMgF_3$: Eu^{2+} phosphor*. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 21 (3), 162 – 166, **2012**
- ULH-2009 J. Ulhir, M. Marecek, Fluoride volatility method for reprocessing of LWR and FR fuels. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (1), 89 – 93, 2009
- VAN-2006 *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, **2006**
- WAT-2009 D. Watanabe, A. Sasakira, K. Hoshino, F. Kawamura, *Absorption of molybdenum hexafluoride on magnesium difluoride for uranium purification in FLUOREX reprocessing*. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48 (12), 1413 – 1419, **2011**
- WEA-1972 R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics - 53rd Ed.* The Chemical Rubber Co. **1972**
- WEB-2016 *Web of Science*, Thomson Reuters. Disponible en ligne à <https://apps.webofknowledge.com>. Dernière consultation en ligne le 21/06/2016
- WEI-1948 B. Weinstock, R. H. Crist, *The vapor pressure of uranium hexafluoride*. *Journal of Chemistry Physics*. 16, 436 – 441, **1948**

- WNA-2016 World Nuclear Association, *Nuclear Shares of electricity generation*. Disponible en ligne à <http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/nuclear-generation-by-country.aspx>. Dernière consultation le 11/05/2017
- WOJ-2003 M. Wojciechchova, M. Zielinski, M. Pietrowski, *MgF₂ as a non-conventional catalyst support*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 120 (1), 1 – 11, **2003**
- WUT-2008 S. Wuttke, S. M. Coman, G. Scholz, H. Kirmse, A. Vimont, M. Daturi, S. L. M. Schoeder, E. Kemnitz, *Novel Sol-gel synthesis of acidic MgF_{2-x}(OH)_x materials*. *Chemistry, a European Journal*, 14 (36), 11488 – 11499, **2008**
- ZID-2000 M. D. Zidan, A. W. Allaf, *The gas-phase on-line of vanadium oxytrihalides, VOX₃ and their identification by infrared spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*, 56 (14), 2693 – 2698, **2000**

CHAPITRE 2

Sorption et réactivité de VOF_3 et de l' UF_6 liquide sur MgF_2 et KMgF_3

2. Sorption et réactivité de VOF_3 et de l' UF_6 liquide sur MgF_2 et KMgF_3

Tout au long du manuscrit, afin de faciliter la lecture, les expressions suivantes seront utilisées :

- Les composés MgF_2 ou KMgF_3 n'ayant pas reçu de traitement de fluoration seront appelés « MgF_2 brut » et « KMgF_3 brut »
- Si un traitement a été réalisé, les notations utilisées seront « MgF_2 traité » et « KMgF_3 traité »

2.1. Traitement initial des agents filtrants

2.1.1. Les composés non traités

2.1.1.1. Le fluorure de magnésium MgF_2

Au cours de cette étude, les granules de MgF_2 utilisés sont un produit commercial fourni par la société Nippon Puretech (Japon). Il s'agit de granules blancs cylindriques de petite taille (5 mm de long pour 2 mm de diamètre). Afin de connaître ses propriétés physico-chimiques, plusieurs caractérisations ont été réalisées. Par commodité d'écriture, les abréviations des techniques seront utilisées tout au long du manuscrit. Les caractérisations mises en jeu sont :

- La Diffraction des Rayons X (DRX)
- La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)
- La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton (^1H), du fluor (^{19}F) et du vanadium (^{51}V)
- La spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)
- La spectroscopie Raman
- La mesure de la Surface Spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (SSA_{BET})

La présentation de l'ensemble de ces techniques opératoires est donnée dans l'Annexe 1.

Le diffractogramme X du composé MgF_2 brut est présenté dans la Figure 34.

Figure 34 : Diffractogramme X du composé MgF_2 brut

Ce diffractogramme ne présente qu'une seule phase en excluant la réflexion d'aluminium utilisée pour le support DRX (dont la méthode est présentée dans l'Annexe 1). Les raies de cette dernière sont identifiées à MgF_2 .

Figure 35 : Spectre RPE du composé MgF_2 brut

Le spectre RPE de MgF_2 brut, montré dans la Figure 35, ne renvoie que le signal correspondant au tube de quartz utilisé pour conditionner l'échantillon. Ce résultat n'est pas surprenant compte-tenu du diamagnétisme du magnésium (+II). Ainsi, MgF_2 ne possède pas de signal caractéristique et aucun défaut paramagnétique (dans les limites de mesures de l'appareillage).

Figure 36 : Spectre FTIR de MgF_2 brut

L'attribution des bandes de vibration de la Figure 36 est donnée dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Assignment des bandes FTIR du spectre de MgF_2 brut

Nombre d'onde expérimental (cm^{-1})	Nombre d'onde rapporté (cm^{-1})	Assignment	Référence
3445	3400	$\nu_{\text{O-H}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	DHA-2011
2923	3000	$\nu_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
2846	2850	$\nu_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
2341	2349	$\nu_{\text{C=O}}$ de CO_2	AUC-2016
1652	1600	$\nu_{\text{O-H}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	DHA-2011
1467	1470	$\delta_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
1384	1380	$\delta_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
1021	1050	$\delta_{\text{C-O}}$ de l'éthanol	WEB-2017
453	435	$\nu_{\text{Mg-F}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	PER-1964

La présence d'éthanol dans le spectre infrarouge est due à l'utilisation de ce produit en tant qu'agent de nettoyage pour la préparation des pastilles. Les pastilles ont été formées pendant le séchage et l'éthanol s'est mélangé. L'intensité des pics indique que le produit est présent en quantité faible.

L'analyse infrarouge permet de mettre en évidence la présence de groupements hydroxyles dans MgF_2 . Ceux-ci, conjugués à la voie de synthèse sol-gel expliqué dans le chapitre 1, permettent d'affirmer que le composé est de haute surface spécifique. En effet, les précédents résultats montrent une relation entre la quantité de groupements OH et la surface spécifique [PEP-2013].

Les propriétés de porosité sont déterminées à l'aide de l'adsorption d'azote à 77 K. Afin de mesurer la distribution de la taille moyenne des pores, la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) été employée car cette technique est adaptée pour les matériaux mésoporeux. C'est-à-dire que la taille moyenne des pores est comprise entre 20 et 100 Å. L'isotherme du filtre MgF_2 brut ainsi que la distribution moyenne des pores est donnée dans la Figure 37.

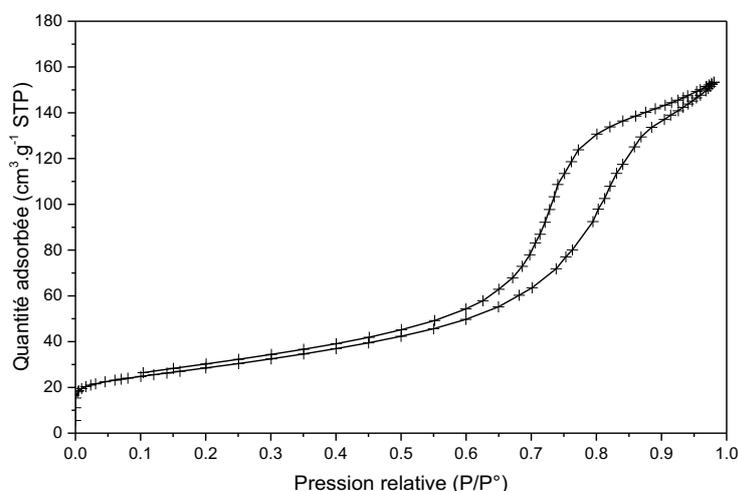


Figure 37 : Isothermes d'adsorption/désorption à 77 K de l'adsorbant MgF_2 brut et distribution de la taille moyenne de pores (en encart)

La surface spécifique mesurée sur les granules de MgF_2 brut est de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il s'agit d'une valeur de surface spécifique importante pour un composé fluoré. L'isotherme de sorption/désorption présente une hystérésis de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. L'analyse montre une taille moyenne des pores de 83 \AA , ce qui correspond bien au domaine de la mésoporosité. Enfin, MgF_2 possède un domaine de microporosité qui contribue au volume poreux car à basse pression ($P/P^\circ \leq 0,2$), la quantité d'azote adsorbée n'est pas nulle.

Les spectres RMN du fluor et du proton de MgF_2 brut sont donnés dans la Figure 37. Pour moyenner les couplages homonucléaires $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ ou $^1\text{H} - ^1\text{H}$ et hétéronucléaires $^{19}\text{F} - ^1\text{H}$, les mesures ont été réalisées en rotation à l'angle magique (ou MAS pour **M**agic **A**ngle **S**pinning) avec une vitesse de rotation de 30 kHz.

Figure 38 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) du composé MgF_2 brut

Le spectre RMN du fluor présente une bande isotrope principale. Le déplacement chimique mesuré à -196 ppm par rapport à la référence CFCl_3 correspond aux valeurs disponibles dans la littérature [PRE-2005]. Cette bande est attribuée aux atomes de fluor liés au magnésium de MgF_2 .

D'un point de vue structural, les 2 atomes de fluor sont cristallographiquement équivalents et possèdent des environnements identiques. Il a été montré dans le chapitre 1 que l'environnement cristallin de MgF_2 est un octaèdre centré sur le magnésium.

Dans la région entre -160 et -180 ppm, le spectre possède un épaulement sur la bande MgF_2 . Ce déplacement, par rapport à un fluor n'interagissant qu'avec le magnésium et les fluors proches voisins, correspond aux interactions existantes entre le fluor et les groupements hydroxydes présents. Les interactions RMN du fluor sont explicitées dans la Figure 39. En d'autres termes, le remplacement d'un atome de fluor par un groupement hydroxyle induit un blindage supérieur sur le magnésium. La densité électronique sur le magnésium étant modifiée, elle génère également un blindage différent sur les fluors voisins.

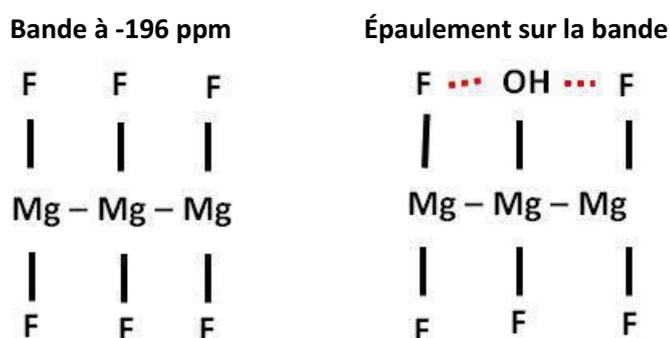


Figure 39 : Interprétation des bandes de vibration associées au spectre RMN du fluor de MgF_2

Le spectre RMN du fluor donne une information quantitative sur les groupements hydroxydes. En effet, plus l'épaulement est important et plus la quantité de groupements OH est grande. Par déconvolution de la bande principale de MgF_2 , le taux de groupements OH présent est quantifiable. Le résultat de la déconvolution, réalisée sous Origin, est donné dans la Figure 40. Dans l'ensemble du manuscrit, des contributions lorentziennes ont été employées afin de déterminer les pics.

Figure 40 : Déconvolution de la bande RMN du fluor de MgF_2 afin de quantifier les groupements OH présents

L'aire de la bande liée aux groupements OH occupe 20 % de la surface globale du pic. La formule brute du composé MgF₂ brut est MgF_{1,6}(OH)_{0,4}. Cette valeur servira de référence pour le reste de l'étude.

Le spectre RMN du proton ne possède qu'une seule bande principale vers + 5 ppm, due aux groupements hydroxyles présents dans MgF₂. La grande intensité de la bande confirme la présence de nombreux groupements OH par comparaison avec les bandes du rotor. Les paramètres d'acquisition pour un rapport signal/bruit correct confirment cette analyse quantifiable (Le gain de 14 étant faible, 32 scans ont suffi).

Cette analyse multi-technique met en évidence les caractéristiques du produit brut à savoir une haute surface spécifique (100 m².g⁻¹) et la présence quantifiable de groupements hydroxyles. Il s'agit d'un point de référence pour la suite de l'étude. La même démarche de définition du composé brut est appliquée pour le composé KMgF₃.

2.1.1.2. Le fluorure de magnésium et de potassium KMgF₃

KMgF₃ a été synthétisé au laboratoire de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux par voie solvothermale. Les réactifs KF et MgF₂ à haute surface spécifique sont introduits en mélange stœchiométrique dans une bombe hydrothermale et la synthèse est réalisée par voie micro-ondes [PEP-2013]. La Figure 41 présente le diffractogramme X de l'adsorbant brut.

Figure 41 : Diffractogramme X du composé KMgF₃ brut

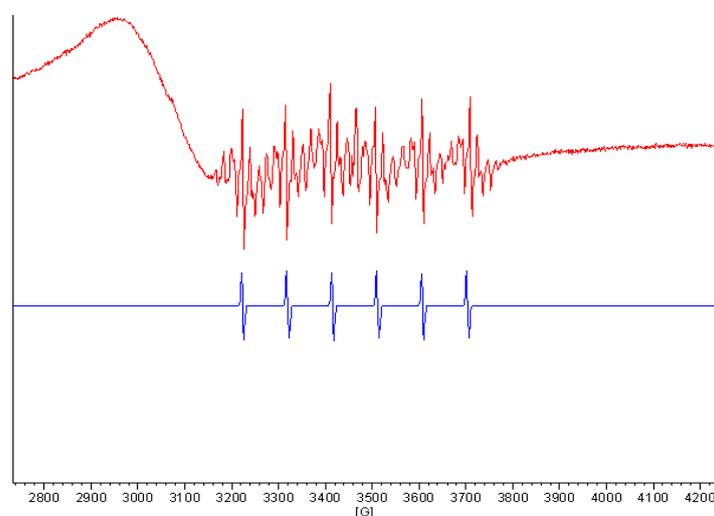
A l'exception du plot d'aluminium, un seul composé a été identifié, le produit KMgF₃. Aucun pic des précurseurs KF et/ou MgF₂ n'est visible. Cela confirme le bon rendement de la synthèse par micro-ondes.

Contrairement à MgF₂ où l'analyse RPE n'a pas permis de mettre en évidence une bande caractéristique, le spectre de KMgF₃ (Cf. Figure 42) présente une Structure SuperHyperFine (SSHf). L'analyse du spectre montre la présence de 6 bandes principales entourées chacune par un heptuplet moins intense. Les 6 bandes principales montrent la présence d'un composé possédant un spin

nucléaire de $5/2$ émettant $2I+1$ contributions. Chaque bande est entourée d'un heptuplet correspondant à $2NI+1$ contributions. Dans le cas où $N = 1$, l'atome central est en interaction avec 6 noyaux de spin nucléaire $1/2$, ce qui est le cas de l'hydrogène ou du fluor par exemple.

Figure 42 : Spectre RPE du composé KMgF_3 brut

Le fluorure de magnésium utilisé pour la synthèse contient des traces (de l'ordre du ppm) de fluorure de manganèse MnF_2 . Le spin nucléaire du noyau de Mn (+II) étant de $5/2$, un autre composé a été synthétisé par micro-ondes, le fluorure de potassium et de manganèse KMnF_3 . La simulation des spectres RPE du noyau Mn^{2+} et d'un composé KMnF_3 (Cf. Figure 43) permettent de déterminer les constantes de couplage des composés.



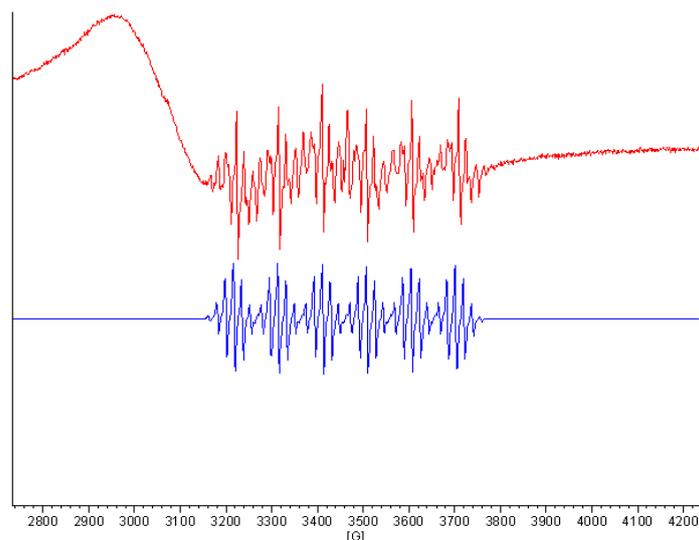


Figure 43 : Spectre RPE du composé KMgF_3 (en rouge) et simulation des spectres RPE de Mn^{2+} (page précédente) et de Mn^{2+} entouré de 6 atomes de fluor (ci-dessus)

Les constantes de couplage expérimentales et simulées sont de 96 G pour le manganèse et de 18 G pour le fluor. Ces valeurs correspondent aux données de la littérature [REM-1985] [ZAR-1966] confirmant la présence sous forme de traces (en ppm) dans le produit KMgF_3 . Voilà pourquoi il n'a pas été possible de détecter les pics de diffraction X de KMnF_3 lors de la première analyse.

Le tableau 11 indique l'assignation des bandes de vibration du spectre infrarouge enregistré dans la Figure 44.

Figure 44 : Spectre Infrarouge du composé KMgF_3 brut

Comme pour MgF_2 , le composé KMgF_3 possède des groupements hydroxyles. Ceux-ci confèrent au composé une porosité et une réactivité intéressantes pour la sorption. Concernant la mesure de la surface spécifique, les valeurs mesurées sont légèrement inférieures à celle obtenues

avec MgF_2 ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En effet, la surface spécifique mesurée est de $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le diamètre moyen des pores est de 79 \AA .

Tableau 11 : Assignment des bandes infrarouge du spectre présenté dans la Figure 43

Nombre d'onde expérimental (cm^{-1})	Nombre d'onde rapporté (cm^{-1})	Assignment	Référence
3445	3400	$\nu_{\text{O-H}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	DHA-2011
2916	3000	$\nu_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
2854	2850	$\nu_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
2341	2349	$\nu_{\text{C=O}}$ de CO_2	AUC-2016
1652	1600	$\nu_{\text{O-H}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	DHA-2011
1471	1470	$\delta_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
1428	1380	$\delta_{\text{C-H}}$ de l'éthanol	WEB-2017
1021	1050	$\delta_{\text{C-O}}$ de l'éthanol	WEB-2017
453	435	$\nu_{\text{Mg-F}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	PER-1964

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K, ainsi que la distribution de la taille des pores sont données dans la Figure 45.

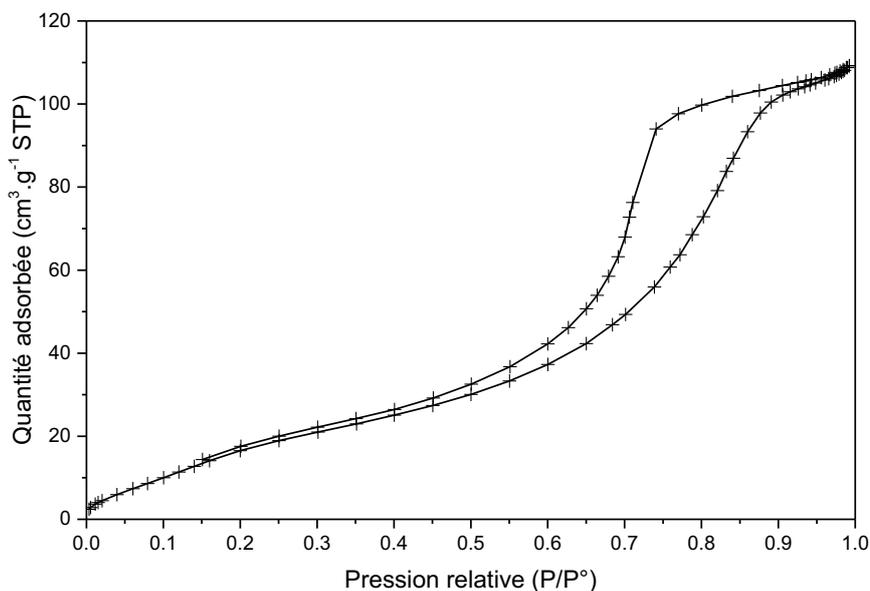


Figure 45 : Isothermes d'adsorption désorption de KMgF_3 brut à 77 K ainsi que la distribution de la taille moyenne des pores (en insert)

L'allure générale de la courbe est similaire à celle obtenue avec MgF_2 brut. L'isotherme possède une hystérésis de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. Cette constatation est confirmée par le diamètre moyen des pores mesurés par la méthode BJH. Contrairement à MgF_2 , la présence de micropores (diamètre inférieur à 20 \AA) est faible car le volume d'azote adsorbé à basse pression ($P/P^\circ \leq 0,2$) est plus faible que pour MgF_2 .

Le spectre RMN du fluor (Figure 46) présente une bande principale à -182 ppm liée à l'interaction entre le fluor et le magnésium. Dans la littérature, le signal attribué à KMgF_3 est mesuré à -184 ppm ce qui est en concordance avec le résultat expérimental [BUR-1999]. Dans la région des -160 à -170 ppm, une bande secondaire est due aux interactions des groupements OH avec les fluors dans KMgF_3 . Les interactions sont similaires à celles présentées dans la Figure 8. Enfin, un épaulement (visible dans l'agrandissement) est mesuré vers -196 ppm et correspond au composé MgF_2 , cette détection est due à la présence sous forme de traces du précurseur MgF_2 .

Figure 46 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) de l'adsorbant KMgF_3 brut

Concernant le spectre RMN du proton, à l'exception des bandes liées au polymère du bouchon, une bande détectée à $+4$ ppm correspond aux groupements OH dans KMgF_3 . Grâce à la RMN du fluor, il est possible de quantifier les groupements OH présents dans KMgF_3 . La déconvolution en Figure 47 donne un taux d'OH de 3,2 %. Ainsi, la formule brute de l'adsorbant KMgF_3 brut est $\text{KMgF}_{2,9}(\text{OH})_{0,1}$. Les conditions de traitement des bandes sont similaires à l'adsorbant MgF_2 brut.

Figure 47 : Déconvolution en 2 lorentziennes des bandes RMN du fluor du filtre KMgF_3 brut (La bande de MgF_2 est négligée)

La présence de groupements OH avérée, il est apparu nécessaire de moduler leur quantité car ils permettraient la fixation des gaz à piéger ainsi que celle de l' UF_6 . Une fluoration a alors été appliquée. Par ailleurs, un autre paramètre est recherché pour les filtres chimiques, il s'agit de mettre en évidence un lien entre la quantité de groupements OH et la surface spécifique.

2.1.2. Les composés traités par fluoration

Le traitement par fluoration permet de modifier la surface des pastilles de MgF_2 et de KMgF_3 . Les traitements ont été réalisés au Hall de Recherche de Pierrelatte en présence de fluor moléculaire F_2 .

2.1.2.1. MgF_2 traité

Les conditions opératoires utilisées pour le traitement par post-fluoration de MgF_2 sont une fluoration dynamique de 4 heures à 240 °C. Cette température a été choisie car elle correspond à un compromis entre la surface spécifique et la température de fluoration comme il a été montré lors d'études précédentes [BEN-2014]. La Figure 48 présente le diffractogramme X du composé MgF_2 traité

Figure 48 : Diffractogrammes X des composés MgF₂ brut et MgF₂ traité

L'identification des pics du diffractogramme X révèle la présence d'un seul composé, le fluorure de magnésium MgF₂. Cependant, la largeur des pics est plus faible que pour le composé brut. Cela montre que la taille des cristallites croit.

La relation de Debye-Scherrer permet de calculer la taille des cristallites à partir de la largeur des pics à mi-hauteur. Cette relation s'écrit sous la forme :

$$t = 0,89 \frac{\lambda_{Cu}}{\cos \theta \times \sqrt{L_{\frac{1}{2}}^2 \text{échantillon} - L_{\frac{1}{2}}^2 \text{instrument}}} \quad (55)$$

Où sont employées les notations suivantes :

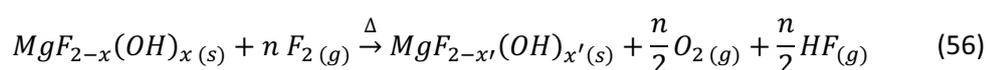
- t est la taille des cristallites (Å)
- λ_{Cu} est la longueur d'onde du rayonnement X émis par l'appareil (Å)
- $L_{1/2}$ est la largeur du pic à mi-hauteur (rad)
- θ est l'angle de diffraction pour lequel le pic est mesuré (rad)

Pour déterminer la contribution instrumentale de l'appareil, un diffractogramme X d'un monocristal de silicium a été enregistré dans les mêmes conditions opératoires. Sur le premier pic mesuré correspondant au plan (001), la taille des cristallites est de 80 Å pour MgF₂ brut et de 116 Å pour MgF₂ traité.

Le spectre FTIR de l'adsorbant est présenté dans la Figure 49. L'identification des bandes de vibration est la même que celle présentée dans le tableau 10. En comparant les spectres entre le composé brut et le composé traité, une différence d'intensité est notée pour les bandes des groupements OH à 3400 et 1650 cm⁻¹. En effet, suite à la normalisation sur la bande principale à 453 cm⁻¹, l'intensité des bandes est plus faible.

Figure 49 : Spectres FTIR des composés MgF_2 brut et MgF_2 traité

La quantité de groupements OH semble diminuée. Le principe du traitement par fluoration est de remplacer les groupements hydroxyles par des atomes de fluor selon le mécanisme :



Où $x' < x$ et $x' = x - \frac{1}{2} n$. Toutefois, cette information qualitative à ce stade, est à confirmer par la quantification des groupements OH par la spectroscopie RMN du fluor. La variation de la quantité de groupements hydroxyles impacte directement la surface des pastilles et, par conséquent, les propriétés de sorption de l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de MgF_2 traité, ainsi que la distribution de la taille moyenne des pores, sont données dans la Figure 50.

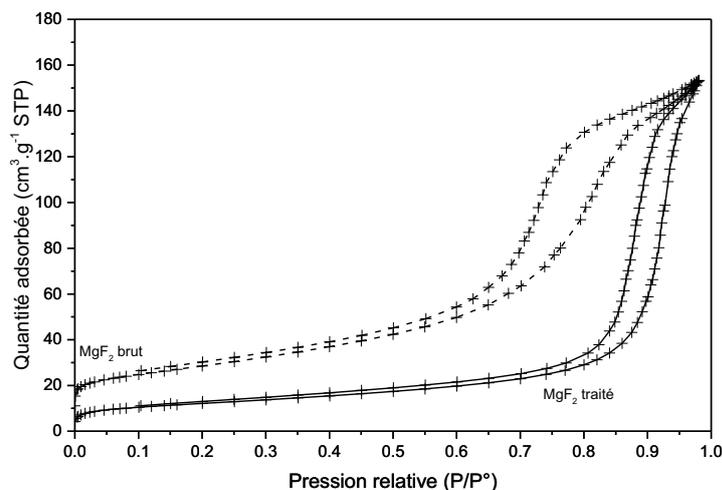


Figure 50 : Isothermes d'adsorption/désorption à 77 K des composés MgF_2 bruts et MgF_2 traités et distribution de la taille moyenne des pores de MgF_2 traité (en encart)

La surface spécifique mesurée est de $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le composé traité contre $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec MgF_2 brut. Par ailleurs, la taille moyenne des pores, extrait par la méthode BJH, est passée de 83 à 203 Å suite au traitement. Les pores de MgF_2 traité appartiennent à la catégorie des mésopores comme l'atteste l'hystérésis de type IV. De plus, le volume de micropores présent dans le filtre diminue significativement suite au traitement de post-fluoration.

L'augmentation de la taille des pores résulte de la libération des groupements OH, plus encombrants qu'un atome de fluor ainsi que de la coalescence des pores résultant du chauffage.

Figure 51 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) de MgF_2 traité

Le spectre RMN du fluor (en haut dans la Figure 51) possède une unique bande mesurée à un déplacement chimique de $-196,5 \text{ ppm}$. Elle est attribuée aux interactions fluor – magnésium de MgF_2 . L'épaule liée aux perturbations des groupements hydroxyles sur les fluors voisins est présente mais son intensité est plus faible. De plus, l'épaule est plus proche du centre de la bande liée à l'interaction Mg – F, ce qui donne des renseignements sur l'environnement proche du magnésium [SCH-2011]. En effet, selon la quantité de groupements OH, le déplacement chimique de la bande des groupements OH varie de -150 à -196 ppm comme l'atteste la Figure 52.

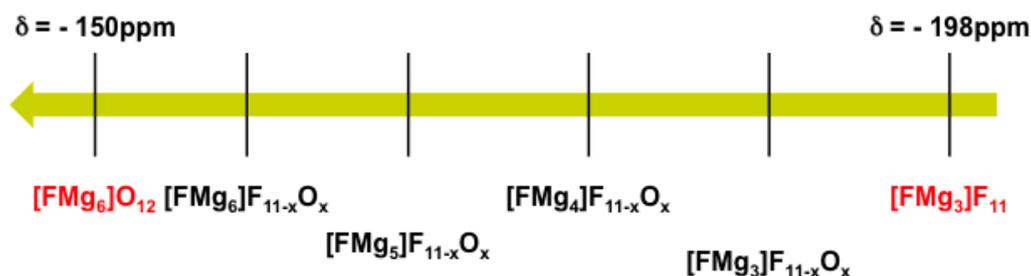


Figure 52 : Évolution du déplacement chimique en fonction de l'environnement Mg – O – F selon Scholtz et al.

Plus les groupements OH sont dilués et plus le déplacement de la bande liée à OH – F est faible pour tendre à 0 dans le cas d'un MgF_2 pur.

La quantification des groupements OH, dont la déconvolution apparaît en Figure 53, indique un taux de 7 % de groupements OH sur le composé traité. Ainsi, la formule de MgF_2 traité est $\text{MgF}_{1,86}(\text{OH})_{0,14}$ (contre $\text{MgF}_{1,6}(\text{OH})_{0,4}$ pour MgF_2 brut). Ainsi, la substitution partielle des hydroxyles par les atomes de fluor est confirmée.

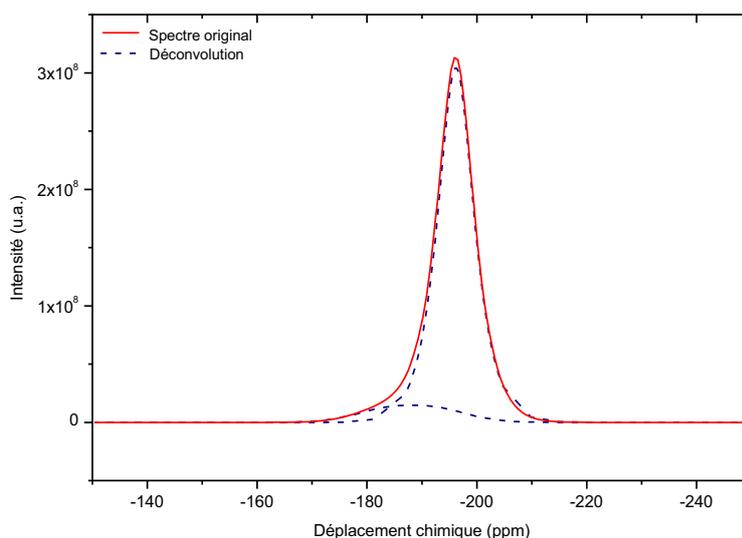


Figure 53 : Déconvolution en deux lorentziennes des bandes RMN du fluor pour le filtre MgF_2 traité

Le spectre RMN du proton ne présente qu'une seule bande principale à + 6 ppm correspondant aux groupements OH dans MgF_2 . Toutefois, l'intensité de la bande (C'est-à-dire la quantité de protons présents) est plus faible que pour MgF_2 brut car, dans ce cas, le signal présenté est principalement celui du rotor. Ce spectre confirme également l'efficacité du traitement par fluoration. Il permet de contrôler la quantité de groupements OH et, par conséquent, de modifier les paramètres physico-chimiques de l'absorbant.

2.1.2.2. KMgF_3 traité

Le composé KMgF_3 traité est issu de la fluoration du précurseur KMgF_3 brut à 300 °C pendant 4 heures sous fluor à 10 %. La température de 300 °C a été choisie car suite au traitement, les adsorptions d'uranium et de vanadium étaient maximales [PEP-2013]. La Figure 54 présente le diffractogramme X du produit suite à son traitement.

Figure 54 : Diffractogramme X de KMgF_3 traité

Comme pour MgF_2 traité, un seul composé a été identifié suite à l'identification des pics, le composé KMgF_3 . Une largeur des pics plus faible est également notée impliquant une augmentation de la taille des cristallites. A partir du premier pic de diffraction correspond au plan (001), la longueur de cohérence passe de 170 à 208 Å.

Figure 55 : Spectre FTIR de l'adsorbant KMgF_3 traité

L'attribution des bandes infrarouge de la Figure 55 est identique à celle présentée dans le tableau 11. Là encore, l'intensité de la large bande des groupements hydroxyles est moins importante que pour KMgF_3 brut. Cela confirme la réaction de substitution des groupements OH par le fluor moléculaire selon la réaction (56) (au composé KF près).

L'analyse BET indique que la surface spécifique a évolué de 85 à 81 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après fluoration. La baisse de la surface est moins importante que pour le composé MgF_2 . Les isothermes d'adsorption et

de désorption, montrées dans la Figure 56, présentent également une hystéresis de type IV plus étroite que pour le composé brut.

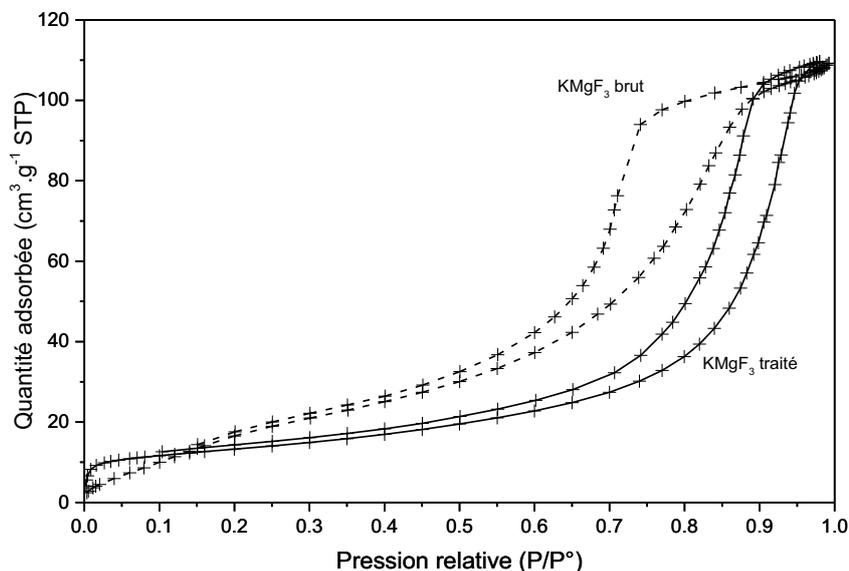
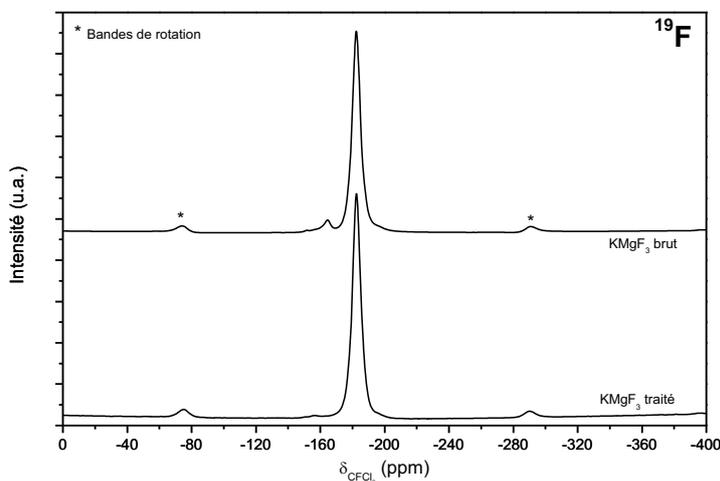


Figure 56 : Isothermes d'adsorption/désorption à 77 K de KMgF_3 traité et la distribution de la taille moyenne des pores de KMgF_3 traité (en encart)

En mesurant le diamètre moyen des pores par la méthode BJH, la variation du diamètre passe de 78 à 95 Å. Ces valeurs sont cohérentes avec l'hystéresis et la présence de mésopores dans le produit après son traitement. Enfin, contrairement à MgF_2 , il n'y a pas de changement significatif sur le produit concernant les micropores présents.

Alors que pour le spectre RMN du fluor (Figure 57), la bande principale à -184 ppm due à l'interaction $\text{Mg} - \text{F}$ de KMgF_3 n'est pas affectée en position, celle à -165 ppm (interaction $\text{Mg} - \text{OH} - \text{F}$ pour le composé brut) a évolué. En effet, son intensité est très atténuée et elle est décalée à -171 ppm confirmant une diminution du nombre de groupements hydroxyles. Enfin, l'épaule présente à -196 ppm (interaction $\text{Mg} - \text{F}$ de MgF_2) n'est pas affecté après le traitement par fluoration.



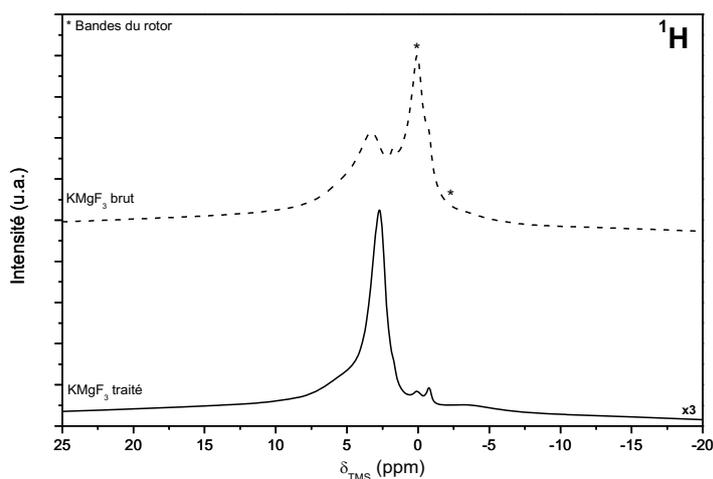


Figure 57 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page 81) et du proton (ci-dessus) pour KMgF_3 traité

La déconvolution des pics de RMN du fluor, montrée dans la Figure 57 permet la quantification des groupements OH. Ainsi, il en résulte un taux de groupements hydroxyles de 0,2 % contre 3,2 % pour KMgF_3 avant sa fluoration. Ainsi, la formule brute du produit KMgF_3 traité est $\text{KMgF}_{2,99}(\text{OH})_{0,01}$.

Figure 58 : Déconvolution des bandes RMN du fluor 19 du précurseur KMgF_3 traité

Le spectre RMN du proton montre une seule bande principale avec un déplacement chimique de + 4 ppm (en excluant les bandes liées au rotor). Elle est attribuée aux groupements OH de KMgF_3 . L'intensité de cette bande est significativement plus faible que pour le composé KMgF_3 brut confirmant l'efficacité du traitement de fluoration sur KMgF_3 pour réduire la quantité de groupements hydroxyles.

Les fluorations réalisées sur MgF_2 et KMgF_3 ont réduit la quantité de groupements OH sans les éliminer totalement. Afin de disposer d'un fluorure dépourvu de groupements hydroxyles mais

conservant une haute surface spécifique, une méthode de synthèse originale a été mise en œuvre : la fluoration d'un précurseur magnésien.

L'idée initiale était le dégagement de composés fluorés gazeux tels qu' HF , CF_4 , BF_3 , PF_5 , SiF_4 ou SF_6 selon le composé initial (Mg associé à H, C, B, P, Si ou S) lors de la fluoration afin de créer une porosité dans le MgF_2 formé. Aucune source d'oxygène n'est utilisée, ce qui exclut toute formation de groupements hydroxyles.

2.1.3. Synthèse d'un fluorure de magnésium sans oxygène

Les deux premières sections ont mis en évidence qu'une fluoration des adsorbants MgF_2 et KMgF_3 permet de contrôler les paramètres physico-chimiques des filtres. La diminution du taux de groupements OH s'accompagne de la baisse de la surface spécifique et de l'augmentation de la taille moyenne des pores.

Pour réaliser un composé de haute surface spécifique, la méthode sol-gel présentée dans le Chapitre 1 est la voie la plus utilisée. L'objectif de cette partie est de partir d'un précurseur magnésien inorganique et de réaliser la synthèse d'un fluorure de magnésium de haute surface spécifique. Ce composé, ne comportant pas de groupement hydroxyles, sera comparé avec les adsorbants présentés précédemment afin de tester ses capacités de sorption.

Pour choisir le précurseur qui sera fluoré le plus adéquat, des simulations thermodynamiques ont été réalisées sur plusieurs composés. Les critères de choix retenus sont les produits issus de la fluoration (par fluor moléculaire ou HF gazeux) ainsi que la quantité d'énergie nécessaire pour permettre la réaction. Enfin, l'encombrement de l'élément associé (H, C, B...) dans la structure est également pris en compte dans le choix du précurseur. Dans cette section sera détaillée la démarche pour le borure MgB_2 , les courbes analogues pour les autres composés étant données dans l'Annexe 3.

La réactivité des précurseurs est étudiée en présence de deux agents fluorants : soit le fluor moléculaire F_2 soit l'acide fluorhydrique HF . Les paramètres opératoires ajustés sont la température et la pression à l'intérieur du réacteur. Les calculs thermodynamiques sont réalisés à l'aide du logiciel Fact Reaction Web [FAC-2016]. Au cours de la réaction, il est aussi possible de modifier la quantité de matière des réactifs dans le système.

L'étude de la réaction de MgB_2 à la pression de 1 atm et à température constante de 300 K, avec le fluor moléculaire est donnée dans la Figure 59.

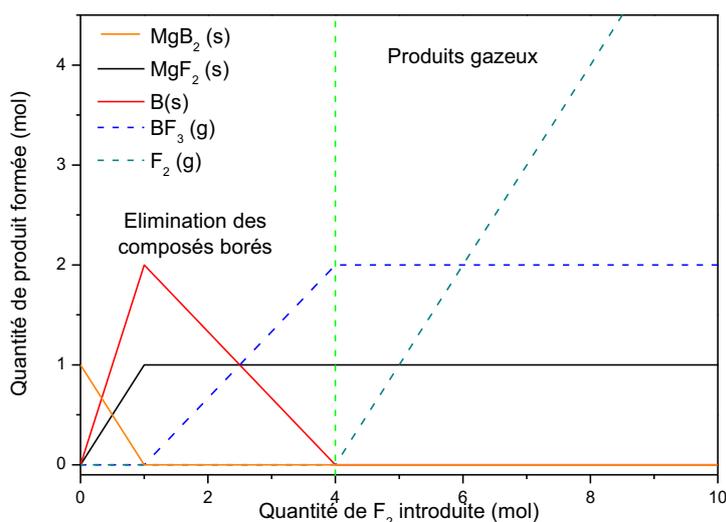


Figure 59 : Synthèse de la réaction de fluoration par F_2 de MgB_2 à température (300K) et pression constante (1 atm.). Les données pour les composés solides et gazeux sont représentées en traits pleins et pointillés, respectivement.

La fluoration s'effectue en deux étapes : entre 0 et 4 moles, le précurseur initial est consommé intégralement et les composés borés (le bore solide puis BF_3) qui se forment sont fluorés au fur et à mesure. A partir de 4 moles de fluor, il n'y a plus de produit solides (à l'exception de MgF_2) et le ciel gazeux se compose de BF_3 et du fluor en excès.

Si la réaction s'effectue en conditions statiques (réacteur fermé), une quantité minimale de 4 moles de fluor est nécessaire pour une mole de MgB_2 . Il est à rappeler que les études thermodynamiques ne prennent pas en compte la cinétique de réaction. Ce paramètre sera à évaluer lors des synthèses du composé.

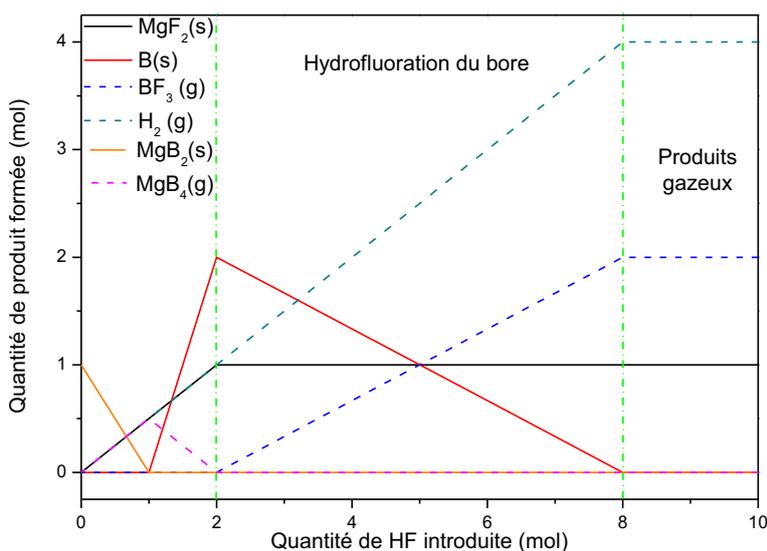


Figure 60 : Synthèse de la réactivité de MgB_2 avec HF à température et pression constante. Les données pour les composés solides et gazeux sont représentées en traits pleins et pointillés, respectivement.

Alors que la réaction avec le fluor nécessite au moins 4 moles de fluor, il faut 8 moles d'acide fluorhydrique pour obtenir un seul produit solide comme l'atteste la Figure 60. Ce n'est pas

surprenant car il y a deux fois moins de fluor dans HF que dans F₂. Toutefois, la réaction s'effectue en deux étapes : l'élimination des produits borés et la synthèse des composés gazeux.

L'influence de la température et de la pression sur la réactivité est présentée dans la Figure 61. Dans cet exemple, le cas étudié est la réaction du phosphore Mg₃P₂ avec 8 moles de fluor.

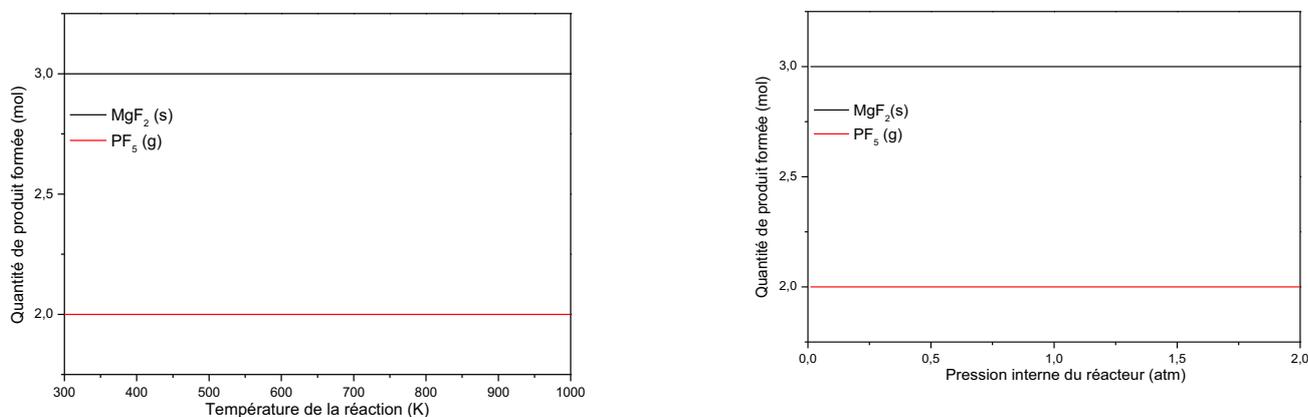


Figure 61 : Influence de la température (à gauche) et de la pression (à droite) sur la réactivité de Mg₃P₂ avec F₂

La température et la pression à l'intérieur du réacteur n'ont aucun effet sur les produits de la réaction. Il reste le ciel gazeux du précurseur et le MgF₂ à synthétiser. La seule réaction parasite est la décomposition à partir de 700 K du fluor moléculaire selon la réaction :



Le tableau 12 présente les résultats des critères de comparaison pour les différents précurseurs magnésiens.

Tableau 12 : Synthèse des résultats expérimentaux théoriques pour le choix du précurseur sans oxygène

Précurseur	Conclusions
MgH ₂	En présence de fluor, mélange H ₂ /HF présent en fin de réaction. Diamètre moyen des pores faible de par le faible encombrement de l'hydrogène
MgB ₂	1 seul gaz formé : BF ₃ . Fluoration conseillée en mode dynamique
MgC ₂	Formation de carbone solide en présence d'HF. Avec F ₂ , il y a formation de composés CF _x solides
Mg ₃ N ₂	Traitement nécessaire après hydrofluoration car formation de fluorures d'ammonium. Un mélange gazeux N ₂ /NF ₃ /F ₂ est présent après fluoration
Mg ₂ Si	Un seul gaz est libéré après réaction, SiF ₄ . La taille moyenne des pores est plus grande par rapport aux précurseurs précédents
Mg ₃ P ₂	Présence d'un mélange gazeux F ₂ /PF ₃ /PF ₅ en fin de réaction. Grande taille moyenne des pores
MgS	Le mélange gazeux final S ₂ F ₂ /SF ₆ /F ₂ est très toxique

Cette première étude permet d'éliminer les précurseurs MgH_2 et MgS pour des raisons de sécurité. Le carbure de magnésium n'est pas retenu car il libère des produits solides de type CF_x susceptibles de polluer l' UF_6 liquide. En fonction du diamètre moyen des produits gazeux rejetés, la porosité dans le composé MgF_2 final est calculable. Le Tableau 13 présente les diamètres moyens des pores libérés dans le cas où il n'y a pas coalescence des pores [DEA-1999].

Tableau 13 : Diamètre moyen des pores formés après la fluoration des précurseurs magnésiens

Précurseur	MgB_2	Mg_3N_2	Mg_2Si	Mg_3P_2
Diamètre moyen (Å)	2,43	3,2	3,77	3,77

A titre de comparaison, le diamètre moyen des molécules d' UF_6 , de VOF_3 et de MoF_6 sont de respectivement 5,07, 4,43 et 4,53 Å. Ces diamètres étant supérieurs au diamètre moyen des pores créés, la sorption des composés polluants s'effectuera en surface des adsorbants. La différence de taille des pores étant faible, la synthèse du composé sans oxygène sera réalisée à partir du borure de magnésium MgB_2 . En effet, une faible taille de pores permet d'obtenir une surface spécifique plus importante.

La Figure 62 présente le banc de fluoration utilisé afin de synthétiser MgF_2 sans oxygène. Les vannes présentes en amont et en aval du réacteur permettent de choisir la voie de fluoration (statique ou dynamique). Le bulleur permet de contrôler le débit de fluor lors d'une fluoration en mode dynamique. Enfin, le piège à chaux sodée retient l'ensemble des composés fluorés libérés pendant la réaction, empêchant ainsi leur relargage dans l'atmosphère.

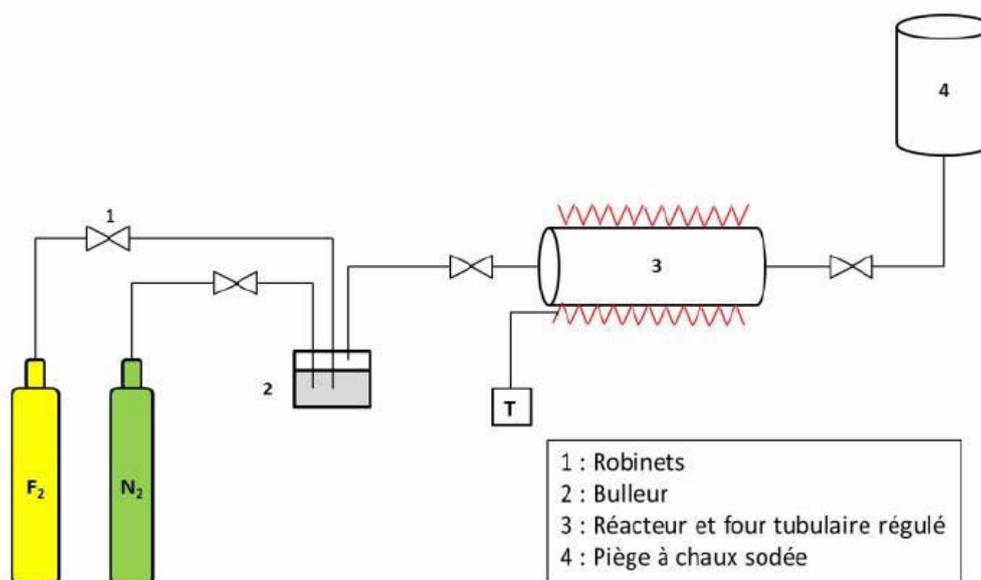
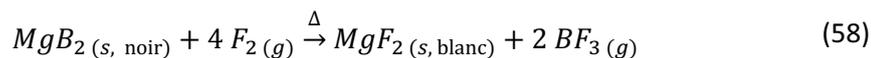


Figure 62 : Montage de fluoration utilisé pour synthétiser MgF_2 à partir de MgB_2

Le mode opératoire d'une manipulation de fluoration est présenté dans l'Annexe 2. Le mécanisme général de la fluoration de MgB_2 s'écrit :



Dans le cas d'une réaction quantitative, la prise de masse maximale de l'échantillon est de 29 %. A partir des prises de masse mesurées après réaction, un rendement de conversion est calculé afin de connaître l'avancement de la synthèse. Le tableau 14 présente les résultats expérimentaux obtenus pour les synthèses réalisées.

Tableau 14 : Synthèse des fluorations de MgB₂ pour la synthèse de MgF₂ sans oxygène

Essai	Prise d'essai (mg)	Conditions opératoires	Masse après fluoration (mg)	Prise de masse (%)	Taux de conversion (%)
1	204,0	14 h à 270 °C dynamique	264,7	29,8	83,7
2	205,9	14 h à 240 °C dynamique	264,0	28,2	79,2
3	118,0	2 x 7 h à 300 °C dynamique	157,8	33,7	94,7
4	104,8	7 h à 320 °C statique	147,3	40,2	114,0
5	204,1	7 h à 285 °C statique	265,1	29,9	84,0

En fonction du mode de fluoration et de la durée des traitements, le rendement de conversion est modifié. Toutefois, une température minimale de 210 °C et un temps de fluoration de 4 heures sont les conditions nécessaires pour obtenir un MgF₂ de bonne qualité [BEN-2014]. La suite des caractérisations sera réalisée à partir du produit obtenu suite à un traitement de 300 °C pendant 7 heures car son rendement de conversion est le plus proche de 100 %.

Le diffractogramme X de l'adsorbant MgF₂ sans oxygène obtenu, comparé à ceux de MgF₂ et de MgB₂, est présenté dans la Figure 63.

Figure 63 : Diffractogrammes X des composés MgF₂ utilisés pour l'étude dans ce chapitre

L'identification des pics de diffraction indique la présence de deux composés : MgF₂ qui est le produit principal de la fluoration et le précurseur MgB₂. Cependant, l'intensité des pics du borure indique qu'il est présent sous formes de traces.

La largeur des pics du produit MgF₂ est plus faible que pour le fluorure issu du traitement. En se basant sur le premier pic correspondant au plan (001), la taille moyenne des cristallites est de 275 Å contre 116 Å pour MgF₂ fluoré. L'absence de groupements OH ainsi qu'une température de synthèse plus élevée (300 °C contre un traitement sous F₂ à 240 °C pour MgF₂) permettent d'avoir des composés plus cristallins.

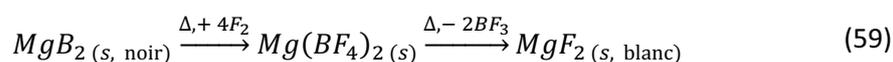
Figure 64 : Spectres FTIR des adsorbants MgF₂

L'attribution des bandes de vibration des spectres de la Figure 64 est donnée dans le tableau 15.

Tableau 15 : Attribution des bandes infrarouge de la Figure 64

Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Nombre d'onde rapporté (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3430	3400	ν _{O-H} de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
2346	2349	ν _{C=O} de l'air	AUC-2016
1647	1600	ν _{O-H} de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
1111	1173	ν _{B-F} Mg(BF ₄) ₂	HEI-2006
1080	1050	ν _{B-F} Mg(BF ₄) ₂	HEI-2006
461	435	ν _{Mg-F} MgF ₂	PER-1964

Le produit synthétisé ne présente qu'une bande principale liée au composé MgF₂. Deux bandes situées dans la région des 1100 cm⁻¹ sont observables sur le spectre de MgF₂ ex MgB₂. Ces bandes sont attribuées au composé Mg(BF₄)₂. Il s'agit du composé intermédiaire pendant la réaction de fluoration. Le mécanisme détaillé de la formation de MgF₂ s'écrit ainsi :



Par ailleurs, il n'y a pas de bande liée à la présence de groupements hydroxydes dans le produit final montrant que l'objectif de la synthèse est atteint. La spectrométrie RMN permet de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les spectres RMN MAS 30 kHz du proton et du fluor du composé MgF_2 ex MgB_2 sont présentés dans la Figure 65.

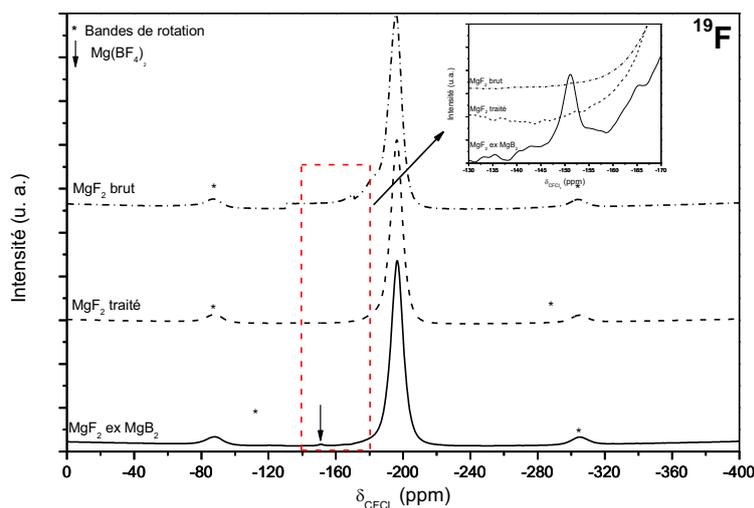


Figure 65 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des composés MgF_2

Le spectre RMN du fluor présente une bande principale à -192 ppm correspondant à l'interaction fluor – magnésium dans MgF_2 . Une seconde bande, à un déplacement chimique de -150 ppm, est liée à l'ion BF_4^- de l'intermédiaire $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ [REI-2016] confirmant le mécanisme réactionnel donné après l'analyse FTIR.

Le produit issu de la fluoration de MgB_2 ne présente pas d'épaule dû aux interactions fluor – hydroxydes. Le spectre RMN du proton ne montre pas de bande particulière et confirme la faible teneur en groupements hydroxydes de l'adsorbant synthétisé.

Les propriétés texturales ont été mesurées. La Figure 65 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour le fluorure sans oxygène.

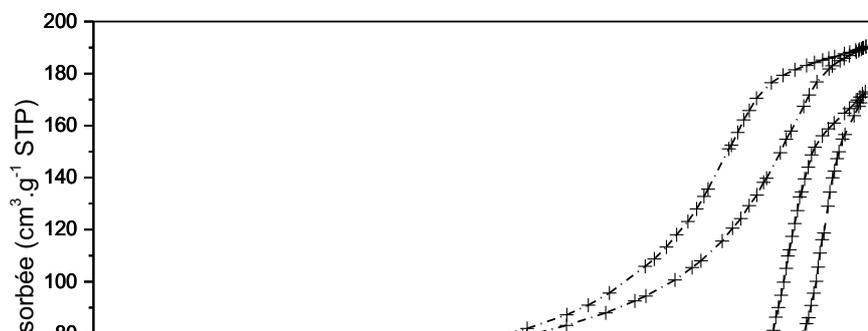


Figure 66 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K des composés MgF_2 (Les courbes ont été décalées de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour plus de clarté)

L'isotherme du composé MgF_2 ex MgB_2 est de type II caractéristique des matériaux macroporeux (pores dont le diamètre moyen est supérieur à 500 \AA). Il n'est pas possible d'extraire le diamètre moyen des pores selon la méthode BJH, car cette technique ne s'applique que pour les mésopores.

Par ailleurs, la surface spécifique mesurée s'élève à $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valeur plus faible par rapport aux composés MgF_2 brut ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et MgF_2 traités ($74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cependant, il s'agit d'une surface élevée pour un composé sans oxygène et un fluorure. Il est alors possible de produire un composé à haute surface spécifique sans passer par la voie sol-gel. Il faut noter que cela constitue une voie de synthèse originale dans la chimie des adsorbants fluorés.

La Figure 67 présente les variations de la surface spécifique de l'adsorbant MgF_2 ou KMgF_3 en fonction du taux de groupements hydroxyles mesurés. Le traitement par fluoration permet de contrôler les paramètres physico-chimiques de la surface des adsorbants par la substitution des groupements OH au détriment de la surface spécifique.

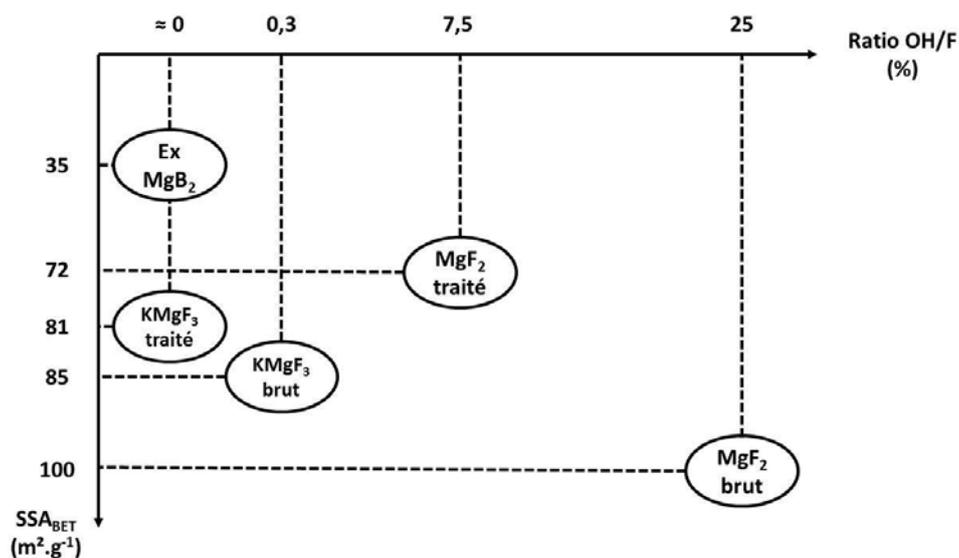


Figure 67 : Synthèse des propriétés physico-chimiques des adsorbants utilisés pour la sorption de VOF_3

Afin de sélectionner l'adsorbant principal pour la rétention des polluants dans le contexte industriel de l'étude, il est nécessaire de connaître les effets des traitements chimiques sur la sorption. Dans la suite de ce chapitre, l'étude de la sorption de VOF_3 ainsi que la résistance des adsorbants à l' UF_6 liquide sera étudiée.

2.2. Adsorption de VOF_3 par MgF_2 et KMgF_3

2.2.1. Synthèse de VOF_3 au laboratoire

L'oxyfluorure de vanadium VOF_3 est synthétisé au laboratoire par la réaction de fluoration de l'oxyde de vanadium (+V) V_2O_5 . Le dispositif expérimental utilisé est présenté dans la Figure 68.

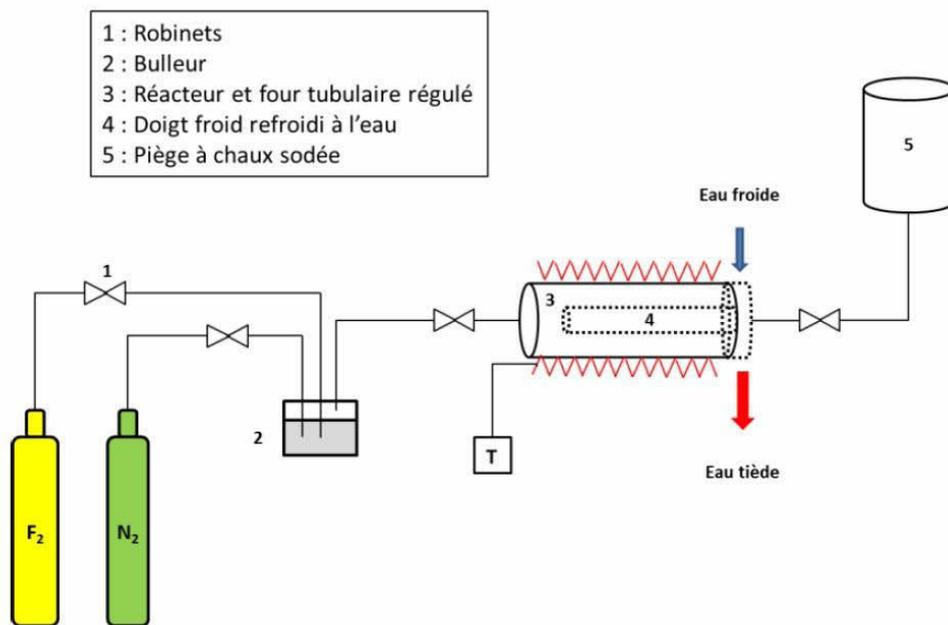
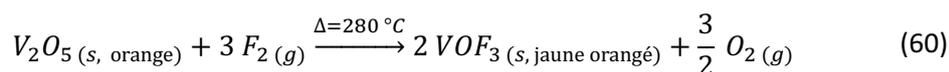


Figure 68 : Montage réactionnel utilisé afin de synthétiser le polluant VOF_3

Le montage est similaire à celui employé pour synthétiser l'adsorbant MgF_2 sans oxygène. Étant donné que dans les conditions opératoires ($280\text{ }^\circ\text{C}$) VOF_3 est gazeux, un doigt froid est ajouté au montage afin de condenser le produit et de favoriser la réaction dans le sens :



Le composé VOF_3 obtenu était amorphe. En conséquence, il n'a pas été possible d'exploiter un diffractogramme X défini du composé synthétisé.

Figure 69 : Spectre FTIR du polluant VOF₃

L'attribution des bandes de vibration du spectre de la Figure 69 de VOF₃ est présentée dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Assignment des bandes infrarouges du spectre de VOF₃ synthétisé

Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Nombre d'onde rapporté (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
1027	1058	ν _{V=O} VOF ₃	ZID-2000
	1039		BEA-1970
881	806	ν _{V-O} VOF ₃	ZID-2000
725	741	ν _{V-F} VOF ₃	BEA-1970
	721		ZID-2000
630	620	ν _{V-O} VOF ₃	BEA-1970
464	480	ν _{V=O} V ₂ O ₅	TOS-1986

Le spectre obtenu confirme la formation du composé VOF₃ avec ses bandes de vibration caractéristiques des liaisons V=O, V-O et V-F. L'identification de la bande V-O de V₂O₅ montre que la synthèse est incomplète.

La Figure 70 présente le spectre RMN du composé VOF₃ enregistré avec deux vitesses de rotation différentes. Cette opération permet de distinguer les bandes isotropes caractéristiques du composé de celles de rotation.

0

Figure 70 : Spectre RMN MAS du fluor du composé VOF_3

3 bandes isotropes sont identifiées sur le spectre RMN du fluor de VOF_3 . Elles correspondent à 3 environnements différents pour le fluor. En se référant à la structure cristalline du composé présentée dans la Figure 71 [SUP-2007], les déplacements chimiques sont attribués aux interactions suivantes :

- Celui à -18 ppm est attribué au fluor F1,
- Celui à -67 ppm est attribué au fluor F2,
- Celui à -206 ppm est attribué au fluor F3 assurant les ponts fluor entre atomes de vanadium.

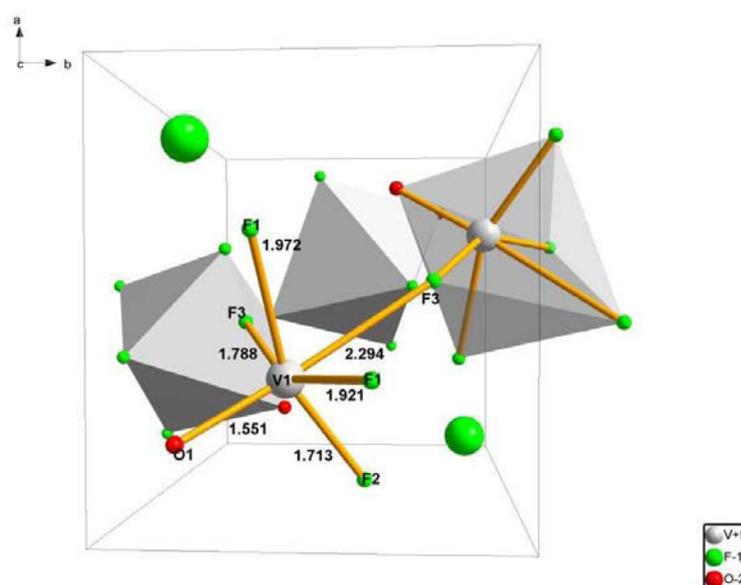


Figure 71 : Structure cristalline du composé VOF_3

Figure 72 : Spectre RPE de l'oxyfluorure de vanadium VOF_3

Comme l'adsorbant KMgF_3 , le spectre de VOF_3 (Figure 72) possède une structure superhyperfine. En effet, le vanadium présentant une configuration électronique $(4s)^2 (3d)^3$, V (+V) ne possède pas d'électron de valence célibataire dans sa couche externe. Ce signal RPE complexe est dû à des défauts de structure comme des lacunes en fluor par exemple ou à des noyaux de vanadium à des degrés d'oxydation inférieurs.

Étant donné que le spin I du noyau de ^{51}V est de 7/2, il en résulte la présence de 8 bandes caractéristiques du vanadium repérées par une flèche. L'origine de ces contributions n'est pas identifiée. Cependant, cette signature servira de référence pour une technique d'analyse très sensible telle que la RPE.

2.2.2. Adsorption de VOF_3 par MgF_2

Afin de réaliser la sorption du polluant VOF_3 par le filtre MgF_2 , le montage opérationnel de la Figure 73 est utilisé.

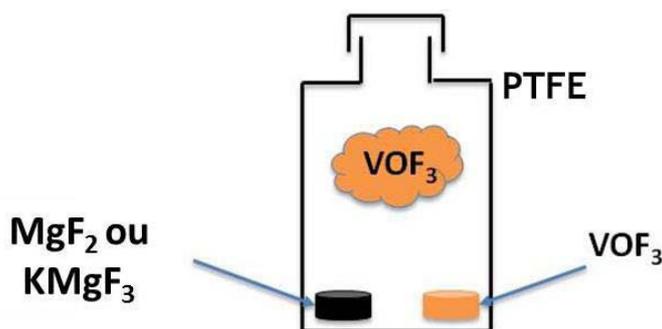


Figure 73 : Montage expérimental utilisé afin de réaliser les essais de sorption de VOF_3

A l'intérieur d'un flacon en téflon (ou PolyTétraFluoroEthyène, PTFE) étanche, deux nacelles en nickel sont introduites. La première contient l'adsorbant (MgF_2 ou KMgF_3) tandis que la seconde

possède le polluant VOF_3 . Afin d'éviter l'hydrolyse de VOF_3 ou de MgF_2 à sa surface, l'ensemble des opérations est réalisé en boîte à gants sous atmosphère inerte (azote).

Suite au remplissage, le flacon est placé dans une étuve chauffée à 80 °C. A cette température, VOF_3 est partiellement volatil et une partie du ciel gazeux est piégé par l'adsorbant. Le VOF_3 est régénéré par sublimation du solide jusqu'à son épuisement. Au bout de 24 heures de temps de contact, l'adsorbant est collecté en boîte à gants avant d'être caractérisé.

A la fin des essais, un changement de couleur est noté. Initialement, les granules de MgF_2 sont blancs. Suite à l'exposition avec VOF_3 , les granules sont devenus orange comme l'atteste la Figure 74. Cela indique qu'une transformation physique ou chimique s'est réalisée à l'intérieur du flacon. Dans cette image, les granules représentés ont été broyés dans cette image afin de les préparer pour les caractérisations.



Figure 74 : Aspect des granules de MgF_2 après leur exposition à VOF_3

3 séries d'essais ont été réalisés avec les adsorbants MgF_2 brut, MgF_2 traité et MgF_2 ex MgB_2 . Le tableau 17 compile la synthèse des prises de masse mesurées.

Tableau 17 : Synthèse des prises de masse expérimentales obtenues suite aux essais de sorption

Adsorbant	MgF_2 brut	MgF_2 traité	MgF_2 ex MgB_2
Essai 1	7,8	5,4	2,4
Essai 2	7,8	5,1	2,4
Essai 3	10,5	4,7	4,4
Prise de masse moyenne (%)	8,7	5,1	3,1
Ecart-type	1,5	0,4	1,1
Prise de masse en vanadium moyenne (%)	3,6	2,1	1,3
Vanadium dosé par analyse ICP (% massique moyen)	3,4	2,0	1,2

A la fin des essais de sorption, la quantité de vanadium piégée est plus importante pour les granules de MgF_2 brut (3,6/3,4 % selon la prise de masse en vanadium moyenne et l'analyse ICP respectivement) par rapport au composé traité (2,1/2,0 %) ou au précurseur sans oxygène (1,3/1,2

%). Par ailleurs, les analyses ICP sur l'élément vanadium confirment aux incertitudes expérimentales près les prises de masses obtenues.

L'une des premières hypothèses concernant la sorption est le fait que plus la quantité de groupements OH est importante, meilleure est la sorption de vanadium. Afin de confirmer ou d'infirmer cela, des caractérisations supplémentaires sont nécessaires. La Figure 75 présente les diffractogrammes X des adsorbants suite à la sorption.

Figure 75 : Diffractogrammes X des adsorbants exposés à VOF_3 après 24 heures de temps de contact

Quel que soit l'adsorbant utilisé, une seule phase a été identifiée suite à l'analyse DRX, le filtre MgF_2 . L'absence de phases liée à un composé de vanadium ne donne pas de renseignement complémentaire quant au mécanisme de sorption.

Figure 76 : Spectres FTIR des produits de sorption entre VOF_3 et MgF_2

18. L'attribution des bandes de rotation du spectre de la Figure 76 est donnée dans le Tableau

Tableau 18 : Attribution des bandes infrarouge des produits de sorption de VOF₃ par MgF₂

Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Nombre d'onde rapporté (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3444	3400	ν_{O-H} de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
2344	2349	$\nu_{C=O}$ de CO ₂	AUC-2016
1651	1600	ν_{O-H} de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
1000	1039	$\nu_{V=O}$ VOF ₃	BEA-1970
820	806	ν_{V-O} VOF ₃	ZID-2000
648	620	ν_{V-O} VOF ₃	BEA-1970
456	435	ν_{Mg-F} MgF ₂	PER-1964

Les bandes de vibrations caractéristiques des produits MgF₂ et VOF₃ sont identifiées sur les spectres FTIR. Cela prouve qu'une sorption est bien réalisée sur les adsorbants. Par ailleurs, l'intensité des bandes caractéristiques de VOF₃ est plus grande pour MgF₂ brut par rapport au produit traité et le précurseur sans oxygène. Suite à ces observations, le ratio OH/F semble lié au taux de sorption selon la Figure 77.

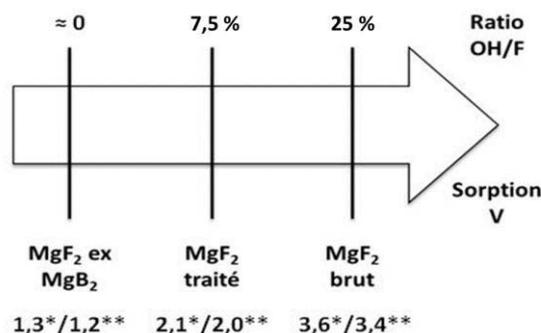


Figure 77 : Relation observée entre le taux de groupements hydroxyles et la sorption en vanadium (* : prise de masse en vanadium calculée ; ** : prise de masse en vanadium mesurée par analyse ICP)

Le spectre RPE du produit MgF₂ ayant adsorbé VOF₃ est présenté dans la Figure 78. Alors que l'adsorbant MgF₂ brut ne possède pas de signal caractéristique en RPE, le spectre du produit après adsorption possède la structure superhyperfine du vanadium. Cela confirme la sorption du composé à la surface du filtre. La similitude des signaux de VOF₃ libre et adsorbé sur MgF₂ suggèrent que les défauts paramagnétiques ne changent pas d'environnement. Un processus de physisorption pourrait expliquer une telle observation.

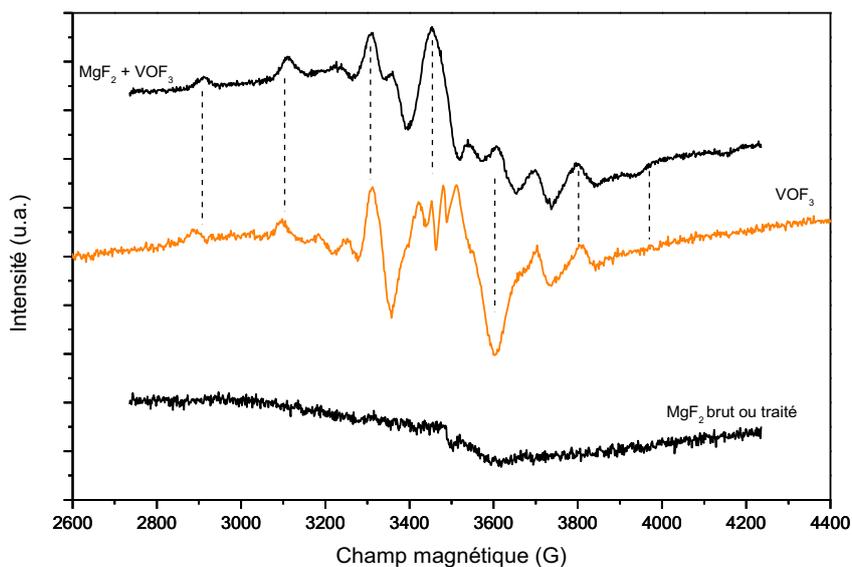


Figure 78 : Spectre RPE du produit d'adsorption de VOF_3 par MgF_2

Les spectres Raman des produits de sorption de VOF_3 par MgF_2 sont présentés dans la Figure 79. L'ensemble de ces essais a été réalisée à l'université McMaster à Hamilton au Canada. Pour cela, les échantillons sont conditionnés dans des tubes de FEP (ou FluoroPolyEthylène) et les spectres sont enregistrés à température ambiante.

Lors de l'étude il n'y avait pas d'échantillon de MgF_2 ex MgB_2 disponible avec ou sans VOF_3 . Afin de comparer la sorption avec un composé sans oxygène, une source commerciale de MgF_2 cristallin a été utilisée. Ce produit est fourni par la société Sigma Aldrich. De plus, la source de VOF_3 utilisée pour les essais n'était pas transportable. Pour la substituer, il a fallu recourir à un produit commercial également fabriqué par Sigma Aldrich.

Figure 79 : Spectres Raman des produits de sorption entre VOF_3 et MgF_2

Les spectres des produits de sorption de MgF_2 brut et traité avec VOF_3 présentent deux bandes caractéristiques du composé VOF_3 . La première à 1018 cm^{-1} est caractéristique de la liaison $\text{V}=\text{O}$ de VOF_3 tandis que la bande à 798 cm^{-1} est associée aux liaisons $\text{V}-\text{F}$. Ces valeurs sont en accord avec les données disponibles dans la littérature [CLA-1973]. Cela confirme la sorption en surface des composés polluants par les filtres.

De plus, l'intensité des bandes (c'est-à-dire la quantité de polluant adsorbée) est plus forte pour le précurseur brut. Ainsi, les mesures expérimentales des prises de masse en vanadium sont confirmées à l'aide de cette technique de spectrométrie. Enfin, aucune nouvelle bande n'a pu être mesurée avec l'échantillon cristallin de MgF_2 . La présence d'oxygène, en particulier dans les groupements OH , joue un rôle essentiel dans le mécanisme de sorption.

Les spectres RMN du fluor et du proton des composés ayant adsorbé VOF_3 sont présentés dans la Figure 80.

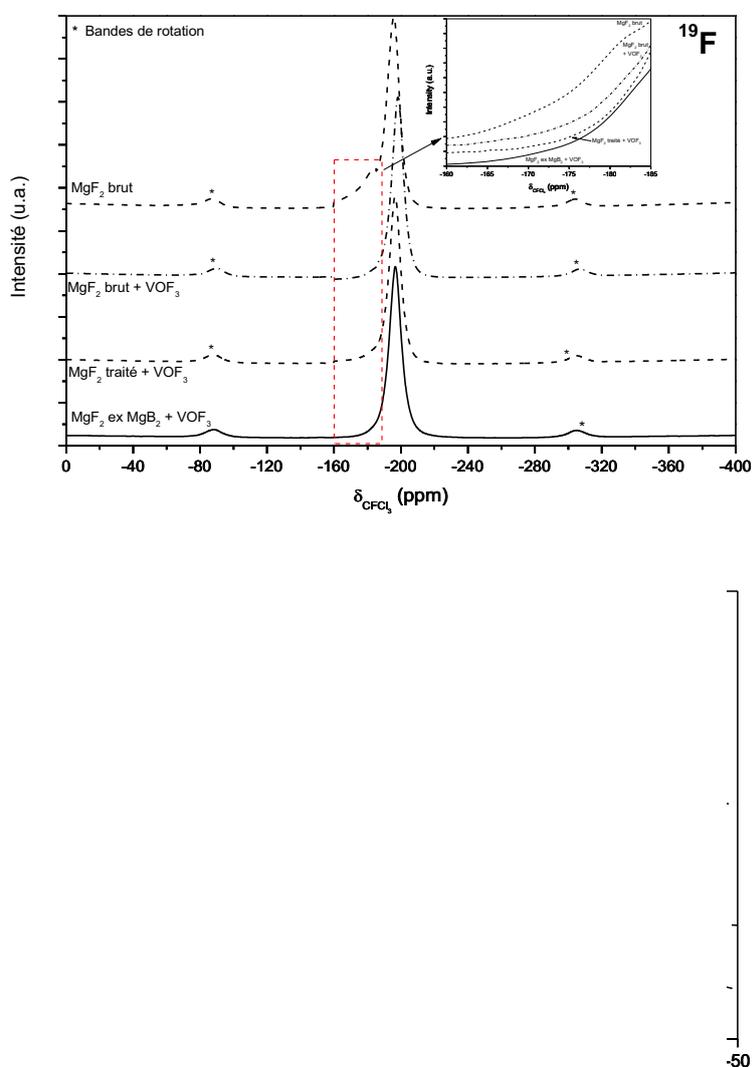


Figure 80 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits d'adsorption de VOF_3 par les filtres MgF_2

Le spectre RMN du fluor présente une bande principale dans la région des déplacements chimiques de -190 à -197 ppm. Il s'agit de l'interaction des atomes de fluor liés au magnésium dans MgF_2 . Toutefois, aucune bande liée à la présence d'un composé possédant du vanadium n'a pu être identifiée. Ces réactions ne forment pas de nouvelles phases contenant du vanadium.

Concernant l'épaule liée aux perturbations induits par les groupements hydroxydes sur les atomes de fluor présent sur les composés bruts et traités, il n'est plus présent sur les produits de sorption (voir l'encart). Ainsi, il existe une réaction chimique consommant les groupements hydroxydes et l'oxyfluorure de vanadium.

Sur les spectres RMN du proton, l'intensité des bandes dues aux hydroxydes diminue après la sorption. De plus, une nouvelle bande à un déplacement chimique de $+10$ ppm environ est identifiée sur les spectres. Elle est attribuée à l'interaction entre les protons et le vanadium. Cela confirme que les groupements OH ont un rôle dans le mécanisme de sorption et qu'ils sont consommés.

À ce stade, un mécanisme de chimisorption semble être identifié sans exclure une physisorption additionnelle. Toutefois, il n'est pas possible de connaître les composés du vanadium obtenus après un temps de contact de 24 heures. Grâce à la RMN du vanadium, il est possible de mieux connaître l'environnement chimique proche et par conséquent, les produits de sorption. Une étude bibliographique a permis d'identifier les déplacements chimiques concernant les oxydes et oxyfluorures de vanadium connus. La Figure 81 compile les résultats les plus pertinents pour cette étude [DAV-2008] [HIB-1985] [HOW-1971].

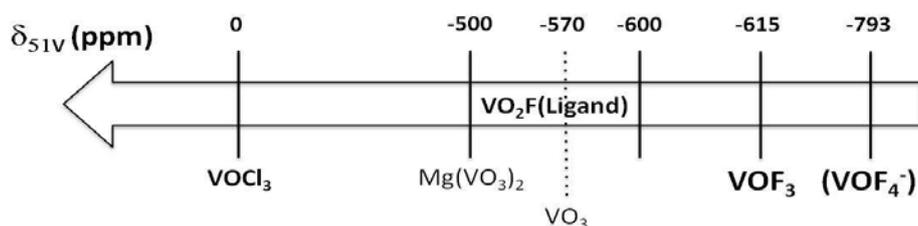


Figure 81 : Déplacements chimiques des oxydes et oxyfluorures de vanadium pour la RMN du vanadium

Les spectres RMN du vanadium pour les produits de sorption de VOF_3 par MgF_2 sont présentés dans la Figure 82. L'ensemble des spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions d'acquisition (gain, nombre de scans, temps de recyclage, masse de produit) afin d'avoir une base de comparaison. Un rapport signal/bruit faible traduit une faible quantité de vanadium. Plusieurs vitesses de rotation ont été appliquées afin de discriminer les bandes isotropes.

À l'exception de MgF_2 ex MgB_2 , l'ensemble des produits de sorption présente un spectre montrant la présence du composé VOF_3 dans les produits de sorption. Par ailleurs, d'autres produits ont été identifiés avec les composés MgF_2 bruts et traités.

Le premier produit identifié par une bande à -561 ppm correspond à une interaction entre le groupement VO_2F_2^- et un contre-ion. La nature du contre ion peut être le magnésium (+II). Ce déplacement confirme que les groupements OH présents dans MgF_2 réagissent de manière préférentielle avec VOF_3 pour former VO_2F_2^- . À un déplacement chimique de -791 ppm, une autre bande liée au groupement VOF_4^- associée à un contre-ion est aussi identifiée. Cela signifie que VOF_3 évolue chimiquement au cours de la sorption.

Figure 82 : Spectres RMN MAS 30 kHz du vanadium des filtres MgF_2 ayant adsorbé VOF_3

En ce qui concerne le précurseur sans oxygène, il n'est pas possible d'identifier un produit de sorption. En effet, la teneur en vanadium, environ 1 %, est trop faible pour que les pics des produits du vanadium se distinguent du bruit de fond, y compris après 24 heures d'analyse (Dans ce cas l'accumulation, c'est-à-dire le nombre de scans, a été augmenté).

Afin de vérifier si d'autres produits ont été créés lors de la sorption de VOF_3 par MgF_2 , une étude FTIR du ciel gazeux a été réalisée au Hall de Recherches de Pierrelatte [SEL-2015]. La Figure 83 présente le schéma du dispositif utilisé.

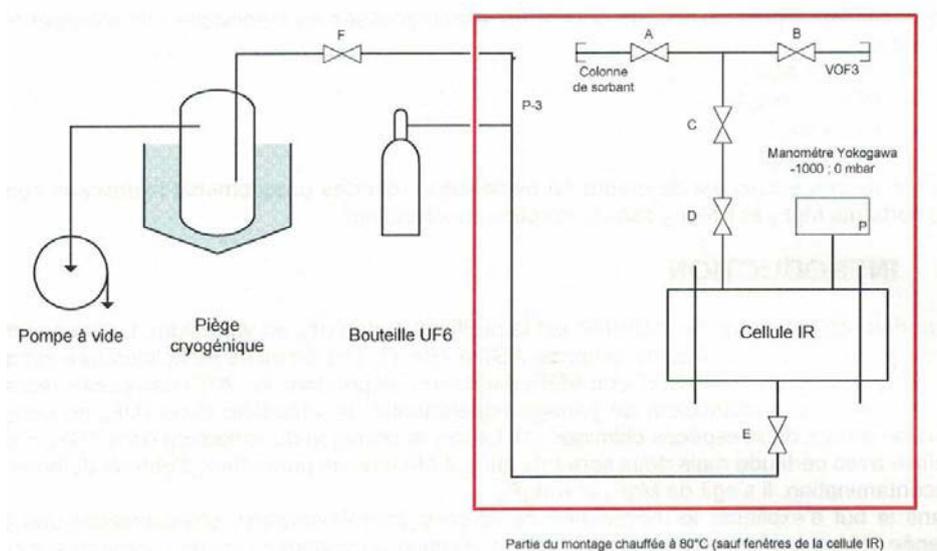


Figure 83 : Dispositif d'étude du ciel gazeux produit pendant la sorption de VOF_3

Les réactifs solides sont introduits dans une nacelle placée dans une étuve régulée. Une fois la température de sorption atteinte, les vannes C et D sont ouvertes afin de laisser la phase gazeuse

circuler dans la cellule infrarouge. Un manomètre permet de connaître en temps réel la pression dans la cellule.



Figure 84 : Évolution de la pression dans la cellule infrarouge au cours des essais de sorption de VOF_3

Au cours des essais, la pression de VOF_3 sans adsorbant diminue comme l'atteste la Figure 84 signifiant la présence de points froids à l'intérieur du dispositif où l'oxyfluorure s'est condensé. Dans le cas de MgF_2 , la pression du ciel gazeux diminue dans un premier temps puis elle augmente au fur et à mesure de la sorption. Cela indique qu'un produit gazeux se forme pendant la réaction et les spectres de la Figure 85 permettent d'identifier le ou les produit(s) gazeux lors de l'exposition.

Figure 85 : Spectres FTIR des ciels gazeux de VOF_3 , $\text{MgF}_2 + \text{VOF}_3$ au début et à la fin de la sorption

À des fins de comparaison, l'ensemble des spectres des ciels gazeux de la Figure 84 ont été normalisés sur la bande à 680 cm^{-1} . La partie des spectres comprise entre 2200 et 600 cm^{-1} est identique à celle obtenue lors des produits de sorption entre MgF_2 et VOF_3 . En effet, ce sont les

bandes caractéristiques de VOF₃ et de CO₂ qui sont identifiées. Toutefois, un enchaînement de bandes est présent pour le ciel de VOF₃ et des produits de sorption de MgF₂ sur VOF₃ entre 4300 et 3400 cm⁻¹. Ces bandes sont liées à la présence du composé HF dans le ciel gazeux.

HF peut provenir de deux composés :

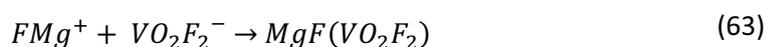
- Il peut s'agir du polluant VOF₃ qui s'hydrolyse et libère HF au fur et à mesure,
- Un produit de sorption de VOF₃ sur MgF₂. Dans ce cas, les protons libérés par MgF₂ vont s'unir avec les radicaux fluors libérés par VOF₃

Afin de déterminer la cause de la formation d'HF, un agrandissement des spectres a été réalisé sur l'enchaînement de bandes. La Figure 86 présente l'agrandissement du spectre infrarouge dans ce domaine.

Figure 86 : Agrandissement sur les bandes HF des ciels gazeux de VOF₃ et du mélange MgF₂ – VOF₃

Des traces d'HF sont présentes avec VOF₃ initialement et lors de l'ajout de MgF₂, ces bandes sont atténuées. En revanche, à la fin de l'essai de sorption, les bandes d'HF sont identifiées de nouveau et leur intensité est plus élevée que pour le VOF₃ utilisé lors de l'essai. Ainsi, HF est un produit de la sorption de VOF₃ sur MgF₂.

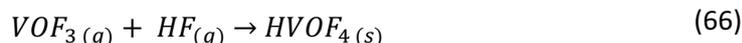
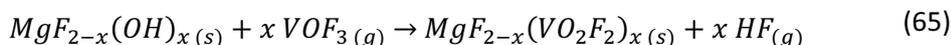
Compte-tenu de la réactivité des groupements OH de MgF₂ présents et des produits de sorption identifiés, les mécanismes de sorption possibles sont les réactions suivantes :



Grâce à la RMN du vanadium, un autre composé, formé à partir de la libération d'HF est identifié. Il est généré selon la réaction :



Ainsi, le mécanisme global de sorption est le suivant :



Si le mécanisme de sorption montre que le composé MgF₂ reste présent et réagit partiellement au travers de ses groupements OH, y-a-t-il la même réactivité en présence de KMgF₃ ?

2.2.3. Adsorption de VOF₃ par KMgF₃

La sorption de VOF₃ sur KMgF₃ a été réalisée selon le même protocole expérimental que le filtre MgF₂. Les prises de masse mesurées sont plus importantes pour KMgF₃ que pour MgF₂. Il est à noter que comme pour MgF₂, les prises de masses en vanadium calculées sont en accord avec le dosage en vanadium par ICP comme l'atteste le tableau 19.

Tableau 19 : Synthèse des prises de masse des essais de sorption de VOF₃ par KMgF₃

Adsorbant	KMgF ₃ brut	KMgF ₃ traité
Essai 1	22,4	24,6
Essai 2	17,5	26,3
Essai 3	18,0	32,1
Prise de masse moyenne (%)	19,9	28,4
Écart-type	2,7	3,9
Prise de masse en vanadium moyenne (%)	8,2	11,7
Vanadium dosé par analyse ICP (% massique)	8,3	11,5

La différence de 42 % en faveur de KMgF₃ ne peut être expliquée par une surface spécifique plus élevée (82 contre 72 m².g⁻¹ pour MgF₂ soit 14 % de différence). La présence de potassium, capable de se combiner avec le vanadium, est bénéfique pour la sorption de vanadium, comme le confirme les résultats de la thèse de C. Pépin [PEP-2013].

Par ailleurs, l'aspect des produits de sorption est modifié également. Après 24 heures de contact avec VOF₃, les pastilles de MgF₂ sont devenues oranges. Avec KMgF₃, la poudre est de couleur jaune pâle comme le montre la Figure 87.



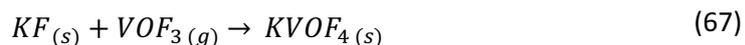
Figure 87 : Aspect du filtre KMgF_3 après 24h de temps de contact avec VOF_3

Les diffractogrammes X des produits de sorption exposés à VOF_3 sont présentés dans la Figure 88.

Figure 88 : Diffractogrammes X des produits de sorption entre KMgF_3 et VOF_3

Quel que soit l'adsorbant utilisé, les pics de diffraction principaux sont attribués à KMgF_3 . En revanche, de nouvelles phases ont été identifiées suite au contact avec le polluant. Celles-ci sont détectées avec KMgF_3 traité, adsorbant pour lequel la sorption a été plus efficace. Les phases identifiées sont MgF_2 et KVOF_4 .

La présence de MgF_2 implique la dissociation de KMgF_3 en MgF_2 et KF . Le KF libéré réagit avec VOF_3 selon le mécanisme suivant :



Les pics de diffraction X de KVOF_4 dans les diffractogrammes corroborent ce mécanisme. L'analyse par DRX confirme un mécanisme de chimisorption de VOF_3 sur KMgF_3 . Les spectres FTIR des

produits de sorption entre VOF_3 et KMgF_3 sont présentés dans la Figure 89 et l'assignation des bandes de vibration dans le tableau 20.

Tableau 20 : Attribution des bandes infrarouges des spectres de la Figure 88

Nombre d'onde expérimental (cm^{-1})	Nombre d'onde rapporté (cm^{-1})	Attribution	Référence
3444	3400	$\nu_{\text{O-H}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	DHA-2011
2344	2349	$\nu_{\text{C=O}}$ de l'air	AUC-2016
1651	1600	$\nu_{\text{O-H}}$ de $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$	DHA-2011
1000	1039	$\nu_{\text{V=O}}$ VOF_3	BEA-1970
820	806	$\nu_{\text{V-O}}$ VOF_3	ZID-2000
648	620	$\nu_{\text{V-O}}$ VOF_3	BEA-1970
456	435	$\nu_{\text{Mg-F}}$ KMgF_3	PER-1964

Figure 89 : Spectres FTIR des produits issus de la sorption de VOF_3 par KMgF_3

Les bandes infrarouges identifiées confirment la présence de VOF_3 dans le produit de sorption par KMgF_3 . Contrairement à MgF_2 , l'intensité des pics est plus grande pour KMgF_3 traité par rapport au précurseur brut car il y a plus de vanadium adsorbé.

La surface spécifique étant équivalente (85 contre 81 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les composés bruts et traités respectivement), la présence de potassium minimise la perte de groupements hydroxyles ($\text{KMgF}_{2,9}(\text{OH})_{0,1}$ contre $\text{KMgF}_{2,99}(\text{OH})_{0,01}$ pour les produits bruts et traités). Au contraire, la prise de masse en vanadium est supérieure pour le produit traité. L'accessibilité au potassium est améliorée soit par l'augmentation de la cristallinité (la longueur de cohérence passe de 170 à 208 Å du filtre brut au traité) soit par l'augmentation de la taille moyenne des pores (78 à 95 Å après traitement). Pour un processus de chimisorption pur, le second critère serait probablement le plus influent.

Dans un mécanisme de chimisorption, une seule couche de produit se dépose à la surface de l'adsorbant, KVOF_4 dans ce cas. Or ce composé cristallisé est détecté par DRX. De la diffusion à l'état solide est nécessaire pour former un composé capable de diffracter les rayons X, c'est-à-dire qu'il est nécessaire d'avoir une taille des cristallites minimale. Une meilleure cristallisation couplée à une taille des mésopores plus large, sans baisse significative de la surface spécifique, explique la meilleure capacité de sorption de VOF_3 par KMgF_3 traité par rapport au filtre brut.

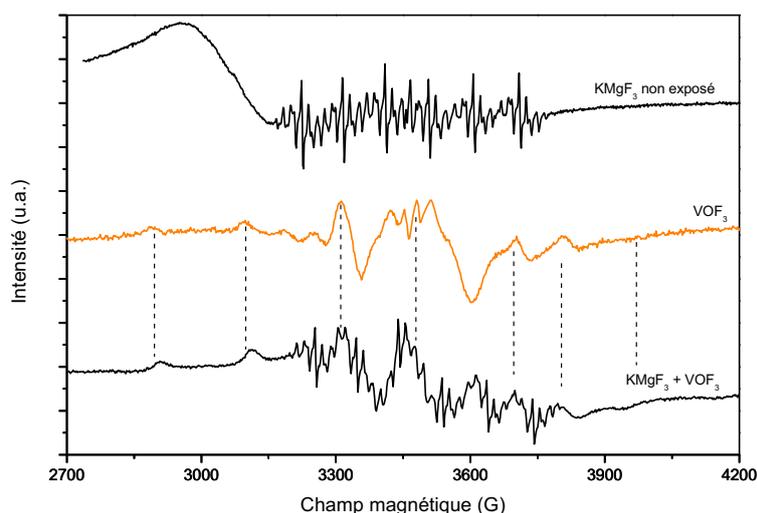


Figure 90 : Spectre RPE du système $\text{KMgF}_3/\text{VOF}_3$ après 24 heures de temps de contact

Le spectre du produit de sorption de VOF_3 par KMgF_3 (Figure 90) est la concaténation des spectres caractéristiques de KMgF_3 et de VOF_3 . En effet, les structures superhyperfines liées à la présence de manganèse dans le MgF_2 initial de KMgF_3 et des lacunes du vanadium pour VOF_3 se superposent dans le spectre du produit de sorption. Cela confirme que la sorption du polluant a lieu à la surface de l'adsorbant sans modification de l'environnement des défauts paramagnétiques dans VOF_3 et KMgF_3 . Ce résultat suggère aussi une physisorption.

Figure 91 : Spectres Raman des produits de sorption de VOF_3 par KMgF_3

L'assignation des bandes Raman identifiées dans les spectres de la Figure 91 est donnée dans le Tableau 21.

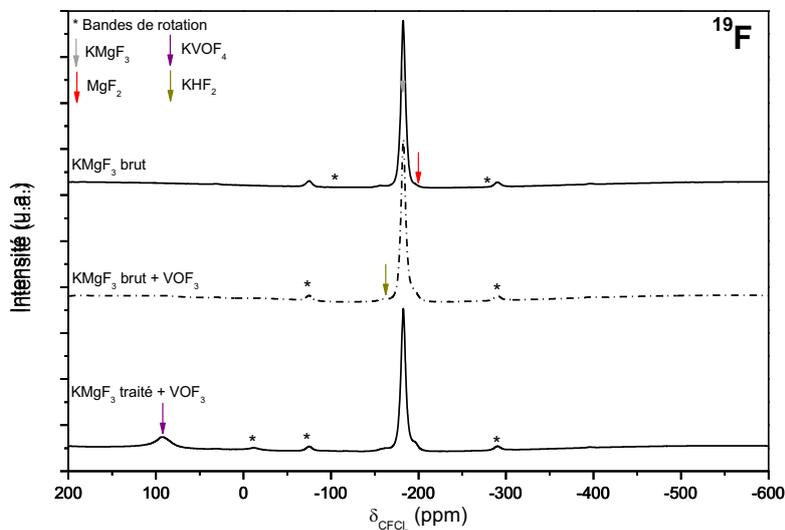
Tableau 21 : Attribution des bandes Raman des spectres de la Figure 90

Décalage Raman expérimental (cm^{-1})	Décalage Raman rapporté (cm^{-1})	Attribution	Référence
1038	1018	$\nu_{\text{V=O}}$ KVOF_4	LOZ-2015
1021	1057	$\nu_{\text{V=O}}$ VOF_3	CLA-1973
1009			
790	721	$\nu_{\text{V-F}}$ VOF_3	CLA-1973
780			
670	664	ν_{VF_2} $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2 \text{KF}$	BRA-1996
650	643	$\nu_{\text{V-F}}$ KVOF_4	LOZ-2015
605	618	$\nu_{\text{V-F}}$ KVOF_4	LOZ-2015
270	285	ν_{VF_2} $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2 \text{KF}$	BRA-1996
198	199	σ_{VF_2} $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2 \text{KF}$	BRA-1996
185	178	σ_{VF_2} $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2 \text{KF}$	BRA-1996

Une seule bande a pu être identifiée avec KMgF_3 brut et lié à la présence du composé VOF_3 . En revanche, plusieurs bandes sont présentes pour l'adsorbant traité. Ces bandes sont liées à la présence de plusieurs composés :

- Le polluant VOF_3 qui est adsorbé en surface du filtre chimique (physisorption),
- KVOF_4 confirmant la réactivité de KF avec VOF_3 (chimisorption),
- $\text{VO}_2\text{F} \cdot 2\text{KF}$ issu d'une réactivité de VOF_3 avec les groupements OH et KF (chimisorption).

Comme pour MgF_2 , un mécanisme de chimisorption est identifié pour la sorption de VOF_3 sur KMgF_3 . Il semble complété par un mécanisme de physisorption. La Figure 92 présente les spectres RMN du fluor et du proton des adsorbants après leur mise en contact avec VOF_3 .



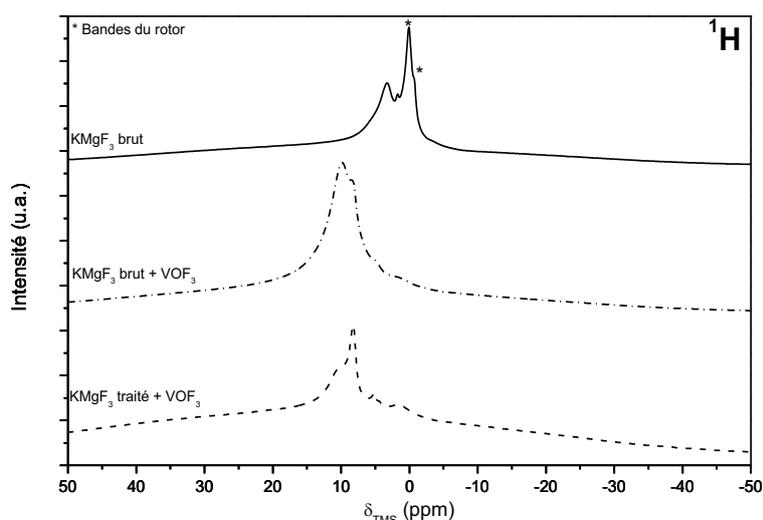


Figure 92 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des produits de sorption de VOF_3 par KMgF_3

Les spectres RMN du fluor possèdent les contributions des produits identifiés lors de la caractérisation des adsorbants initiaux. Les bandes de KMgF_3 et l'épaule liée à MgF_2 sont présents après la sorption. La bande de MgF_2 est plus intense après la sorption de VOF_3 en accord avec le diffractogramme X montrant la présence de MgF_2 . Par ailleurs, de nouveaux composés sont identifiés sur les spectres RMN du fluor. Il s'agit des composés KHF_2 (lié à la bande du groupement HF_2^- au déplacement de -161 ppm) et KVOF_4 (lié à la bande des interactions vanadyle – fluor à $+92$ ppm).

Les ensembles d'observation confirment la dissociation de KMgF_3 en KF et MgF_2 et la réactivité préférentielle du vanadium avec le potassium. La formation de KHF_2 indique que contrairement à MgF_2 , il ne semble pas y avoir de libération d' HF car celui-ci reste piégé sous la forme KHF_2 . Les données extraites de la Figure 83 corroborent ce fait. En présence de KMgF_3 , la pression diminue dans un premier temps et se stabilise entre 13 et 18 mbar à l'intérieur de la chambre. L'augmentation puis la diminution légère suggère qu'un produit gazeux est formé et est consommé en même temps pendant la réaction.

Concernant l'analyse des spectres RMN du proton, la présence de VOF_3 atténue les intensités des signaux des pics des groupements OH dans KMgF_3 (bande à $+3$ ppm). Des bandes présentes dans la région de $+10$ ppm, comme pour MgF_2 , confirme une interaction entre les protons et les composés du vanadium.

La Figure 93 présente les spectres RMN du vanadium des produits de sorption de VOF_3 par KMgF_3 . La bande isotrope principale rapportée à un déplacement chimique de -808 ppm correspond à une interaction VOF_4^- caractéristique du composé KVOF_4 . Ce produit ayant été déjà caractérisé par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman, il confirme l'affinité du vanadium avec le potassium au sens de Lewis.

Afin d'amplifier les signaux RMN, une synthèse en bombe hydrothermale a été réalisée : le spectre RMN du vanadium montre la formation d'une nouvelle phase KVO_2F_2 avec une bande

mesurée à un déplacement de -572 ppm. Ce produit est issu de la réaction entre les groupements OH et VOF_3 avec le KF dissocié de KMgF_3 . La formation du composé VO_2F est identique à celle observée avec MgF_2 précédemment. En laissant hydrolyser le produit de sorption à l'air, la formation de ce produit s'accélère.

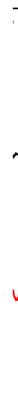


Figure 93 : Spectres RMN du vanadium des produits de sorption du polluant VOF_3 par KMgF_3

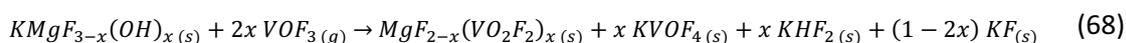
Lors de la sorption de VOF_3 par MgF_2 , un dégagement d'acide fluorhydrique a été identifié. Afin de savoir si ce phénomène est répété en présence de KF ou non comme le suggère la RMN du fluor 19, une étude FTIR du ciel gazeux dégagé lors de la sorption dans KMgF_3 a été réalisée. Sur les spectres de la Figure 82, les bandes de VOF_3 sont identifiées ainsi qu'une série de bandes liée à la présence d'HF. La Figure 94 présente un agrandissement spectre infrarouge du ciel gazeux présent lors de la sorption.

Figure 94 : Agrandissement du ciel gazeux de la source de VOF_3 et de la réaction $\text{KMgF}_3 - \text{VOF}_3$

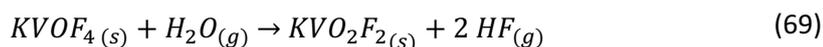
Les bandes d'HF sont présentes en présence de la source de VOF₃ et initialement lors de la sorption entre KMgF₃ et VOF₃. A la fin de l'essai de sorption, ces bandes sont présentes mais il n'y a pas de variation de l'intensité des bandes, impliquant qu'il n'y a pas de libération d'HF au cours de la sorption.

Contrairement à MgF₂, le gaz libéré se combine avec le fluorure de potassium émis lors de la dissociation de KMgF₃. KF est un composé ayant une bonne affinité avec l'acide fluorhydrique et le produit de cette réaction est le sel KHF₂. Ce produit est identifié sur le spectre RMN du fluor 19 présenté en Figure 902.

Suite aux différentes caractérisations présentées, le mécanisme de sorption identifié pour l'adsorbant KMgF₃ est le suivant :



En présence d'air, la réaction d'hydrolyse se réalise de la façon suivante :



Quel que soit le composé d'adsorption utilisé, MgF₂ ou KMgF₃, des mécanismes de chimisorption sont identifiés. Les groupements OH, modulables grâce à un traitement par fluoration, sont les principaux sites où la réaction se produit. La principale différence réside dans le fait que KMgF₃ se dissocie en KF et en MgF₂ et que KF forme de nouveaux composés issus de sa réactivité avec le polluant, à savoir KVOF₄, et avec HF libéré pour générer KHF₂. Dans les deux cas, une physisorption additionnelle n'est pas à exclure sur la base des résultats de la spectroscopie RPE.

Ces adsorbants, efficaces sur VOF₃, sont-ils résistants vis-à-vis de la matrice à purifier, à savoir l'hexafluorure d'uranium liquide ? La réponse permettra de choisir entre les deux filtres chimiques. A ce stade, l'avantage est à KMgF₃ du fait de ses capacités d'adsorption supérieures liées à la présence de potassium. La problématique de mise en forme, granules pour MgF₂ et poudre pour KMgF₃, viendront après avoir déterminé la résistance de ces filtres vis-à-vis de l'UF₆ liquide.

2.3. Étude de la réactivité de MgF_2 et KMgF_3 avec l' UF_6 liquide

2.3.1. Réactivité de MgF_2 avec l' UF_6 liquide

Maintenant que les mécanismes réactionnels de sorption de VOF_3 sur les filtres MgF_2 et KMgF_3 sont connus, il convient de vérifier la résistance des adsorbants vis-à-vis de l'hexafluorure d'uranium. Comme il a été mentionné dans le chapitre 1, des études ont indiqué que les solubilités de MgF_2 et de KF dans l' UF_6 liquide sont faibles (inférieures à 0,6 % en masse) [NIK-1975].

Afin de réaliser des manipulations dans l'hexafluorure d'uranium, un montage expérimental spécifique doit être utilisé. La Figure 95 présente le dispositif utilisé pour étudier la réactivité des filtres chimiques.

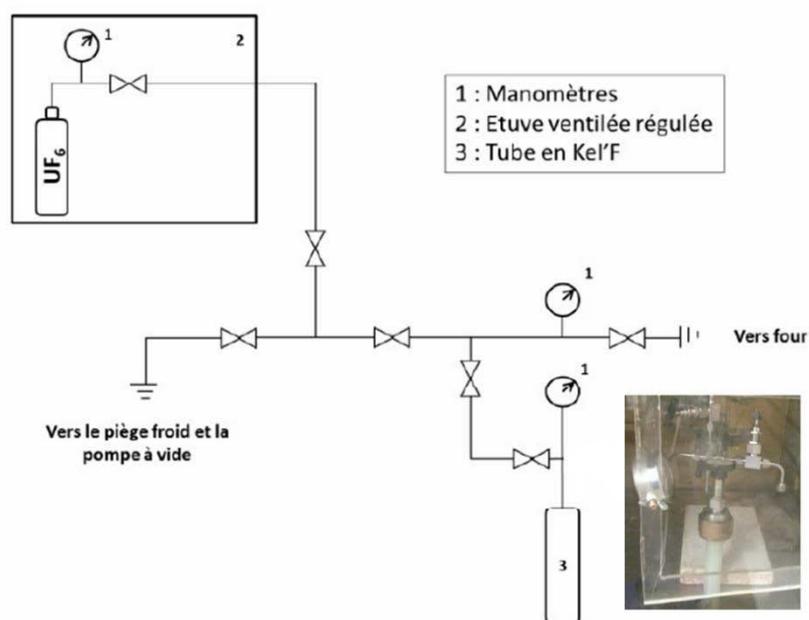


Figure 95 : Montage expérimental pour étudier la résistance des filtres chimiques à l' UF_6 liquide

L' UF_6 est stocké dans une étuve régulée afin d'être maintenu à l'état gazeux. L'ensemble des canalisations est aussi chauffé afin de conserver cet état de la matière. A l'aide d'une double détente, l'uranium circule dans le système et des manomètres permettent de connaître la quantité introduite dans le montage.

Une partie démontable, présentée dans l'insert, est composée d'un tube en Kel'F dans lequel est introduit le filtre chimique. Le choix de ce matériau permet de manipuler dans des conditions de température et de pression élevées (pression de travail de 3 bars et température de 80 °C). Un manomètre est présent afin de vérifier que le montage est étanche.

Une fois les granules de MgF_2 introduites et le vide réalisé dans l'ensemble du montage, le tube en Kel'F est refroidi à l'azote liquide. Cette étape permet de condenser l' UF_6 extrait de la bouteille et circulant dans le dispositif. Dès que la pression introduite est suffisante afin d'immerger les granules, la partie démontable est déconnectée du montage et introduite dans une étuve ventilée. Un thermocouple permet de s'assurer que la température du montage est constante tout au long de la manipulation.

A la fin de l'expérience, l' UF_6 et les gaz produits pendant la réaction sont collectés dans le piège froid et les granules sont recueillis afin de caractériser les produits de la réaction. Deux durées d'immersion ont été choisies pour cette étude : 2 et 3 jours en continu. Étant donné que la durée moyenne d'une coulée d' UF_6 liquide industrielle est de 15 minutes, cette expérience permet de simuler approximativement 180 et 250 coulées d'uranium.

Le Tableau 22 présente les résultats expérimentaux des essais de résistance de MgF_2 vis-à-vis de l' UF_6 liquide.

Tableau 22 : Synthèse expérimentales des mesures de résistance de MgF_2 avec l' UF_6 liquide

	Temps de contact (h)	Température moyenne ($^{\circ}\text{C}$)	Prise d'essai MgF_2 (mg)	Ratio molaire $\text{UF}_6/\text{Ads.}$	Variation de masse (%)
Essai 1	43,5	84,2	103,8	1,6	+ 21
Essai 2	61,5	80,7	69,6	1,3	+ 15

La quantité d'uranium introduite est toujours en excès afin de favoriser la réactivité avec l'adsorbant si elle existe. La variation de masse à l'intérieur des granules est positive, ce qui indique que de l'uranium est adsorbé par les granules ou qu'il a réagi et formé de nouveaux composés solides qui se sont déposés sur le filtre.

Initialement, les granules de MgF_2 sont blancs mais à la fin de l'immersion, les granules sont de couleur vert pâle comme le montre la Figure 96.



Figure 96 : Aspect de MgF_2 suite à son immersion dans l' UF_6 liquide

Figure 97 : Diffractogrammes X des produits d'immersion de MgF_2 dans l' UF_6 liquide

Les diffractogrammes X des produits d'immersion de la Figure 96 présentent deux composés uranifères en plus de l'adsorbant MgF_2 présent initialement. Il s'agit de l'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 et du tétrafluorure d'uranium UF_4 . Toutefois, les pics de ce dernier produit sont peu intenses et sa présence l'est sous forme de traces.

La présence d'oxyfluorure d'uranium est due à la réactivité des groupements hydroxyles présents dans le composé MgF_2 , seules sources d'oxygène car le montage reste étanche tout au long des manipulations. Par conséquent, lors de la présence simultanée d' UF_6 et de VOF_3 dans le procédé industriel, il existera un effet de compétition entre ces deux composés pour la réactivité sur les sites OH. A la fin des essais d'immersion, un dépôt de couleur jaune, visualisé dans la Figure 97, est également collecté.



Figure 98 : Aspect du dépôt jaune présent sur les parois suite à l'immersion de MgF_2 dans l' UF_6 liquide

La Figure 98 présente le diffractogramme X du dépôt récupéré sur les parois du tube en Kel'F.

Figure 99 : Diffractogramme X du dépôt observé sur les parois du tube après l'immersion dans l' UF_6 liquide

Une seule phase uranifère a pu être identifiée suite à l'analyse DRX, l'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 . Ce qui confirme la réactivité de l' UF_6 avec les groupements OH présents dans MgF_2 .

Le spectre RPE du produit d'immersion (Figure 99) présente la même allure que le composé MgF_2 initial. Toutefois, une structure superhyperfine est mieux visible après le passage de l' UF_6 liquide. Celle-ci, avec 3 composantes apparaît clairement sur le spectre du produit. Sa constante de couplage hyperfine A est de 255 G tandis que son facteur de Landé g est de 2,18 caractéristique pour les couplages avec les métaux lourds comme l'uranium dans ce cas.

Figure 100 : Spectre RPE du produit d'immersion de MgF_2 dans l' UF_6 liquide

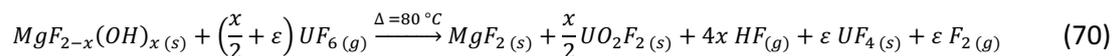
Deux noyaux peuvent être impliqués dans cette structure : soit les protons ^1H soit les atomes de fluor ^{19}F . Dans les deux cas, le spin I de ces noyaux est de $\frac{1}{2}$ confirmant la présence de 3 composantes. A la lumière de cette structure superhyperfine sur le filtre exposé à l' UF_6 liquide, les mêmes contributions sont observables sur le filtre MgF_2 initial avec une intensité très atténuée.

Le centre paramagnétique voit sa densité de spin augmentée lors de l'exposition à l' UF_6 liquide. Son origine reste indéterminée mais elle peut impliquer un défaut de structure comme une lacune en fluor ou une substitution du fluor en groupement hydroxyle.

Compte-tenu que la phase UO_2F_2 a été identifiée par DRX, un transfert de l'oxygène du filtre vers le noyau d'uranium est suggéré. Ainsi, l'hypothèse d'une perte de protons ^1H est crédible. La SSHF, dans le cas où elle est liée aux noyaux d'hydrogène devrait diminuer d'intensité dans ce cas. Elle peut être alors induite par un défaut entouré de deux noyaux de fluor générant $2\text{NI} + 1$ soit 3 signaux.

Un signal additionnel est aussi présent (correspondant à l'encadré en trait plein sur la Figure 66). Le facteur de Landé de ce signal, centré à 3455 G, est de 2,21. Il ne peut pas être attribué à UO_2F_2 car l'uranium est présent au degré d'oxydation (+VI) et ne possède pas d'électron célibataire dans sa couche de valence. Un degré d'oxydation plus faible généré par la réaction est possible avec l'adsorbant, comme le suggère la formation d' UF_4 , identifiée par l'analyse DRX.

Compte-tenu des analyses réalisées, le mécanisme envisagé pour la réaction de l' UF_6 liquide avec MgF_2 est le suivant :



Où ε représente une quantité très faible. En effet, la présence d'UF₄ implique une réaction d'oxydoréduction avec la réduction de l'uranium. Compte tenu du mécanisme, ce sont les atomes de fluor libérés qui ont dû s'oxyder selon la réaction suivante :



Soit en additionnant membre à membre les équations :



Cette étude montre la stabilité du filtre MgF₂ vis-à-vis de l'UF₆ liquide, y compris sous l'impact de 250 coulées industrielles. Cependant, un effet de compétition sur la réactivité avec les groupements OH et VOF₃ sera à prévoir. Cette stabilité sera-t-elle vérifiée pour KMgF₃ ?

2.3.2. Réactivité de KMgF₃ avec l'UF₆ liquide

Le même protocole expérimental a été réalisé pour le composé KMgF₃. Le Tableau 23 présente les données expérimentales obtenues avec les essais sur KMgF₃, pastillé pour les besoins de l'expérience.

Tableau 23 : Synthèse des variations de masse expérimentales suite à l'immersion de KMgF₃ par l'UF₆ liquide

	Temps de contact (h)	Température moyenne (°C)	Prise d'essai KMgF ₃ (mg)	Ratio molaire UF ₆ /Ads.	Variation de masse (%)
Essai 1	44	80,7	125,7	2,4	+ 16
Essai 2	63,5	81,6	109,1	2,6	+ 19

La prise de masse moyenne est du même ordre de grandeur que pour l'adsorbant MgF₂. Cela implique également une réactivité de l'UF₆ liquide sur le composé. Avant son immersion, le concassé de KMgF₃ est de couleur blanche. Or, après immersion, le produit change de couleur et devient jaune orangé comme le montre la Figure 100.



Figure 101 : Aspect du concassé de KMgF₃ avant immersion (à gauche) et après immersion (à droite)

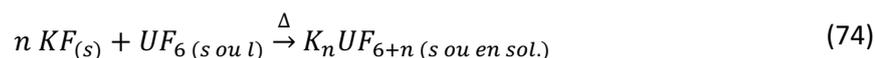
Les diffractogrammes X des produits d'immersion de KMgF₃ dans l'UF₆ liquide (Figure 101) présentent de nombreux pics de diffraction et 6 phases cristallines sont identifiées. Ces produits peuvent être classés en 3 catégories :

- Les adsorbants chimiques MgF₂ et KMgF₃. La prédominance des pics de MgF₂ est à remarquer sur les pics les plus intenses du diffractogramme X, les pics de KMgF₃ sortent à peine du bruit de fond,
- Les composés uranifères « simples » tels qu'UF₄ et UO₂F₂. Ces produits ont été également identifiés lors de l'immersion de MgF₂ par l'UF₆ liquide,
- Les composés uranifères « de recomposition » comme KUF₆ et K₂UF₈. Il s'agit de produits issus de la réaction de KF avec l'UF₆ liquide.

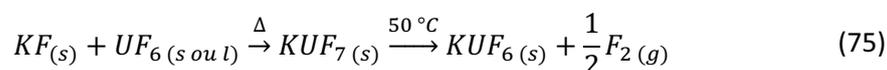
Figure 102 : Diffractogrammes X des produits de la réaction entre KMgF₃ et l'UF₆ liquide

Ces produits identifiés montrent que, comme avec le polluant VOF₃, KMgF₃ se dissocie en KF et en MgF₂. La réactivité de MgF₂ avec l'UF₆ liquide étant connue, il reste à comprendre comment des composés comme KUF₆ et K₂UF₈ peuvent se former dans ces conditions.

Bien que la solubilité de KF dans l'UF₆ liquide soit faible (0,6 % en masse), KF est capable de s'associer avec l'UF₆ pour former des composés ternaires potassium – uranium – fluor. Le mécanisme général de cette réaction est la suivante :



Dans le cas où $n = 2$, le produit obtenu est le composé K₂UF₈, identifié dans les diffractogrammes de la Figure 101. Concernant le produit KUF₆, il est issu de la dismutation de KUF₇ selon le mécanisme :



Cette opération s'effectue à basse température et à pression réduite [BOC-2009]. Ces conditions sont obtenues lors du raccordement du tube en Kel'F sur le banc d' UF_6 . Cela expliquant la présence du composé dans le diffractogramme X.

La Figure 102 présente le spectre RPE obtenu suite à l'immersion de KMgF_3 dans l' UF_6 liquide.

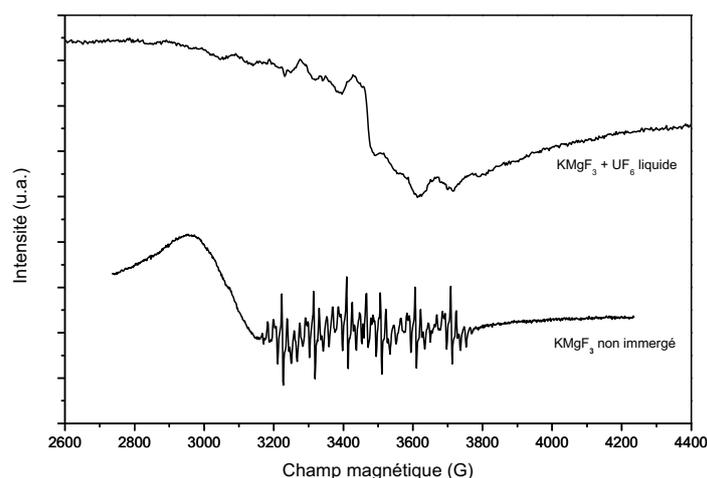


Figure 103 : Spectre RPE du produit d'immersion de KMgF_3 dans l' UF_6 liquide

Initialement, KMgF_3 possède une structure superhyperfine due à la présence de défauts dans les centres K des mailles cristallines. Suite à son immersion, le spectre du produit ressemble à celui du produit de la réaction entre MgF_2 et l' UF_6 .

Selon la RPE, technique d'analyse extrêmement sensible, la phase KMgF_3 est détruite, son signal caractéristique disparaissant dans les limites de détection du spectromètre en bande X. MgF_2 étant généré, accompagné d' UF_4 , les similitudes avec MgF_2 exposé à l' UF_6 liquide (comme l'atteste la Figure 103) sont attendues, même si le système est plus complexe avec KMgF_3 .

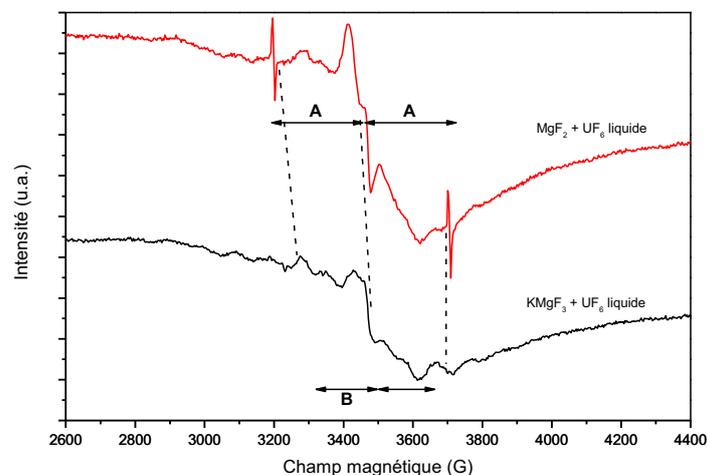
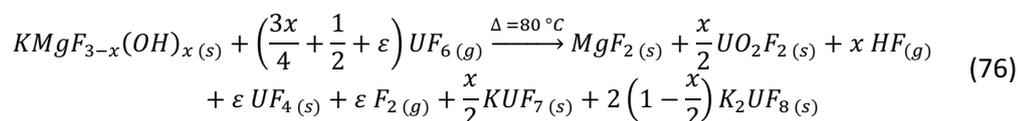


Figure 104 : Spectres RPE des produits d'immersion de MgF_2 et KMgF_3 dans l' UF_6 liquide

Les spectres des produits de réaction avec l'UF₆ liquide présentent la même allure. Leur SSHF possède 3 composantes mais leur constante de couplage diffère selon la nature du produit (255 G et g = 2,18 pour MgF₂ contre 198 G et g = 2,17 pour KMgF₃). Le facteur g évolue peu compte-tenu du voisinage uranifère dans le produit mais une constante plus faible induit que le potassium influe dans la configuration du produit final.

Le mécanisme général de la réaction entre l'UF₆ liquide et KMgF₃ s'écrit :



Ces essais ont montré que KMgF₃ réagit également avec l'hexafluorure d'uranium. Dans ce cas, les groupements OH entrent aussi en compétition avec VOF₃ pour la réactivité sur ces sites. Toutefois, cet adsorbant va se dismuter et le KF séparé va également réagir avec l'UF₆. La formation de composés ternaires potassium – uranium – fluor diminuera la teneur en uranium avant son enrichissement isotopique.

Si KMgF₃ possède des performances d'adsorption avantageuses par rapport à MgF₂, sa résistance vis-à-vis de l'UF₆ liquide s'avère problématique. Pour cette raison, les essais de recyclage de l'adsorbant seront réalisés uniquement avec le fluorure de magnésium MgF₂. Celui-ci présente l'avantage d'être déjà industrialisé sous forme de granules, plus facilement manipulables pour une application industrielle.

Cet ensemble de facteurs oriente vers MgF₂ pour le choix final. Son recyclage après exposition devient un enjeu important.

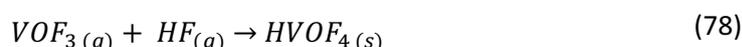
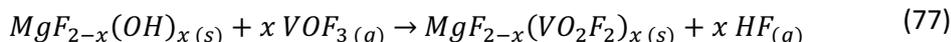
2.4. Conclusions

Dans le Chapitre 1, les mécanismes de création de filtres chimiques à haute surface spécifique ont été présentés. Que ce soit pour le fluorure de magnésium MgF₂ ou pour le fluorure de potassium et de magnésium KMgF₃, des groupements hydroxyles, issus de la voie de synthèse sol-gel sont présents. Ce sont ces groupements qui sont responsables de la réactivité dans un processus de chimisorption.

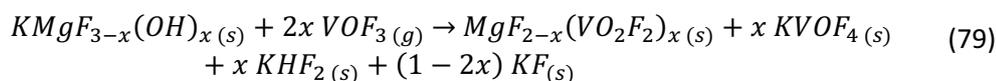
Grâce à un traitement de fluoration, il est possible de moduler la quantité de groupements OH présente dans le filtre chimique. En contrepartie, la valeur de la surface spécifique diminue sensiblement pour MgF₂ et légèrement pour KMgF₃. Il est également possible de synthétiser un fluorure de magnésium sans groupements hydroxyles avec une haute surface spécifique (35 m².g⁻¹). Ces trois produits (brut, traité et sans oxygène) ont été utilisés afin de tester leur capacité à adsorber les polluants et mettre en évidence le rôle majeur des groupements OH.

Les travaux réalisés sur l'oxyfluorure de vanadium VOF₃ montrent que le taux de sorption dépend de la quantité de groupements OH présents dans le filtre chimique. Plus leur quantité est grande et plus le taux de polluant piégé est important. Dans tous les cas, un mécanisme de chimisorption est identifié et les groupements OH constituent les principaux sites réactionnels.

Une analyse multi technique (DRX, RMN, RPE, FTIR en phases solide et gaz et Raman) a permis d'identifier les produits de réaction et les mécanismes. La physisorption n'est pas à écarter sur la base des données RPE. Dans le cas de MgF₂, les réactions impliquées sont :

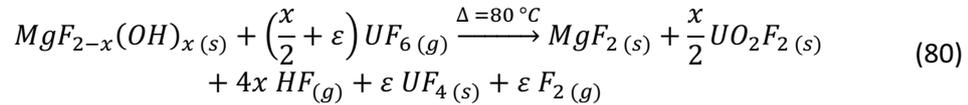


Dans le cas de KMgF₃, une séparation en KF et MgF₂ se produit et le potassium réagit également avec le polluant. Les produits de sorption sont des oxyfluorures de vanadium ainsi que des complexes entre le vanadium et le magnésium.

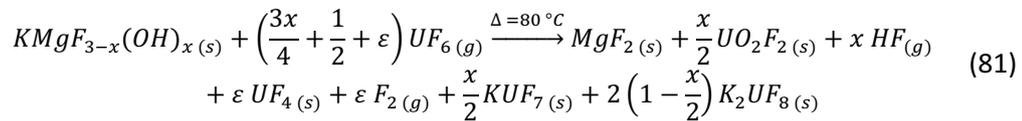


Les capacités de sorption de KMgF₃ sont supérieures du fait de la recombinaison du potassium. Les prises de masse de vanadium ont été déterminées à 11,7 et 2,1 % respectivement pour KMgF₃ et MgF₂ traités par fluoration, en bon accord avec les analyses ICP (11,5 et 2,0 % respectivement). KMgF₃ évolue favorablement au traitement de fluoration avec une augmentation de la prise de masse en vanadium (de 8,2 à 11,7 % pour les composés bruts et traités) indiquant ainsi que les groupements hydroxyles ne sont pas prépondérants contrairement à MgF₂. Dans ce cas, la fluoration induit une baisse du taux d'adsorption de 3,6 à 2,1 % du filtre brut à celui traité. La présence de potassium combinée à un accroissement de la taille des mésopores (sans changement important de la surface spécifique) accroît les capacités de sorption.

Le procédé de purification envisagé met en œuvre de l'hexafluorure d'uranium liquide. Afin de tester la résistance des filtres chimiques, des essais d'immersion de longues durées ont été réalisés (3 jours d'immersion). Les réactions chimiques ont été mises en évidence entre les groupements hydroxyles et l'uranium, impliquant un effet de compétition entre l'uranium et les polluants lorsque les produits seront mélangés dans le procédé industriel. La stabilité de MgF₂ est prouvée pendant l'immersion comme le montre le mécanisme :

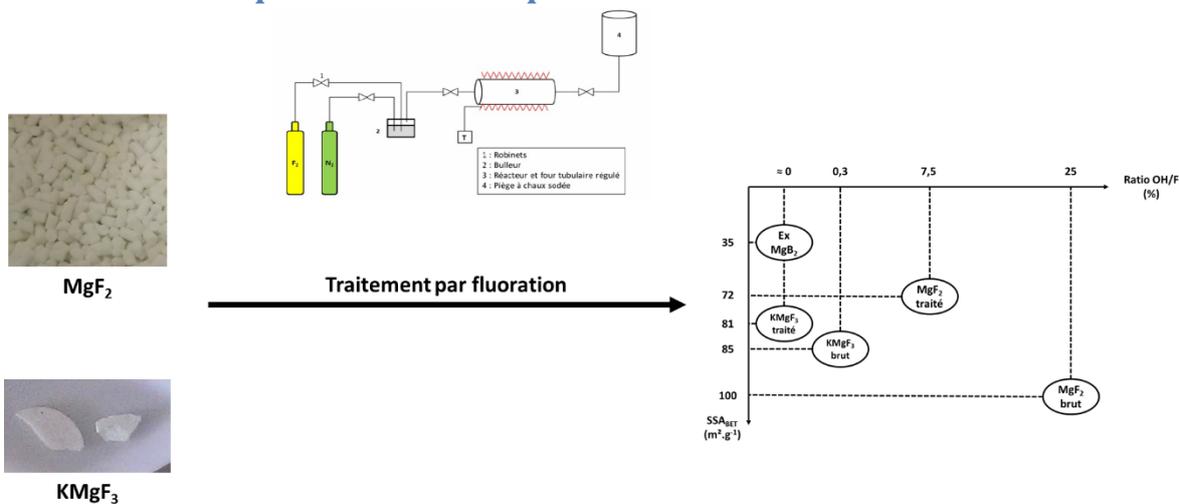


Cela n'est pas le cas pour KMgF₃. En effet, la dissociation en KF et en MgF₂ est aussi avérée en présence d'UF₆ liquide. Le potassium s'associe avec les fluorures d'uranium. Ces produits seront mélangés à l'hexafluorure, diminuant la teneur en uranium et polluant ainsi le produit final. Ce risque n'est pas autorisé dans le processus industriel.



Suite à ces essais, le fluorure de potassium MgF₂ sera le seul composé étudié pour l'étape de régénération des adsorbants. Maintenant qu'une réaction chimique a été identifiée lors de la sorption, l'objectif est de trouver les agents chimiques capables d'éliminer les produits polluants. De plus, ce traitement doit être efficace pour reconstituer un filtre capable de réadsorber les polluants lors d'un autre cycle de purification. L'ensemble des opérations de recyclage feront l'objet du Chapitre 3.

2.5.Fiche récapitulative du Chapitre 2



Filterre chimique	MgF_2	KMgF_3
Aspect des composés après sorption de VOF_3		
Prise de masse en vanadium (%)	1,3 (composé sans oxygène), 2,0 % (composé traité) et 3,6 % (composé brut)	De 8,2 (composé brut) à 11,7 % (composé traité)
Produits de sorption	$\text{MgF}_{2-x}(\text{VO}_2\text{F}_2)_x$, HVOF_4 et HF	$\text{MgF}_{2-x}(\text{VO}_2\text{F}_2)_x$, KVOF_4 , KHF_2 et KF
Sites réactifs	Groupements OH	

Filterre chimique	MgF_2	KMgF_3
Aspect des composés après sorption de l' UF_6		
Prise de masse (%)	De 15 à 21 %	De 16 à 19 %
Produits de réaction	MgF_2 , UO_2F_2 , UF_4 et F_2 (traces)	MgF_2 , UO_2F_2 , $\text{K}_x\text{UF}_{6+x}$, HF , UF_4 et F_2 (traces)
Sites réactifs	Groupements OH	

2.6. Références utilisées dans ce chapitre

- AUC-2016 J. J. Auclair, *Spectroscopie FTIR – Spectre du bruit de fond – Adsorption de CO₂ et H₂O dans l'air*. Disponible en ligne sur <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/background.htm>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- BEA-1970 I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds, G. A. Ozin, *Vibrational spectra of some oxide halides of the transition elements with particular reference to gas-phase and single-crystal Raman spectroscopy*. Journal of the Chemical Society A, 1210 – 1216, **1970**
- BEN-2014 R. Benzouaa, *Purification de l'hexafluorure d'uranium*. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, **2014**
- BOC-2009 A. Bock, *Etude de la réactivité de l'hexafluorure d'uranium : application à la formation de composés dérivés de fluorures d'uranium et à la réaction avec les métaux et leurs alliages*. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, **2009**
- BRA-1996 S. A. Brandan, A. Ben Altabef, E. L. Varetti, *Vibrational Spectra and Force Constants of VO₂F₂⁻ and VO₂Cl₂⁻ anions*. Journal of Raman Spectroscopy, 27 (6), 447 – 449, **1996**
- BUR-1999 B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzare, J. Emery. *Superposition model for ¹⁹F isotropic chemical shift in ionic fluorides: From basic metal fluorides to transition metal fluoride glasses*. Chemical Physics, 249 (1), 89 – 104, **1999**
- CLA-1973 R. J. H. Clark, D. M. Rippon, *The vapour phase Raman spectra, Raman band contour analyses, Coriolis constants, force constants, and values for thermodynamic functions of the symmetric top molecules POF₃, POCl₃, VOF₃, VOCl₃, PSCl₃ and FCIO₃*. Molecular Physics, 28 (2), 305 – 319, **1973**
- DAV-2008 M. F. Davis, M. Jura, A. Leung, W. Levason, B. Littlefield, G. Reid, M. Webster, *Synthesis, characterizations and structures of complexes of dioxovanadium (V) halides VO₂F and VO₂Cl*. Dalton Transactions, 6265 – 6273, **2008**
- DEA-1999 J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry, 50th edition*. McGraw-Hill, **1999**
- DHA-2011 H. Dhaoudadi, H. Chaabane, F. Touati, *Mg(OH)₂ Nanorods Synthesized by A Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB*. Nano-Micro Letters, 3 (3), 153 – 159, 2011
- FAC-2016 Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics, *Reaction Web – properties of a species of chemical reaction*. Disponible en ligne à <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- HEI-2006 N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes, W. R. Carper, *Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, 124, 84 – 95, **2006**
- HIB-1985 R. C. Hibbert, *A ⁵¹V and ¹⁹F NMR study of vanadium (V) oxide fluoride complexes displaying vanadium – fluorine coupling*. Journal of Chemical Society, Chemical Communications, 317 – 318, **1985**
- HOW-1971 J. A. S. Howell, K. C. Moss, *Nuclear Magnetic Resonance studies on fluorine-containing compounds. Part III. The tetrafluoro-oxovanadate (V) ion*. Journal of Chemical Society, 270 – 272, **1971**
- LOZ-2015 M. Lozinsek, *Hydroxylammonium tetrafluoridooxidovanadate (V) – (NH₃OH)[VOF₄]*. Acta Chimica Slovaca, 62, 378 – 384, **2015**
- NIK-1975 N. S. Nikolaev, A. T. Sadikova, *Solubility of fluorides of certain elements in liquid uranium hexafluoride*. Soviet Atomic Energy, 39 (5), 982 – 987, **1975**
- PER-1964 C. H. Perry, G. R. Hunt, J. Ferguson, *Far-infrared reflectance and transmittance of potassium magnesium fluoride and magnesium fluoride*. Physical Review A, 134, 688, **1964**

- PRE-2005 H. A. Prescott, Z. J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske. *New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions*. Journal of Materials Chemistry, 15 (43), 4616 – 4628, **2005**
- REI-2016 H. J. Reich, *Fluorine Shifts overview*. Disponible en ligne sur <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr/f-data.htm>. Dernière consultation en ligne le 04/10/2016
- REM-1985 S. Remme, G. Lehmann, K. Recker, F. Wallrafen, *EPR and Luminescence of Mn²⁺ in MgF₂ Single Crystals*. Solid State Communications, 56 (1), 73 – 75, **1985**
- SEL-2015 A. Selmi, J. Descleves, *Document interne*. Areva NC, 2015.
- SCH-2011 G. Scholtz, C. Stosiek, J. Noack, E. Kemnitz, *Local fluorine environments in nanoscopic magnesium hydr(oxide) fluorides studied by ¹⁹F MAS NMR*. Journal of Fluorine Chemistry, 132, 1079 – 1085, **2011**
- SUP-2007 J. Supel, U. Abram, A. Hagenblock, K. Seppelt, *Technetium oxide fluoride TcO₃F preparation and properties*. Inorganic Chemistry, 46 (14), 5591 – 5595, **2007**
- TOS-1986 H. Toshiro, Y. Sakurai, S. Okada, T. Okada, J. I. Yamaki, H. Ohtsuka, *Lithiumbatterie*. Brevet Européen DE 3540074, Nippon Telegraph and Telecom Corp., **1986**
- WEB-2017 Web Sciences, Spectres UV-visibles – Spectres IR. Disponible en ligne à <http://www.web-sciences.com/documents/terminale/tedo05/teco05.php>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- ZAR-1966 M. M. Zaripov, V. S. Kropotov, L. D. Livanova, *EPR of Mn²⁺ Ions in MgF₂*. Soviet Physic Solid State, 8 (1), 181, **1966**
- ZID-2000 M. D. Zidan, A. W. Allaf, *The gas-phase on-line production of vanadium oxytrihalides VOX₃ and their identification by infrared spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part A, 56, 2693 – 2698, **2000**

CHAPITRE 3

Le recyclage des granules de MgF_2

3. Le recyclage des granules de MgF_2

3.1. La régénération des granules de MgF_2 non pollués

3.1.1. Etude du renouvellement des groupements OH

Dans le Chapitre 2, les essais de piégeage des polluants comme VOF_3 ont montré qu'un mécanisme de chimisorption s'opérait entre MgF_2 et VOF_3 et/ou UF_6 . En fonction de la quantité de groupements OH présents, le taux de piégeage de vanadium peut monter jusqu'à 8 % en masse. Au cours de la purification, ceux-ci sont consommés irréversiblement.

Il n'est pas possible de changer régulièrement l'adsorbant MgF_2 par un composé neuf pour des questions de coût et de maintenance industrielle, car cela nécessite d'arrêter la production d' UF_6 . Ainsi, la problématique s'oriente vers la mise en œuvre d'un procédé, comme montré dans la Figure 105, éliminant les polluants retenus et régénérant les groupements OH afin d'adsorber à nouveau des polluants. Cette régénération chimique doit s'accompagner de la conservation de la surface spécifique, qui constitue l'interface d'échange avec le liquide pollué. Une étape de fluoration sera éventuellement nécessaire à la fin afin de contrôler le ratio OH/F sur le produit final.

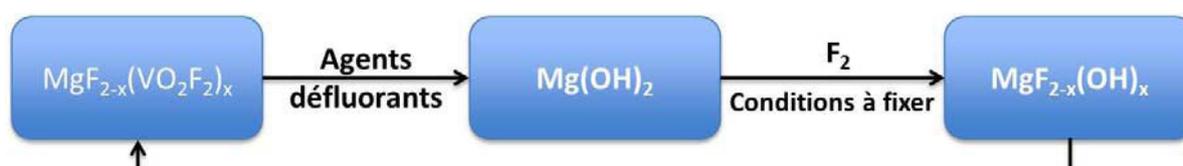


Figure 105 : Schéma de principe de la régénération de MgF_2 pour le piégeage de polluants dans l' UF_6 liquide

Une équipe de chercheurs a déjà mis en œuvre une voie afin de transformer le fluorure de magnésium en hydroxyde de cet élément [BOO-2003]. Selon Booster, l'objectif de ces travaux était de transformer MgF_2 en un composé magnésien « vendeur ».

Le mode opératoire de la Figure 106 servira de point de départ afin de convertir totalement ou partiellement des groupements fluorés en hydroxyles. Pour cela, une solution alcaline (soude ou potasse) est versée sur des granules MgF_2 non exposés à l'uranium et au vanadium. Le choix des solutions de soude et/ou de potasse est lié à la bonne affinité avec les atomes de fluor du sodium et du potassium.

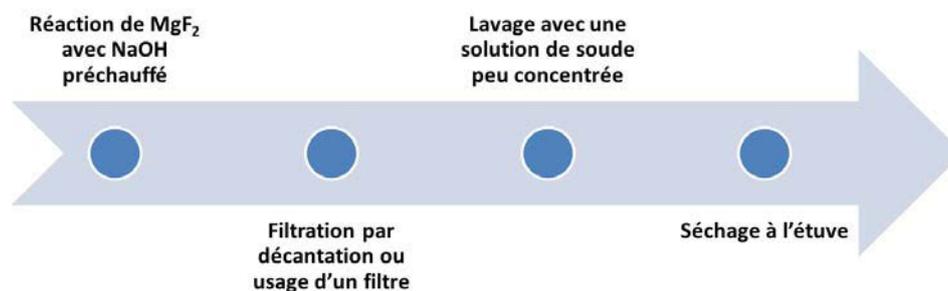


Figure 106 : Schéma de préparation de $Mg(OH)_2$ à partir de MgF_2 selon Booster et al.

Le mode opératoire mis en place au LCR (Cf. Figure 107) prévoit deux lavages avec la solution alcaline : la première à partir d'une solution concentrée et la seconde après filtration avec une solution diluée. Le deuxième traitement permet d'accéder aux atomes de fluor résiduels qui

n'auraient pas réagi lors du premier lavage. Après séchage à l'étuve, les granules sont fluorés afin d'ajuster le rapport OH/F.

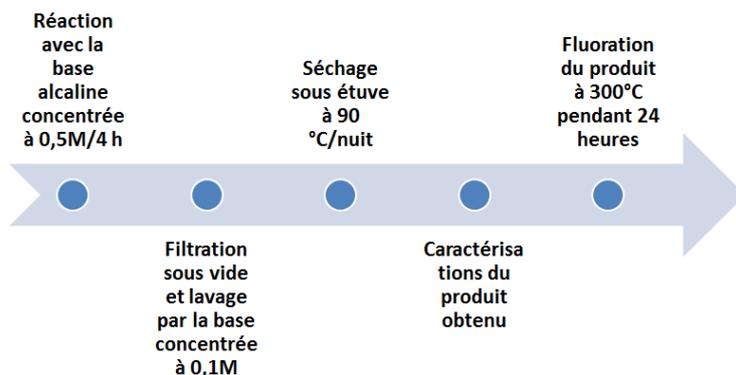
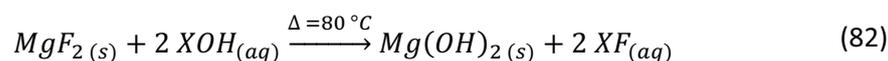


Figure 107 : Mode opératoire pour le traitement d'un fluorure de magnésium non pollué

Le mécanisme réactionnel envisagé lors de la conversion est le suivant, où X représente les ions alcalins Na⁺ ou K⁺ :



D'un point de vue thermodynamique à 80 °C, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G^\circ$ est de – 2130 kJ.mol⁻¹ de MgF₂ [FAC-2016]. Cela implique que les réactions sont spontanées dans le sens de la réaction écrite ci-dessus.

Deux phases sont identifiées sur les diffractogrammes X (Figure 108) pour un traitement à la soude ou à la potasse. Les pics les plus intenses sont attribués à l'hydroxyde de magnésium tandis que les plus faibles correspondent au MgF₂ initial. Ainsi, le traitement alcalin permet de convertir le fluorure en hydroxyde, notablement plus dans le cas du NaOH que de KOH.

Figure 108 : Diffractogrammes X des produits de réaction de MgF₂ avec des solutions alcalines

Les données de DRX sont en bon accord avec la spectroscopie infrarouge qui montre l'apparition de bandes de vibration caractéristiques d'un hydroxyde de magnésium (Figure 109).

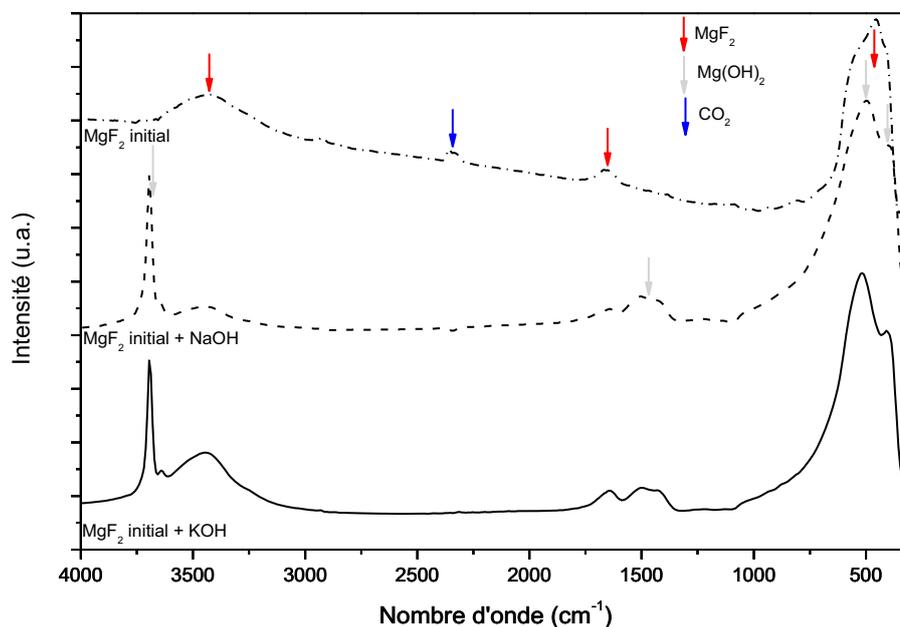


Figure 109 : Spectres FTIR du MgF₂ commercial ainsi que des produits issus des traitements alcalins

L'attribution des bandes de vibrations associées à la Figure 109 est donnée dans le tableau 24.

Tableau 24 : Attribution des bandes de vibration des spectres des produits de réaction entre MgF₂ et NaOH ou KOH

Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Nombre d'onde rapporté (cm ⁻¹)	Assignment	Référence
3700	3735	ν_{O-H} de Mg(OH) ₂	KWO-2009
3426	3400	ν_{O-H} de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
2345	2349	$\nu_{C=O}$ de CO ₂	AUC-2016
1652	1600	ν_{O-H} de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
1514	1510	ν_{Mg-O} de Mg(OH) ₂	KWO-2009
1428	1410	ν_{Mg-O} de Mg(OH) ₂	KWO-2009
507	550	ν_{Mg-O} de Mg(OH) ₂	PRE-2005
459	461	ν_{Mg-F} de MgF _{2-x} (OH) _x	PRE-2005
403	420	σ_{Mg-O} de Mg(OH) ₂	DHA-2011

Les spectres FTIR confirment ainsi la conversion partielle du fluorure de magnésium commercial en hydroxyde de cet élément. Les bandes de vibration de MgF₂ sont présentes mais de plus faibles intensités que le précurseur commercial.

Afin de connaître le taux de conversion en groupements hydroxydes, les spectres RMN du fluor et du proton ont été enregistrés (Figure 110). Les conditions d'acquisition des spectres sont identiques à celles utilisées dans le Chapitre 2.

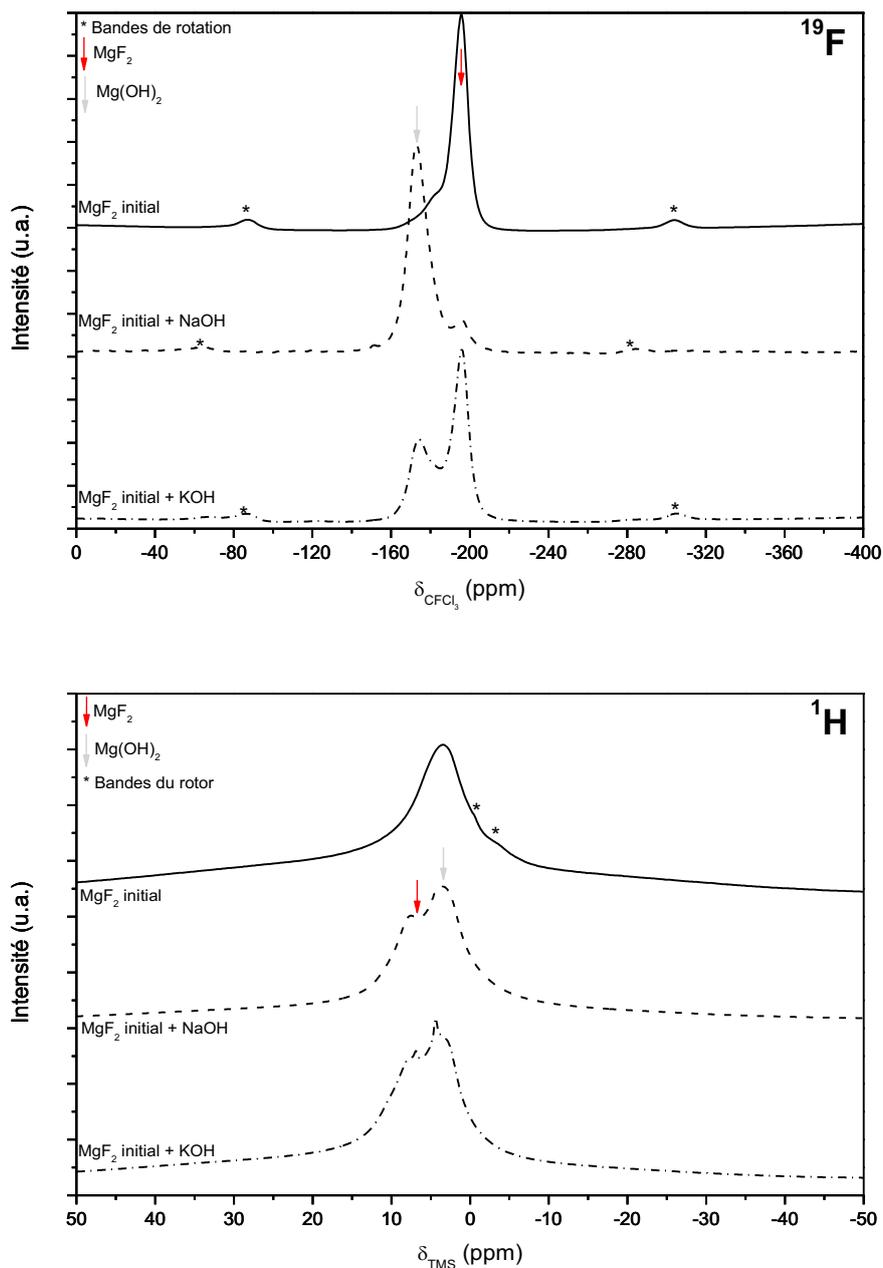


Figure 110 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) pour les produits de réaction entre MgF_2 et les solutions alcalines

Sur le spectre RMN du fluor de la Figure 110, deux bandes principales sont observables. La première identifiée à -194 ppm correspond à l'interaction fluor – magnésium dans MgF_2 [PRE-2005]. Dans le cas du composé initial, l'épaulement dû à la présence groupements OH, changeant la densité électronique sur les noyaux ^{19}F , apparaît sur la bande principale. Suite au traitement alcalin, une bande plus intense est identifiée à un déplacement chimique de -172 ppm. Cette bande est due aux interactions entre les groupements hydroxyles et le fluor pour les hydroxydes de magnésium fraîchement obtenus. Plus leur concentration augmente et plus la bande correspondante est déplacée vers les bas champs faibles.

Cette valeur expérimentale correspond aux déplacements chimiques trouvés dans la littérature [SCH-2011]. Sur les spectres RMN du fluor, la bande pour le produit traité à la soude est plus intense que celle du composé qui a réagi à la potasse. Il semble que le traitement à la soude soit plus efficace que le traitement à la potasse.

Sur les spectres RMN du proton, une nouvelle bande est présente dans les spectres. Elle est identifiée à + 3,3 ppm et correspond aux groupements hydroxyles dans le composé $Mg(OH)_2$. Ce déplacement chimique correspond aux valeurs obtenues dans la littérature [XUE-2007]. Suite au traitement, l'intensité des pics augmente. La soude et la potasse apportent bien des protons au milieu réactionnel. Par ailleurs, l'intensité des bandes (ou leur surface intégrée) est plus importante suite au traitement avec la soude que celui avec la potasse, confirmant les résultats de RMN du fluor.

La soude étant plus efficace que la potasse pour notre objectif de régénération, les produits obtenus par NaOH ont fait l'objet de la suite des investigations.

Après vérification de la conversion fluorure/hydroxyde, les paramètres essentiels à mesurer sont la porosité et la surface spécifique de l'hydroxyde obtenu après le traitement. En effet, la conservation de ces paramètres physico-chimiques permet d'assurer les nouvelles sorptions, aussi efficace, des polluants sur les cycles à venir. Les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K ont ainsi été enregistrées (Figure 111). La distribution de tailles de pores et la surface spécifique ont été extraites par les méthodes BJH et BET, respectivement.

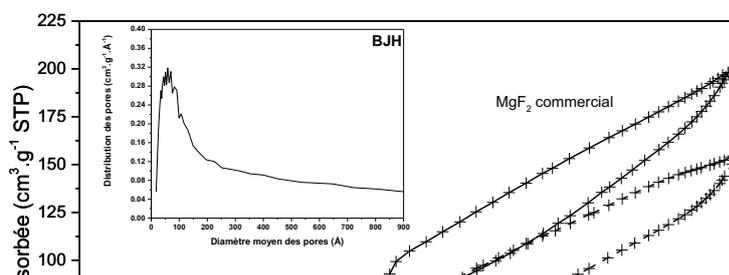


Figure 111 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K de MgF_2 commercial et de l'hydroxyde synthétisé

Les résultats des analyses BET pour les composés étudiés sont donnés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Synthèse des mesures expérimentales pour les paramètres de porosité suite au traitement alcalin

	MgF_2 commercial	$Mg(OH)_2$ synthétisé
SSA_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	147 ± 2	132 ± 2
Diamètre moyen des pores (Å)	60	75

Les deux isothermes obtenues (Figure 110) possèdent des hystérésis de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. De plus, le début des courbes à faibles pression relatives indique la présence de micropores aussi bien dans le précurseur que dans le produit final. Au cours du traitement, la surface spécifique du produit diminue peu et reste dans le même ordre de grandeur que le composé initial, 132 contre $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Par ailleurs, le diamètre moyen des pores mesuré à l'aide de la méthode BJH est cohérent à la présence de mésopores dans le filtre chimique. L'augmentation du diamètre des pores peut être la conséquence de la coalescence induite par le chauffage à $85 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant le traitement

Cette étude montre qu'il est possible de convertir un fluorure de magnésium en hydroxyde afin de renouveler les groupements OH nécessaires pour la chimisorption. La nouvelle problématique à résoudre qui en découle consiste à trouver les paramètres de fluoration optimaux afin de contrôler la surface spécifique et le ratio OH/F.

3.1.2. Étude de la fluoration des hydroxydes de magnésium fraîchement synthétisés

Un contrôle du ratio OH/F permet d'ajuster la réactivité du filtre MgF_2 vis-à-vis de l' UF_6 et des polluants. Pour cela, un traitement de fluoration est nécessaire.

Pour ce faire, le montage de fluoration utilisé pour synthétiser MgF_2 à partir du borure MgB_2 du Chapitre 2 est utilisé. Les conditions opératoires utilisées sont un traitement de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en mode dynamique pendant 7 heures. Le refroidissement et le balayage du four à l'azote ont lieu pendant la nuit.

Deux phases cristallines sont identifiées sur les diffractogrammes X de la Figure 8. Après la fluoration, les pics principaux sont attribués au fluorure MgF_2 tandis que ceux de faible intensité correspondent au réactif $Mg(OH)_2$. Cela démontre l'efficacité de fluoration dans les conditions choisies. La spectroscopie infrarouge permet les mêmes conclusions (Figure 112)

Figure 112 : Diffractogrammes X de l'hydroxyde de magnésium obtenu et des produits de sa fluoration

Figure 113 : Spectres FTIR de l'hydroxyle de magnésium synthétisé et du produit fluoré

L'identification des bandes de vibration de la Figure 113 est donnée dans le tableau 26.

Tableau 26 : Attribution des bandes infrarouges des spectres de la Figure 112

Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹)	Nombre d'onde rapporté (cm ⁻¹)	Assignment	Référence
3700	3735	$\nu_{\text{O-H}}$ de Mg(OH) ₂	KWO-2009
3440	3400	$\nu_{\text{O-H}}$ de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
1660	1600	$\nu_{\text{O-H}}$ de MgF _{2-x} (OH) _x	DHA-2011
1514	1510	$\nu_{\text{Mg-O}}$ de Mg(OH) ₂	KWO-2009
1428	1410	$\nu_{\text{Mg-O}}$ de Mg(OH) ₂	KWO-2009
840	860	$\nu_{\text{Mg-O}}$ de Mg(OH) ₂	KWO-2009
515	550	$\nu_{\text{Mg-O}}$ de Mg(OH) ₂	PRE-2005
454	461	$\nu_{\text{Mg-F}}$ de MgF _{2-x} (OH) _x	PRE-2005
403	420	$\sigma_{\text{Mg-O}}$ de Mg(OH) ₂	DHA-2011

Avant le traitement, la bande de vibration principale des liaisons O-H dans l'hydroxyde à 3700 cm⁻¹ était la contribution principale. Après fluoration, son intensité est atténuée et la bande dominante revient à la vibration Mg-F dans MgF₂. La régénération s'avère donc possible tout en conservant des groupements hydroxyles. A ce stade, la RMN du solide apporte une confirmation sans ambiguïté (Figure 114).



0

Figure 114 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) de $Mg(OH)_2$ et de son produit de fluoration

Sur le spectre RMN du fluor de la Figure 113, la bande principale à -194 ppm correspond au composé MgF_2 . La bande des atomes de fluor en interaction avec les groupements OH s'atténue très fortement et seul une faible contribution au pied de la bande isotrope principale est enregistrée. La fluoration a été efficace.

Sur le spectre RMN du proton, la bande associée au produit $Mg(OH)_2$ à $+3$ ppm est fortement atténuée après la fluoration. Il ne reste que la bande associée au produit MgF_2 final avec des groupements hydroxydes résiduels. Par ailleurs, l'intensité du spectre est plus faible, confirmant la consommation de protons au cours du procédé.

La déconvolution réalisée sur le produit issu de la fluoration montre une quantité de groupements hydroxyles égale à 21 %. Ainsi la formule brute du composé est $MgF_{1,58}(OH)_{0,42}$. A titre de comparaison, la formule du produit MgF_2 brut utilisé dans le Chapitre 2 est $MgF_{1,6}(OH)_{0,4}$. Une

durée de fluoration plus importante permettrait de réduire le taux de groupements hydroxyles restant.

Le dernier paramètre à vérifier, non des moindres, est la surface spécifique du produit obtenu après le traitement par fluoration. La distribution de tailles de pores est aussi extraite par la méthode BJH et est donnée dans la Figure 115.

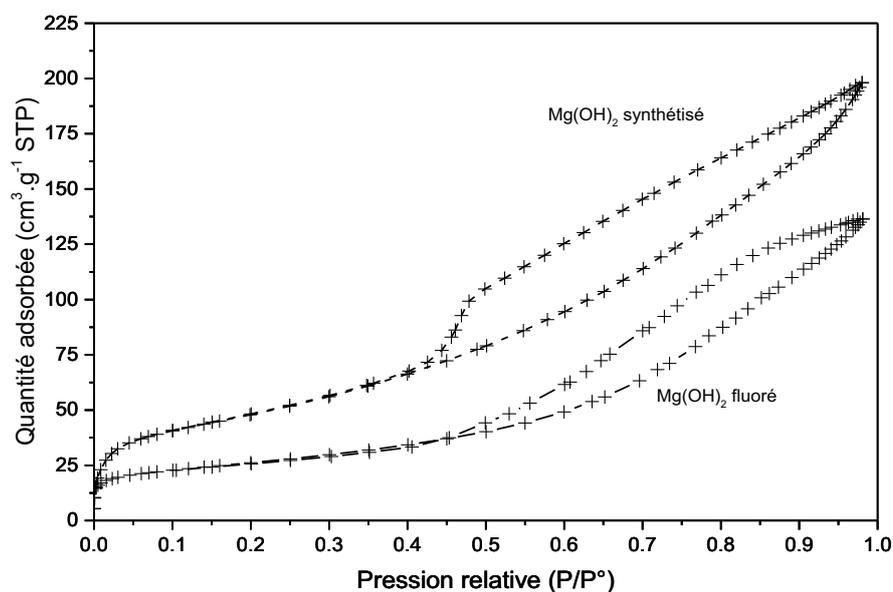


Figure 115 : Isothermes d'adsorption et de désorption à 77 K des hydroxydes de magnésium avant et après fluoration

Initialement, la surface spécifique de $Mg(OH)_2$ produit de la régénération s'élevait $132 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Suite à la fluoration, cette grandeur a été mesurée à $92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il faut noter que cette valeur est supérieure au MgF_2 traité utilisé pour le piégeage de VOF_3 ($72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La corrélation en quantité de groupements hydroxyles et surface spécifique a été démontrée au chapitre 2, l'accroissement de la teneur en OH induit une surface spécifique plus élevée. Les résultats s'expliquent donc par la quantité de groupements OH plus importante dans le produit régénéré (traité à NaOH puis fluoré).

L'isotherme d'adsorption et de désorption à 77 K de la Figure 114 montre que la quantité d'azote adsorbée est plus faible. Ce qui est légitime au vu de la baisse de la surface spécifique. Toutefois, l'isotherme reste de type IV comme l'atteste l'hystérèse toujours présente, indiquant que le matériau a conservé sa nature mésoporeuse. Selon l'analyse BJH, le diamètre moyen des pores est de 80 contre 75 Å pour l'hydroxyde initial. L'augmentation de la taille moyenne des pores s'explique par le chauffage à 300 °C permettant une coalescence plus marquée. Enfin, suite au chauffage, la quantité de gaz adsorbé dans les micropores a été divisée par deux après la fluoration.

Cette étude a mis en évidence la possibilité de défluorer le filtre chimique initial à l'aide d'un traitement alcalin. Si, lors de l'attaque à la soude, la quasi-totalité des atomes de fluor est substituée par des groupements hydroxyles, la fluoration permet de retrouver une composition proche d'un MgF_2 traité, notre référence de filtre, avec de surcroît une surface spécifique supérieure.

A ce stade, l'objectif des travaux consistait à montrer qu'il était possible de répéter ce cycle piégeage des polluants tels que le vanadium et l'uranium puis régénération. La présence de

groupements OH ne signifie pas forcément disponibilité en surface pour la chimisorption de VOF_3 car la régénération a été réalisée par réaction hétérogènes liquide/solide (attaque alcaline) et gaz/solide (fluoration). L'application aux procédés industriels dépend du résultat de ces investigations. Un cycle de régénération étant insuffisant, plusieurs cycles doivent être menés afin de se rapprocher au plus des conditions industrielles.

3.2.Élimination du vanadium et de l'uranium contenu dans les granules

3.2.1. Élimination du vanadium et régénération en simultané

La section précédente a mis en évidence la faisabilité de régénérer des groupements hydroxyles sur un MgF_2 de haute surface spécifique. L'étape de fluoration permet d'ajuster le ratio OH/F aux besoins de la purification. Toutefois, la présence d'éléments polluants comme VOF_3 ou UF_6 , réactifs avec les groupements hydroxydes, permet-elle de conserver la même efficacité de régénération ?

Dans un premier temps, pour vérifier la faisabilité sur une matrice polluée par le vanadium, les essais se sont concentrés sur les mélanges $MgF_2 - VOF_3$. Le mode opératoire utilisé dans la partie 3.1 a été utilisé avec les mêmes paramètres de température et de temps de traitement. La spectroscopie infrarouge donne les premières indications (Figure 116), confirmées ensuite par RMN (Figure 117).

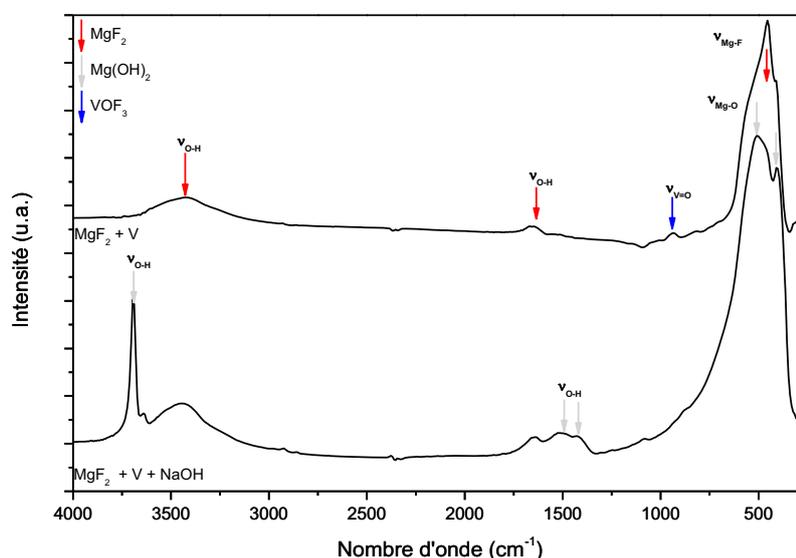


Figure 116 : Spectres FTIR du produit de la régénération de MgF_2 exposé à VOF_3 en présence de soude et du réactif initial

L'attribution des bandes de vibration infrarouge de la Figure 116 est donnée dans le tableau 27.

Tableau 27 : Assignment des bandes de vibration infrarouge de la Figure 115

Nombre d'onde expérimental (cm^{-1})	Nombre d'onde rapporté (cm^{-1})	Assignment	Référence
3692	3735	v_{O-H} de $Mg(OH)_2$	KWO-2009
3435	3400	v_{O-H} de $MgF_{2-x}(OH)_x$	DHA-2011
1647	1600	v_{O-H} de $MgF_{2-x}(OH)_x$	DHA-2011
1513	1510	v_{Mg-O} de $Mg(OH)_2$	KWO-2009
1424	1410	v_{Mg-O} de $Mg(OH)_2$	KWO-2009
940	1039	$v_{V=O}$ de VOF_3	BEA-1970
509	550	v_{Mg-O} de $Mg(OH)_2$	PRE-2005
461	435	v_{Mg-F} de $MgF_{2-x}(OH)_x$	PER-1964
404	420	σ_{Mg-O} de $Mg(OH)_2$	DHA-2011

Les spectres FTIR montrent la conversion de MgF_2 en $Mg(OH)_2$. En effet, la bande intense du composé $Mg(OH)_2$ à 3700 cm^{-1} est la bande principale du spectre du produit après le traitement. Les autres bandes de vibration caractéristiques de $Mg(OH)_2$ identifiées dans la Figure 9 sont également présentes sur le spectre du produit final. Toutefois, une bande associée au composé VOF_3 se remarque encore à 940 cm^{-1} après le traitement indiquant qu'il reste du vanadium chimisorbé à la surface des filtres chimiques. Sa faible intensité suggère des quantités minimales. Si les caractérisations par spectroscopie RMN montrent aussi la présence des composés issus du vanadium (Figures 114 et 115), la méthode de purification directe par la soude ne sera pas transposable aux filtres pollués.

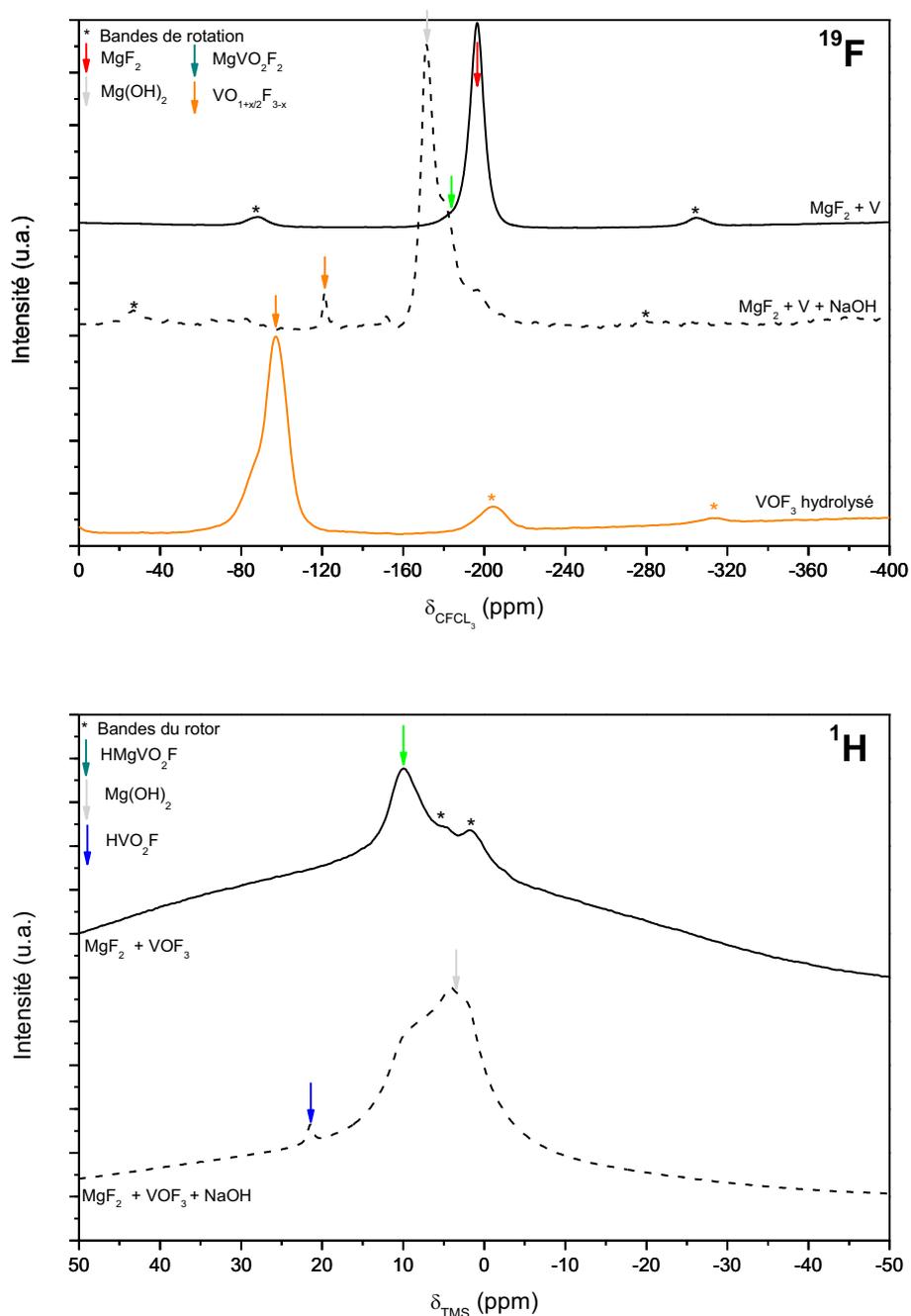
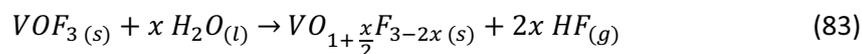


Figure 117 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits issus de l'exposition de MgF_2 à VOF_3 et de la régénération

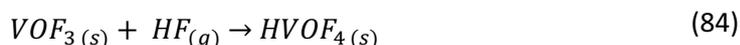
Les spectres RMN du fluor (Figure 116) montrent les bandes caractéristiques des composés MgF₂ et Mg(OH)₂ avec des déplacements chimiques similaires à ceux de la littérature, soit – 196 et – 171 ppm, respectivement. De plus, deux nouvelles bandes sont présentes après l'action de la soude. La première à – 182 ppm est liée à un environnement différents de certains fluors interagissant avec les groupements hydroxyles dans une phase majoritairement Mg(OH)₂. Cela indique que celle-ci comportent deux configurations distinctes pour les atomes de fluor présents, en défauts dans cette phase ou à l'interphase avec MgF₂. La présence du vanadium peut aussi intervenir dans ce résultat car elle modifie localement l'environnement de la matrice.

Une deuxième bande mesurée à un déplacement de – 121 ppm est liée à une hydrolyse partielle du VOF₃. Par comparaison avec un VOF₃ hydrolysé ($\delta_{19F} = + 90$ ppm, voir chapitre 2), la différence de déplacement chimique s'explique par une réaction incomplète. Il en résulte une forme intermédiaire non-stœchiométrique entre l'oxyfluorure de vanadium VOF₃ et l'oxyde de vanadium V₂O₅ créée selon le mécanisme :



avec $x \leq 1,5$ représentant le taux d'hydrolyse de l'oxyfluorure de vanadium.

Sur le spectre RMN du proton, deux nouvelles bandes sont présentes suite au traitement alcalin. La bande de l'hydroxyde de magnésium apparait à un déplacement chimique correspondant à celui de la littérature ($\delta_{1H} = 3,5$ ppm) tandis qu'à + 24 ppm, une bande est liée au composé HVO₂F₂. Dans le chapitre 2, ce produit a été identifié comme produit de la réaction de VOF₃ par HF selon l'équation :



L'acide fluorhydrique étant issu de l'hydrolyse de VOF₃, ce composé se forme dès l'ajout de la solution de soude, l'eau étant en excès.

Sur le spectre RMN du vanadium de la Figure 118, le produit principal MgVO₂F₃ formé lors de l'exposition de MgF₂ à VOF₃ voit l'intensité de sa bande isotrope ($\delta_{19F} = - 563$ ppm) fortement atténuée au profit du composé HVOF₄ ($\delta_{19F} = - 790$ ppm) après traitement à la soude. Il est substitué par le composé HVO₂F₂ présent sous forme de traces. Cela indique que la soude n'élimine pas l'intégralité du vanadium.



Figure 118 : Spectre RMN MAS 30 kHz du vanadium du traitement du mélange MgF_2 traité – VOF_3 par NaOH

Cet essai montre qu'il n'est pas possible d'effectuer la régénération des groupements hydroxyles tout en éliminant totalement le vanadium présent dans les granules. Il met aussi en question l'efficacité de la soude comme agent de décontamination. De ce fait, le protocole doit être adapté en recherchant un agent de décontamination efficace et une solution pour régénérer les groupements OH.

3.2.2. Choix de l'agent de traitement et de la solution de régénération

Il n'est pas possible de traiter les granules et de régénérer les groupements en une seule étape alcaline directe. Il s'avère alors nécessaire de mettre en œuvre un nouveau procédé capable d'éliminer les polluants de la surface des granules. Dans cette étude, trois milieux sont évalués :

- Un milieu acide avec l'acide nitrique HNO_3 car il est capable de solubiliser l'uranium et le vanadium (Cf. Chapitre 1),
- Un milieu neutre avec l'eau étant donné qu'il s'agit du solvant le plus simple à utiliser et disponible,
- Un traitement basique avec la soude NaOH afin de régénérer en partie les groupements OH présents dans la surface de MgF_2 .

Les performances de purification seront évaluées à partir de granules de MgF_2 prétraités selon les recommandations des précédents travaux. Ces derniers ont reçu une coulée d' UF_6 liquide polluée en vanadium. Dix prélèvements de granules ont été réalisés afin de déterminer la teneur moyenne en polluant donnée dans le tableau 28.

Tableau 28 : Synthèse de l'analyse élémentaire des granules de MgF_2 exposé à l' UF_6 liquide pollué

Élément dosé	Magnésium	Uranium	Vanadium	Molybdène
Teneur (% massique ou ppm/U)	39 %	3,2 %	11000 ppm	2600 ppm

Pour chaque expérience, deux milieux seront utilisés successivement. Le premier agent concentré servira à éliminer les polluants présents dans la matrice MgF₂. Après filtration et séchage, une deuxième solution diluée permettra de laver les granules de l'attaque précédente. Après séchage à l'étuve, les produits seront caractérisés avant une fluoration afin d'ajuster le ratio OH/F pour une nouvelle coulée d'UF₆ pollué.

Les expériences ont été réalisées 3 fois pour chaque couple agent de traitement/agent de lavage. La prise d'essai en granules est de 5 g et 50 mL de solution sont utilisés pour les deux étapes de purification. Par commodité d'écriture, dans la suite de cette section, les notations du type HNO₃/H₂O seront utilisées pour le couple agent de traitement (HNO₃ dans cet exemple) /agent de lavage (H₂O). Le premier réactif sera celui utilisé pour l'élimination des polluants tandis que le second est utilisé pour le rinçage.

Le graphique de la Figure 119 indique que les pertes de masses les plus importantes sont obtenues en milieu acide, quel que soit l'agent de traitement utilisé. En effet, les pertes de masses varient de 6,5 à 10,5 % selon les conditions opératoires. En milieu neutre, les pertes de masse sont du même ordre de grandeur mais moins importantes que pour l'acide nitrique.

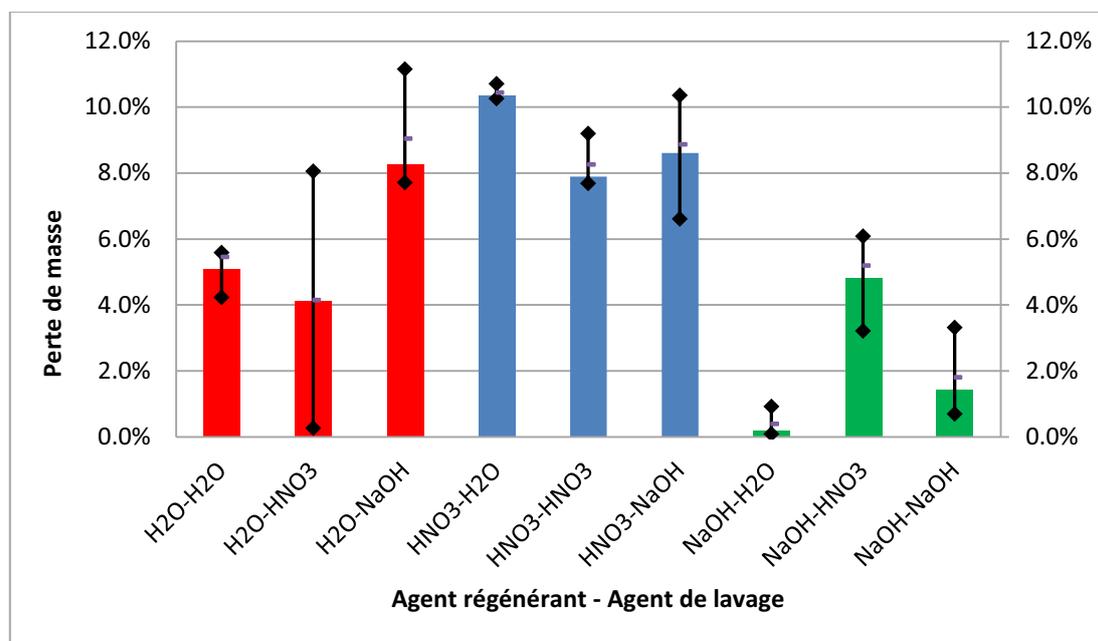
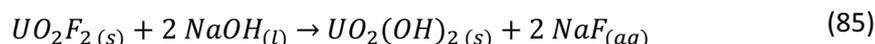


Figure 119 : Synthèse des pertes de masses expérimentales dans les granules de MgF₂ à l'issue des traitements

Avec la soude, si de l'acide nitrique n'est pas utilisé en réactif de rinçage, les pertes de masses sont pratiquement nulles. Ces essais mettent en avant deux milieux préférés pour la purification des granules mais la cause de la perte de masse n'est pas expliquée à ce stade.

L'aspect des granules suite aux traitements est présenté dans la Figure 120. Initialement, MgF₂ exposé à l'UF₆ pollué est de couleur vert pâle. A la fin des essais, les granules ont une teinte variant du blanc au jaune en passant par le vert. Tous les essais réalisés en milieux basiques possèdent une couleur jaune. Celle-ci peut provenir de l'hydroxyde d'uranium UO₂(OH)₂ fixé à la surface formée selon le mécanisme suivant :



Des granules de couleur blanche peuvent être le signe d'un traitement efficace car pour rappel, MgF_2 est un solide blanc. Ce cas se présente pour les milieux HNO_3/H_2O et H_2O/HNO_3 .

		Agent de traitement		
		HNO_3	H_2O	$NaOH$
Agent de lavage	HNO_3			
	H_2O			
	$NaOH$			

Figure 120 : Aspect des granules de MgF_2 suite au traitement par HNO_3 , H_2O ou $NaOH$

Deux phases cristallines sont identifiées dans les diffractogrammes X de la Figure 121. Elles sont attribuées au filtre chimique MgF_2 et lors du traitement à la soude, à l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$. Aucun pic ne provient d'un produit issu du vanadium ou uranium. Cela suggère que les polluants étaient soit amorphes d'un point de vue cristallin, soit éliminés lors des phases de purification.

Figure 121 : Diffractogrammes X des produits de traitement de MgF_2 industriel par HNO_3 , H_2O ou $NaOH$

Les spectres RPE des produits de traitement par HNO_3 et H_2O des granules pollués sont donnés dans la Figure 122.

Figure 122 : Spectres RPE des produits de traitement de MgF_2 pollué par HNO_3 et H_2O

L'ensemble des spectres présente la structure superhyperfine (SSHF) du vanadium indiquant la présence (y compris sous formes de traces) du polluant à la surface. Dans le cas du lavage à l'eau, une seconde SSHF à deux bandes est également identifiée. Cette composition est analogue à celle rencontrée lors de l'exposition de MgF_2 à l' UF_6 liquide dans le chapitre 2.

Dans ce cas, le traitement à l'eau induit soit une substitution des atomes de fluor par les groupements OH, soit une lacune au sein du filtre chimique. Il n'est pas possible à ce stade de connaître l'origine de cette SSHF.

Après traitement en milieu acide, quel que soit l'agent de lavage utilisé, le spectre RMN du fluor du produit (Figure 123) présente une seule bande principale à -194 ppm. Elle correspond au filtre chimique MgF_2 . L'épaule liée à la présence des groupements OH est absent car ces derniers ont été consommés par les polluants dans le processus chimisorption. Cela indique aussi qu'il n'y a pas ou très peu de régénération par cette méthode.

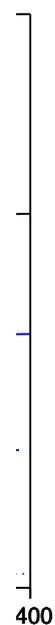


Figure 123 : Spectres RMN MAS 30kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits de réactions de MgF_2 pollué par HNO_3

Sur les spectres RMN du proton, il n'y a pas de nouvelle phase identifiée et l'intensité des bandes est constante pour tout agent de rinçage utilisé. Afin, de savoir s'il reste des produits issus du vanadium, les spectres RMN du vanadium ont été enregistrés dans les mêmes conditions (Figure 123).

Figure 124 : Spectres RMN MAS 30 kHz du vanadium des produits de réaction de MgF_2 pollué avec HNO_3

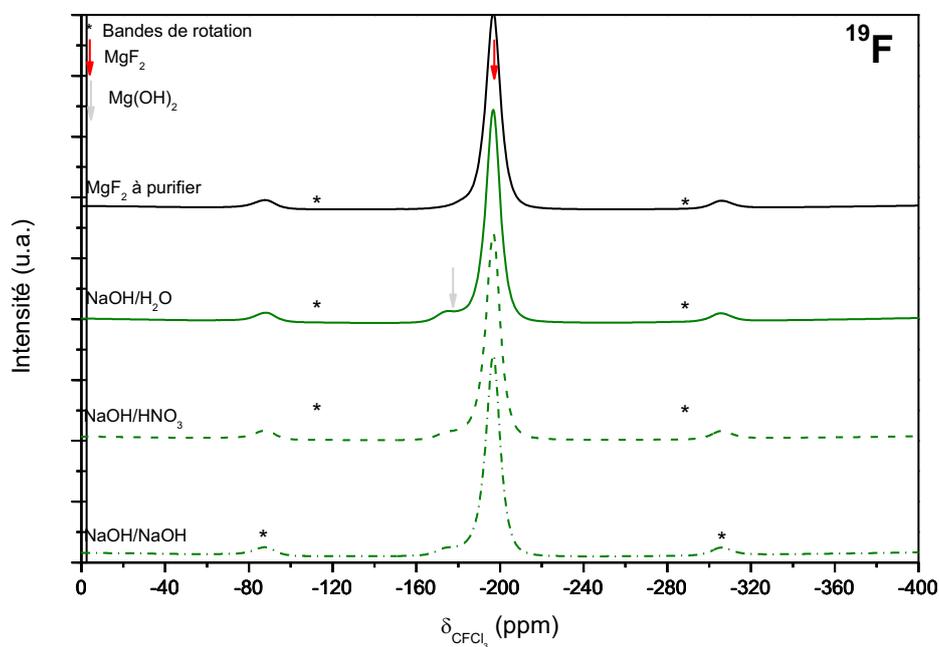
Les spectres RMN du vanadium de la Figure 124 (non phasés ici) ne montrent pas de bande caractéristique d'un produit issu de vanadium. Dans la limite de sensibilité de la RMN, cela semble indiquer que MgF_2 a été purifié vis-à-vis du vanadium. Cette hypothèse reste à confirmer sur les analyses ICP des granules et des solutions de traitement.

Comme pour le traitement avec l'acide nitrique, les spectres RMN du fluor de la Figure 125 pour les traitements aqueux présentent une seule bande correspondant au produit MgF_2 . Là encore, il n'y a pas d'épaule lié à la présence des groupements hydroxyles. Sur les spectres du proton, l'intensité de la bande de MgF_2 est la même avant et après traitement ($\delta_{19\text{F}} = -194$ ppm) mais elle est légèrement supérieure après le lavage à la soude.



Figure 125 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des produits de réaction de MgF_2 pollué par H_2O

Lors du traitement des granules pollués à la soude, deux bandes sont observées sur les spectres RMN du fluor de la Figure 126. Si la bande principale à -196 ppm est attribuée au filtre MgF_2 , un épaulement dû à la présence des hydroxyles est également présent à -177 ppm. Ces données confirment la phase $Mg(OH)_2$ identifiée sur les diffractogrammes X de la Figure 121.



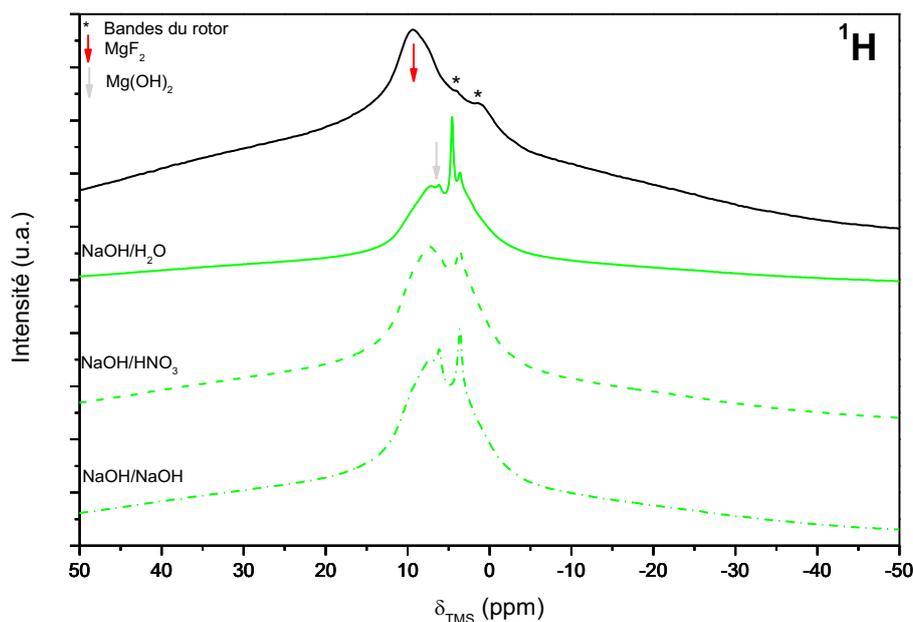


Figure 126 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des granules de MgF₂ pollués traités par NaOH

L'intensité des bandes de RMN du proton est supérieure par rapport au MgF₂ pollué. De plus, une nouvelle bande liée à l'hydroxyde de magnésium est également identifiée confirmant la conversion partielle de MgF₂ en Mg(OH)₂. Celle-ci est présente à un déplacement chimique correspondant aux données de la littérature, soit + 6 ppm [XUE-2007]. Enfin, dans le cas d'un traitement à l'eau ou à la soude, aucune bande n'a pu être détectée en RMN du vanadium.

Suite à ces premières caractérisations, les traitements à l'eau et à l'acide nitrique présentent les pertes de masse les plus importantes. Dans les deux cas, aucun autre produit n'a pu être identifié autre que MgF₂. Dans le cas d'un traitement à la soude, la perte de masse est plus faible mais il est possible de régénérer des groupements OH. Afin de vérifier l'efficacité des produits pour la décontamination des granules, des analyses quantitatives par ICP ont été réalisées afin de comparer les performances.

Les analyses ICP ont été menées sur les granules à la fin du traitement ainsi que sur les solutions d'attaque et de rinçage. En prenant en compte les incertitudes expérimentales liées à la préparation et à l'analyse ICP, le bilan de masse suivant doit être vérifié :

$$m_{initiale} = m_{granules} + m_{sol. traitement} + m_{sol. lavage} \quad (86)$$

Les éléments dosés par ICP sont l'uranium, le vanadium, le molybdène et le magnésium. Etant donné que tous les résultats d'analyses pour l'élément molybdène sont inférieurs à la limite de détection, les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit. Le dosage du magnésium permet d'évaluer la stabilité chimique des pastilles suite au traitement en milieu acide, neutre ou alcalin. Dans tous les cas, à deux exceptions près, les bilans de masse ont été vérifiés pour les éléments uranium et vanadium.

Deux milieux semblent mieux extraire l'uranium d'après les données de la Figure 127 : l'acide nitrique et l'eau. Les résultats avec l'acide nitrique ne sont pas surprenants car ce composé est utilisé

pour extraire l'uranium du minerai et former le nitrate d'uranyle. L'eau est aussi un bon candidat car l'uranium (+VI) est facilement soluble dans ce milieu. En revanche, la soude est un mauvais candidat à l'extraction de l'uranium car seules des traces d'uranium sont détectables dans les solutions de traitement. Les données présentées dans ce graphe et pour toutes les analyses ICP sont exprimées avec une incertitude de 3 % due à la préparation des échantillons et à l'incertitude de mesure de l'appareil.

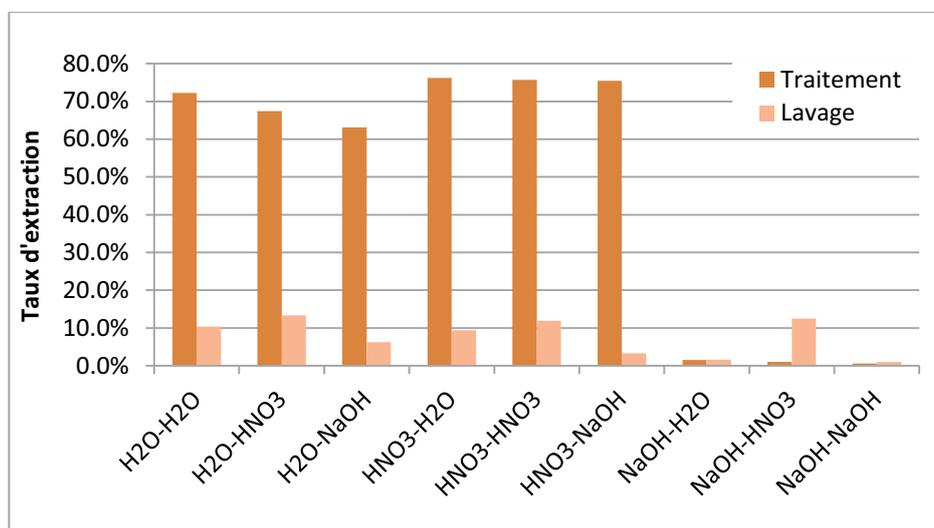
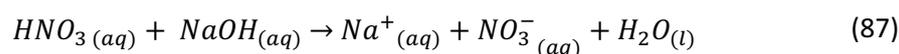


Figure 127 : Synthèse des taux d'extraction de l'uranium pour les traitements de décontamination de MgF₂ pollué

Concernant les solutions de lavage, les taux d'extraction sont plus faibles qu'avec les solutions de traitement, en accord avec les concentrations plus faibles qu'en milieu d'attaque (0,1 M contre 0,5 M). Comme pour les solutions de traitement, l'efficacité du lavage s'avère meilleure en présence d'acide nitrique ou d'eau. Une deuxième raison pouvant expliquer la faible efficacité réside dans une réaction acido-basique ayant lieu entre l'acide nitrique et la soude. En effet, la soude introduite va réagir de manière préférentielle avec l'acide nitrique selon le mécanisme suivant :



Concernant le vanadium, le traitement avec l'acide nitrique s'avère plus efficace que le traitement à l'eau alors que leur efficacité était identique avec l'uranium comme l'atteste la Figure 128. Les taux d'extraction avec l'acide nitrique sont de 90 % en moyenne alors qu'ils s'établissent à 40% dans le cas de l'eau. Pour l'acide nitrique, deux résultats totaux présentent des taux d'extraction supérieurs à 100 % mais ils restent dans le domaine d'incertitude de la mesure ICP. Dans le cas de la soude, les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants car seulement 25 % du vanadium total est extrait.

En ce qui concerne les solutions de lavage, les taux d'extraction sont plus faibles que pour le traitement comme pour l'uranium. Cela pose la question de l'efficacité et/ou de l'utilité de cette deuxième attaque en milieu dilué pour la régénération des granules d'UF₆.

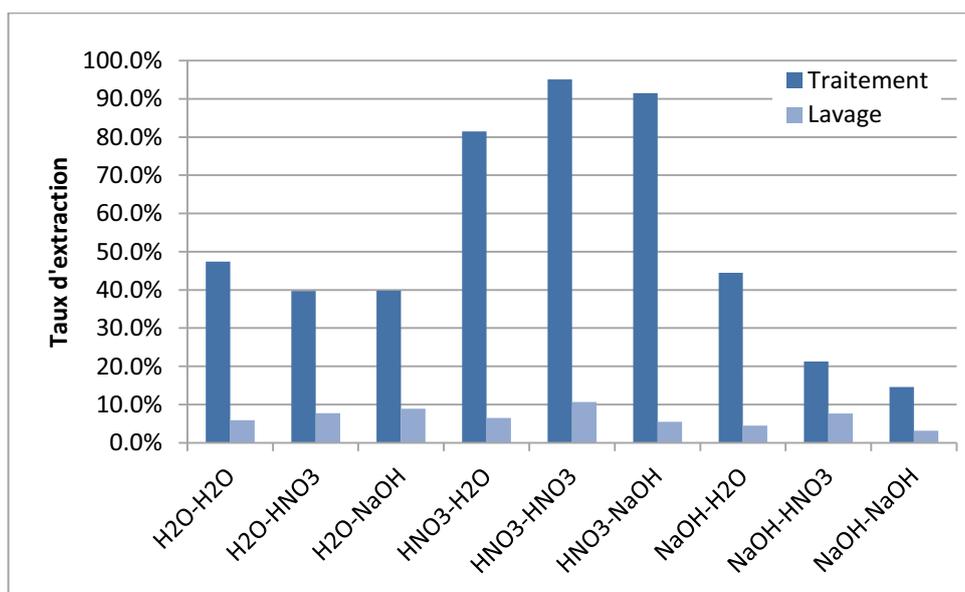


Figure 128 : Synthèse des taux d'extraction du vanadium pour la purification des granules de MgF_2 pollué

Les pertes de masse en magnésium les plus importantes sont mesurées en présence d'acide nitrique d'après la Figure 129. Elles peuvent atteindre jusqu'à 4 % de la masse de pastilles initiale. Il faut noter que cela représente la moitié de la perte de masse mesurée à la fin des manipulations. Toutefois, cette perte est considérée comme acceptable. Concernant les traitements à l'eau et à la soude, les pertes de masses restent inférieures à 1% en accord avec la très faible solubilité de MgF_2 dans l'eau (8 g.L^{-1}) [JAN-2016]. La solution de lavage n'élimine pas de magnésium supplémentaire des granules.

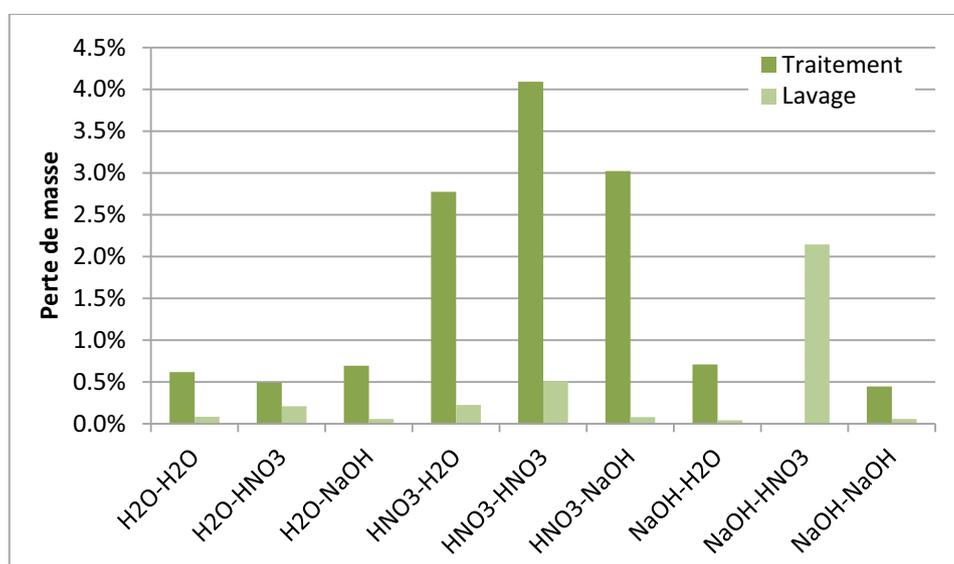
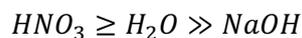


Figure 129 : Bilan des pertes de masse en magnésium pour les traitements de MgF_2 pollué

Concernant la mesure de la surface spécifique, quel que soit l'agent de traitement et les conditions de lavage des granules, les valeurs s'établissent à $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, soit une perte de 40% de surface par rapport à des granules de MgF_2 post fluorés et non exposés à l' UF_6 . L'appareil de mesure utilisé au HRP ne pouvant acquérir des isothermes d'adsorption, il n'est pas possible de conclure sur

la porosité du matériau final. Néanmoins, l'hypothèse d'un bouchage, ou un encombrement, lors du traitement des pores permettant la sorption des polluants peut être avancée.

Compte-tenu des résultats expérimentaux des traitements réalisés au LCR, les solutions utilisées pour la régénération des pastilles de MgF_2 peuvent se classer dans l'ordre suivant selon leur efficacité et leur pertinence :



Où le signe « > » signifie « est plus efficace que ». Toutefois, l'extraction de l'intégralité de l'uranium et du vanadium piégé n'a pas été possible lors de la première macération. Ainsi, une étude complémentaire est nécessaire afin d'ajuster les conditions opératoires de l'extraction des polluants. Afin de limiter une réaction acido-basique lors de la régénération des groupements hydroxyles, chaque traitement sera suivi par un rinçage à l'eau avant une mise à l'étuve. Le nouveau mode opératoire pour la régénération des granules de MgF_2 est schématisé dans la Figure 129.

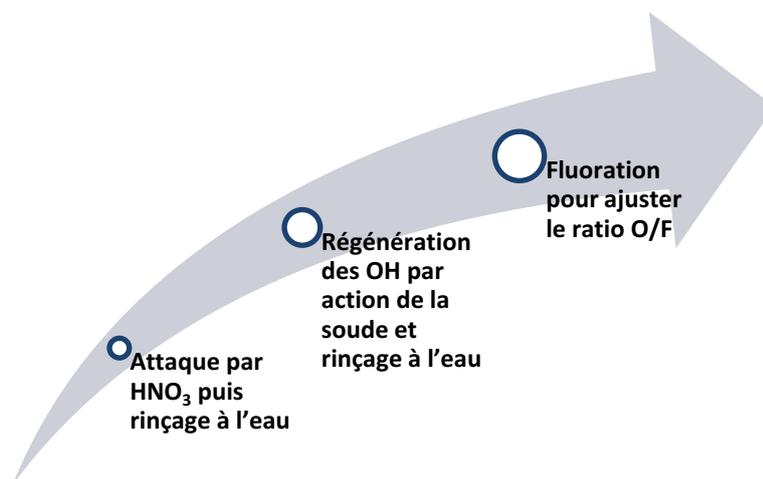


Figure 130 : Nouveau mode opératoire utilisé au LCR afin de purifier et de régénérer les granules de MgF_2

3.3. Essais en cycles de décontamination

3.3.1. Optimisation du cycle de décontamination et de purification

3.3.1.1. Optimisation de la décontamination en uranium et en vanadium

Les travaux précédents ont montré que l'acide nitrique permettait d'éliminer les polluants retenus par les granules de MgF₂ tout en préservant celles-ci. Cependant, une concentration de 0,5 M pendant 4 heures ne permet pas leur décontamination totale. L'objectif a alors consisté à affiner les conditions opératoires mises en œuvre afin d'améliorer la purification des granules utilisés. Les paramètres physico-chimiques susceptibles d'évoluer sont :

- **La concentration en acide nitrique.** Une concentration en acide supérieure est capable théoriquement d'extraire plus de polluants. Toutefois, un pH supérieur à 2 risque de faire précipiter le vanadium et limitera son extraction [POS-1976],
- **Le temps de contact.** Plus il est long et plus les polluants ont la possibilité d'être solubilisés dans l'acide nitrique. Il faudra prendre en compte également le risque de dissolution des granules dans l'acide,
- **La température de réaction.** Une température minimale de réaction est requise afin de dissoudre l'uranium dans l'acide nitrique. De manière générale, la cinétique de réaction augmente avec la température,
- **La présence d'un oxydant pour la réaction.** L'un des produits de réaction entre l'UF₆ liquide et MgF₂ est le tétrafluorure d'uranium UF₄. Sa solubilité dans l'eau ou dans l'acide nitrique s'avère plus faible que l'UF₆. En ajoutant un oxydant à l'acide nitrique, l'uranium évolue du degré (+ IV) au degré (+ VI) et sa décontamination s'en trouve facilitée. Pour cette étude, l'eau oxygénée à 3 % maximum a été choisie comme oxydant.

Le tableau 29 récapitule les conditions opératoires des traitements et les pertes de masse obtenues.

Tableau 29 : Synthèse des pertes de masse obtenues après des attaques à l'acide nitrique concentré à 1 M

		Température				
		50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Durée	1h	-9,9%	-10,4%	-6,4%	-7,6%	-9,0%
	2h	-8,9%	-15,0%	-10,4%	-9,5%	-12,8%

Les pertes de masses constatées varient entre 6,4 et 15,0 % selon la température et la durée appliquée mais la valeur moyenne s'établit à 8,7 % pour une durée d'une heure et à 11,3 % pour une régénération de 2 heures. La valeur moyenne obtenue pour les réactions au LCR était de 8 % pour une durée de 4 heures ; cela implique que la purification semble similaire ou plus avancée selon la durée de traitement.

Le même mode opératoire a été appliqué pour une solution d'acide nitrique 1 M dans laquelle une solution de peroxyde d'hydrogène à 3 % en volume a été ajoutée. Le tableau 30 donne le bilan des pertes de masse suite au traitement par ce mélange.

Tableau 30 : Synthèse des pertes de masse obtenues pour une attaque par un mélange HNO_3 1 M + H_2O_2 à 3 % en volume

		Température				
		50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Durée	1h	-8,0%	-8,0%	-10,4%	-14,6%	-12,8%
	2h	-15,1%	-13,5%	-18,7%	-14,7%	-18,0%

Les pertes de masse moyennes constatées sont de 10,8 % pour une durée d'une heure et de 16 % pour un traitement de deux heures. L'ajout de peroxyde d'hydrogène permet d'augmenter la perte de masse des granules, impliquant une décontamination des pastilles plus avancée en présence d'oxydant. Suite au traitement, la texture des granules était inchangée et la surface spécifique de $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, soit strictement la même valeur que pour les traitements à l'acide nitrique 0,5 M. Cela suggère que la surface spécifique atteint une valeur limite suite au traitement.

Étant donné que la porosité des granules est inchangée, le paramètre permettant de savoir si le traitement s'avère plus efficace est la décontamination des granules. Comme pour le traitement à 0,5 M, les éléments dosés en ICP seront l'uranium, le vanadium et le magnésium.

Les taux d'extraction obtenus, présentés dans la Figure 131, avec un traitement à l'acide nitrique 1 M s'avèrent supérieurs à ceux obtenus avec un traitement à 0,5 M. En effet, quels que soient la température et le temps de réaction, les taux sont tous supérieurs à 80 %. Avec une concentration de 0,5 M, les ions nitrates sont en défaut par rapport à l'uranium présent par rapport à une solution d'acide nitrique à 1 M.

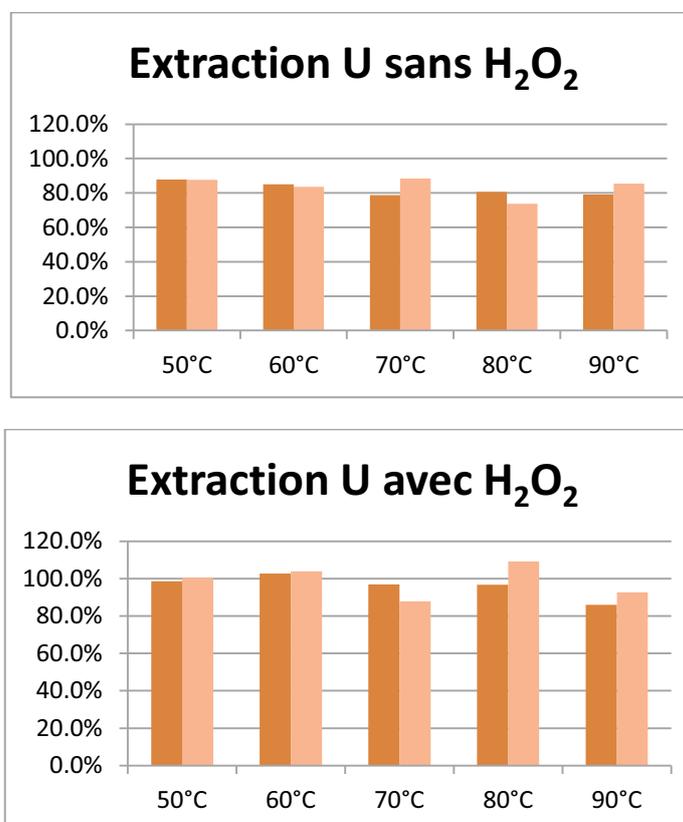
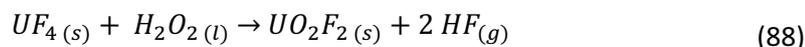
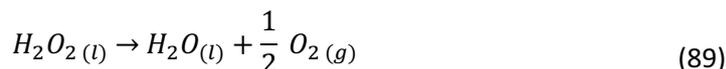


Figure 131 : Comparaison des taux d'extraction de l'uranium pour un traitement par HNO_3 1 M avec (en bas) ou sans peroxyde d'hydrogène (en haut)

Avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène, les taux d'extraction en uranium atteignent 100 %. Puisque la quasi-totalité de cet élément est extraite, l'UF₄ généré lors de la réaction de l'UF₆ liquide et MgF₂ a réagi avec le peroxyde d'hydrogène selon une réaction d'oxydo-réduction impliquant l'uranium et l'oxygène selon la réaction suivante :



Par ailleurs, une température de 50 à 70 °C suffit à extraire l'uranium présent dans les granules permettant d'éviter la décomposition de l'eau oxygénée selon la réaction suivante :



L'analyse ICP en uranium des granules permet de confirmer les bilans de masse en uranium pour tous les traitements et prouve que la quantité d'uranium piégée dans la masse de filtre est faible (moins de 2 % en masse dans les granules restants). Ainsi, ce nouveau mode de régénération s'avère très efficace avec cet élément.

Lors des traitements réalisés avec l'acide nitrique à 0,5 M, le taux d'extraction moyen du vanadium s'établissait à 85 %. D'après les résultats de la Figure 132, la même valeur moyenne est obtenue avec un traitement à l'acide nitrique 1 M sans H₂O₂. Avec l'ajout de l'oxydant, le taux d'extraction atteint les 100 % avec un traitement d'une durée de deux heures. Cela implique que du vanadium présent à l'état d'oxydation (+ IV) a réagi avec le peroxyde avec passage au degré d'oxydation (+V), facilement soluble dans l'acide nitrique.

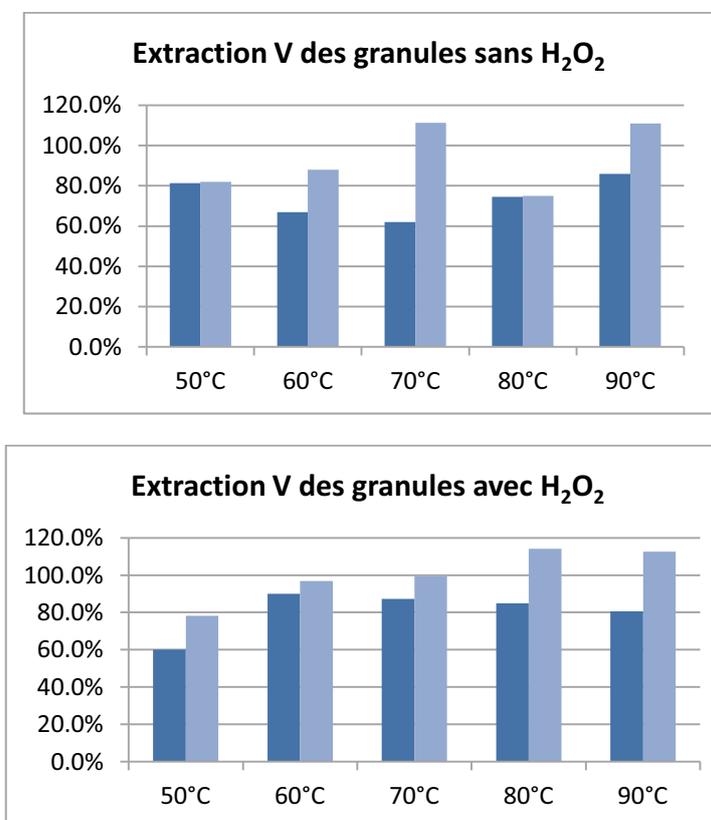


Figure 132 : Synthèse des taux d'extraction en vanadium après une attaque par HNO₃ 1 M avec (en bas) ou sans (en haut) H₂O₂ (3% volumiques)

De plus, les conditions opératoires optimales s'optimisent vers une température de réaction de 60 à 70 °C et une attaque de 2 heures. La totalité du vanadium et de l'uranium est alors extraite des granules où ces éléments persistent seulement sous forme de traces.

La perte de masse des granules varie entre 2 et 4,5 % (Figure 133) mais, comme attendu, plus le traitement est long et plus la perte de masse est importante. L'ajout de peroxyde d'hydrogène n'impacte pas la capacité d'extraction et donc la perte de masse. Toutefois, sa valeur maximale correspond à celle mesurée lors des traitements à l'acide nitrique concentré à 0,5 M pendant 4 heures.

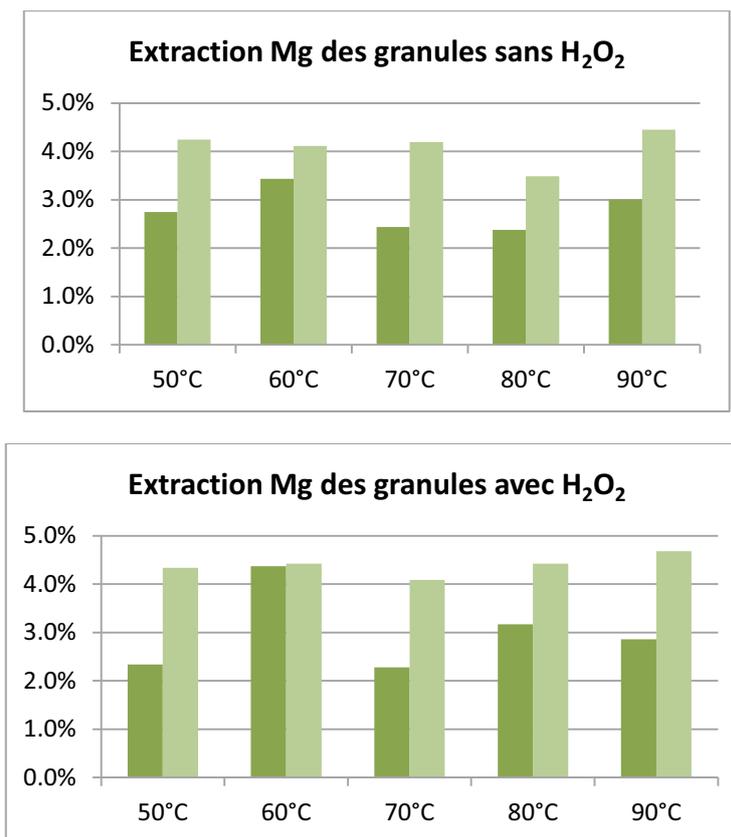


Figure 133 : Bilan des pertes de masses en magnésium après une attaque par HNO₃ 1 M avec (en bas) ou sans H₂O₂ (en haut)

Ainsi, la perte de masse de 5 %, jugée acceptable lors de la première tentative de recyclage des pastilles, semble être une limite de solubilité du magnésium dans le milieu nitrique. Ce traitement à l'acide nitrique 1 M complété avec H₂O₂ permet d'extraire les principaux polluants piégés par MgF₂ tout en limitant la perte de masse des granules utilisés.

Toutefois, le seul inconvénient réside dans la perte de près de 40 % de la surface spécifique du filtre. Certains pores semblent encombrés voire bouchés lors de l'exposition à l'acide nitrique. Le contrôle de la régénération en groupements hydroxydes s'avère essentiel afin de ne pas fluorer de nouveau les granules ; un tel post-traitement diminuerait davantage la surface spécifique.

3.3.1.2. Optimisation du renouvellement des groupements hydroxydes

Les travaux préliminaires au recyclage des pastilles de MgF₂ ont mis en évidence la capacité de renouveler les groupements OH par action de la soude sans baisser la surface spécifique.

Toutefois, la régénération sur des granules non-exposés à l' UF_6 était presque totale et un post-traitement de fluoration devenait nécessaire afin d'ajuster le ratio OH/F.

Le paramètre à modifier est la concentration en soude afin d'augmenter au maximum la quantité de groupements OH régénérables. La durée et la température de réaction sont fixées à 1 heure et 70 °C. Les granules choisis pour réaliser la régénération sont ceux traités par HNO_3 1 M complémenté par H_2O_2 à 3 % en volume.

Dans tous les cas, la perte de masse constatée approchait 10 %. Il est à rappeler qu'une partie de cette valeur est liée à la dissolution du filtre MgF_2 dans la soude. Bien que dans le cas de MgF_2 , cette quantité soit faible (2 % en masse), cela représente 20 % de la perte globale du filtre.

Deux phases cristallines sont identifiées sur les diffractogrammes X de la Figure 134 pour l'optimisation à la soude. Les pics principaux correspondent au fluorure de magnésium MgF_2 tandis qu'à partir d'une concentration de 0,5 M, les pics de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ apparaissent. Ces essais montrent qu'une concentration de 0,5 M est nécessaire afin de régénérer des groupements OH et ce avec un temps de réaction de 1 h.

Figure 134 : Diffractogrammes X des produits de régénération des groupements OH par NaOH

La RMN du solide étant la méthode de référence dans cette étude pour mettre en évidence la présence des hydroxyles, par la perturbation des noyaux fluor voisins ou simplement par la présence de protons, cette technique a été à nouveau mise en œuvre (Figure 134).

Figure 135 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) pour les granules de MgF_2 régénérés à la soude

Le spectre RMN du fluor de la Figure 135 présente 3 bandes indiquant 3 environnements différents :

- La bande principale à -196 ppm associée aux interactions magnésium – fluor du filtre chimique MgF_2 ,
- Un épaulement à -185 ppm liée aux interactions entre les groupements hydroxydes et le fluor pour une phase $Mg(OH)_2$,
- Une bande à -227 ppm liée aux interactions sodium – fluor pour le composé NaF [SAD-2011].

La présence de NaF n'est pas anodine car l'équation (82) indique la formation de NaF comme produit de la réaction de MgF_2 par NaOH. Ce composé étant soluble dans l'eau (40 g.L^{-1}), sa présence signifie que des traces restent fixées à la surface des granules suite au séchage à l'étuve. Comme la porosité se réorganise (encombrement, bouchage) NaF peut être piégé sans possibilité d'extraction au lavage. NaF étant un élément réactif avec l' UF_6 par la formation des composés ternaires sodium –

uranium – fluor, comme évoqué dans le chapitre 1, ce point nuance le succès de la régénération. Il sera nécessaire d’optimiser le rinçage afin d’éliminer toute trace du sodium et empêcher la pollution de l’uranium. Des extractions/lavages séquencés peuvent constituer une alternative.

Concernant la surface spécifique, quelle que soit la concentration de la soude employée, la surface spécifique reste à 40 m².g⁻¹, valeur identique à celle mesurée pour les granules suite à la décontamination en uranium et en vanadium. Grâce à la déconvolution des bandes de la RMN du fluor dont les résultats sont donnés dans le tableau 31, il est possible de doser le taux de groupements hydroxydes présents.

Tableau 31 : Synthèse des déconvolutions des bandes RMN du rotor pour la détermination du taux de groupements hydroxydes

Concentration en soude (M)	0,25	0,5	1
Taux d’OH (%)	10,6	14,3	17,6
Formule brute de MgF ₂	MgF _{1,79} (OH) _{0,21}	MgF _{1,72} (OH) _{0,28}	MgF _{1,65} (OH) _{0,35}

Ainsi, il est possible d’obtenir un MgF₂ similaire au MgF₂ brut du chapitre 2 suite à un cycle de purification. Le taux de groupements OH peut monter jusqu’à 18 % avec une solution de soude à 1 M. Toutefois, ce taux s’avère trop important pour pouvoir réaliser une nouvelle coulée d’UF₆ pollué car il retiendrait plus d’uranium dans la colonne de purification.

Un traitement par fluoration s’impose afin de récupérer un ratio OH/F (environ 7 %) tout en conservant une surface spécifique convenable. Cette étape ayant été réalisée et optimisée lors des travaux précédents, elle ne sera pas reproduite dans cette étude.

A ce stade, l’objectif des travaux qui consistait à démontrer la capacité à retenir les polluants comme le vanadium puis de l’éliminer par les traitements chimiques optimisés a été atteint. Le procédé doit être cyclé afin de vérifier sa répétabilité.

3.3.2. Réalisation de l’essai en cycles de pollution et de purification

L’objectif de cette partie consiste à vérifier la cyclabilité de la séquence adsorption/purification/régénération de MgF₂ par les méthodes développées au cours de ce Chapitre. Pour cela, 20 g de granules traités ont été exposés à une première coulée d’UF₆ liquide puis régénérés à partir des techniques optimisées dans ce chapitre soient :

- Une décontamination au mélange acide nitrique 1 M complété avec H₂O₂ à 3 % en volume à 70 °C pendant 1 heure avant un rinçage à l’eau,
- Une régénération des groupements hydroxydes par NaOH 1 M pendant 1 heure suivi d’un nouveau rinçage à l’eau et d’un séchage à l’étuve,
- Une fluoration en mode dynamique à 240 °C pendant 4 heures par du fluor moléculaire F₂.

Comme pour l’étude des étapes de choix et d’optimisation du mélange décontaminant, une seule phase cristalline est identifiée et correspond au filtre chimique MgF₂ dans les diffractogrammes de la Figure 136. Un pic est associé à l’oxyfluorure d’uranium hydraté UO₂F₂.H₂O dans la première

coulée mais comme l'indique sa faible intensité, le composé uranifère n'est présent que sous forme de traces. Il n'y a pas de différence avec les travaux réalisés précédemment.

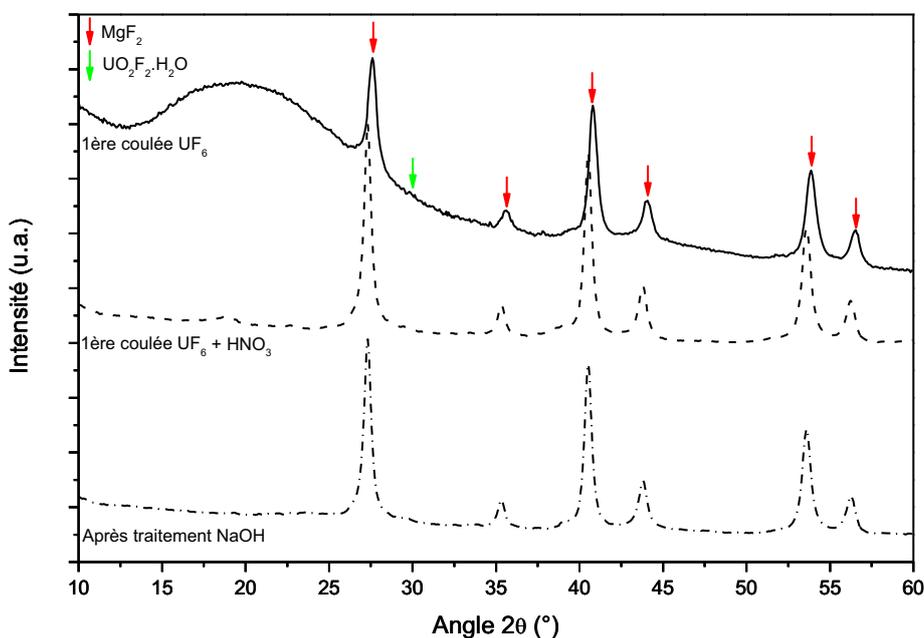


Figure 136 : Diffractogrammes X des produits de traitement des granules de MgF_2 après la première coulée d' UF_6

Les spectres RMN du fluor de la Figure 136 montrent la présence de deux bandes caractéristiques. La bande principale associée aux interactions fluor – magnésium du composé MgF_2 . L'épaulement après le traitement à la soude est caractéristique de la présence d'un fluorure de magnésium sans lequel des atomes de fluor sont partiellement substitués par des groupements OH. Ces résultats sont similaires à ceux attendus après l'optimisation de la régénération. Il n'y a pas de bandes associées au composé NaF (attendue à -227 ppm) après l'étape d'attaque basique confirmant que le rinçage à grande eau s'avère satisfaisant.

Figure 137 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (page précédente) et du proton (ci-dessus) des produits issus du 1^{er} cycle de coulée et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2 traité

Sur le spectre RMN du proton, à côté de la bande liée aux hydroxydes résiduels présents dans MgF_2 , une nouvelle bande, plus intense, est caractéristique de l'hydroxyde de magnésium. Cela confirme l'épaule observée sur le spectre RMN du fluor.

Les variations de la surface spécifique des granules de MgF_2 sont présentées dans le tableau 32.

Tableau 32 : Variations de la surface spécifique après le 1^{er} cycle de coulée et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2

Etape du procédé	MgF_2 traité	Après 1 ^{ère} coulée UF_6	Après $HNO_3 + H_2O_2$	Après NaOH
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	72	36,9	37,1	64,3

Après la première coulée, la surface spécifique chute de moitié car le vanadium et l'uranium vont boucher ou encombrer la porosité en se fixant sur les sites actifs contenant les groupements hydroxydes. Cette grandeur reste constante après l'élimination des polluants mais elle augmente après régénération par la soude pour atteindre une valeur 15 % inférieure à un MgF_2 traité non exposé. Ces données confirment l'efficacité de la soude quant à la régénération des groupements hydroxydes et la possibilité de conserver, voire de restaurer, une haute surface spécifique pour l'adsorption de polluants. Cependant, l'appareil du HRP n'étant pas capable d'enregistrer des isothermes d'adsorption et de désorption, la discussion sur l'évolution de la porosité du filtre chimique ne peut être menée.

Ces premiers résultats encourageants se répéteront-ils avec le deuxième cycle de coulée et de purification d' UF_6 ? Contrairement à la première coulée où l' UF_6 et le vanadium étaient mélangés dans une bouteille, le mode opératoire a évolué pour le deuxième cycle. En raison d'une modification

du dispositif expérimental au HRP, les granules ont été exposés au VOF_3 pendant 24 heures à $80\text{ }^\circ\text{C}$ avant de recevoir une coulée d' UF_6 liquide dans la même température.

La prise de masse après coulée d'uranium et de vanadium s'établit à 10 % ; l'intégralité est perdue lors de l'attaque par HNO_3 . Après le traitement par la soude, la perte de masse s'avère plus faible avec 6 %.

Les diffractogrammes X de la Figure 138 présentent des pics principaux associés au filtre chimique MgF_2 . Après la deuxième coulée, plusieurs pics de diffraction sont associés à l'oxyfluorure d'uranium $UO_2F_2 \cdot H_2O$ prouvant que l' UF_6 a bien réagi avec les granules régénérés et, par conséquent, les groupements OH. Après le traitement à la soude, les pics de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sont identifiés prouvant une fois de plus l'efficacité de la régénération par cette voie.

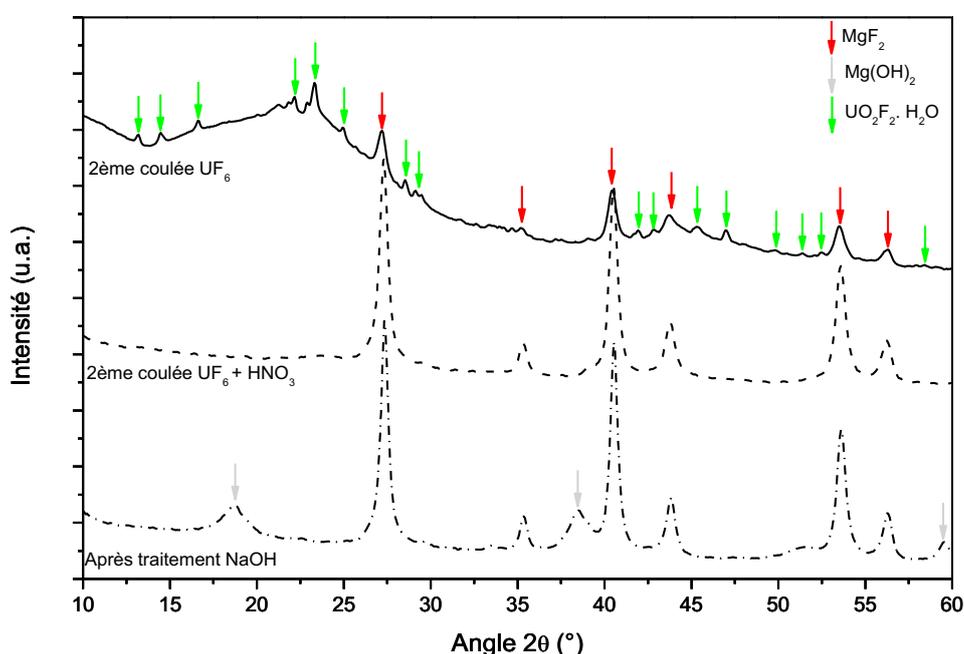


Figure 138 : Diffractogrammes X des produits du deuxième cycle de pollution et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2

Après la deuxième coulée d' UF_6 , un massif constitué de 5 bandes dans le domaine de déplacements chimiques de + 49 à + 9 ppm associé à un signal isolé à - 30 ppm est identifié sur le spectre RMN du fluor de la Figure 139. Afin de distinguer les bandes isotropes de celles de rotation, plusieurs spectres sont enregistrés à des vitesses de rotation différentes (20, 25, 30 et 34 kHz). L'ensemble de ces spectres sont donnés dans la Figure 140 en mettant en relief par des traits pointillés les bandes isotropes. Ce massif indique la présence de 5 + 1 environnements distincts pour le fluor dans un composé formé lors de l'exposition à UF_6 .

)

Figure 139 : Spectres RMN MAS 30 kHz du fluor (en haut) et du proton (en bas) des produits issus du 2^{ème} cycle de coulée et de purification d' UF_6 liquide par MgF_2 traité

Le même massif a été observé sur un composé synthétisé au laboratoire [JOU-2016] et semble caractéristique de l'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 . Les déplacements chimiques correspondent puisque dans ce composé de formule $[(UO_2)_4F_{13}][Sr_3(H_2O)_8](NO_3) \cdot H_2O$, les valeurs mesurées étant + 14, + 11, + 6, - 1,8, - 18,4 et - 57 ppm. Les différences de déplacements chimiques sont liées à la différence d'environnement (présence de Mg et F dans un cas, Sr et NO_3 dans l'autre). Cependant, il n'est pas possible à ce stade d'associer les déplacements chimiques à des environnements du fluor. La bande la plus intense du spectre est associée au filtre chimique MgF_2

($\delta_{19F} = -196$ ppm). Après traitement à la soude, un épaulement est observable sur le pied de cette bande ($\delta_{19F} = -180$ ppm); il est caractéristique d'un fluorure où les fluors sont partiellement substitués par des groupements hydroxyles.

Sur le spectre RMN du proton, les mêmes bandes avec les mêmes intensités sont visibles que lors du premier cycle d'exposition et purification de l' UF_6 liquide ($\delta_{1H} = +6$ et $+3$ ppm). D'un point de vue spectroscopique, le procédé semble répétable.

Figure 140 : Spectre RMN MAS du fluor enregistré à 4 vitesses de rotation afin d'identifier les bandes isotropes du massif uranifère

Les surfaces spécifiques des granules après le deuxième cycle sont données dans le tableau 33.

Tableau 33 : Synthèse des surfaces spécifiques des granules de MgF_2 après le deuxième cycle de pollution et de purification

Étape du procédé	MgF_2 traité	Après 2 ^{ème} coulée UF_6	Après traitement $HNO_3 + H_2O_2$	Après traitement NaOH
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	72,0	21,7	38,1	51,6

Après la deuxième coulée d' UF_6 liquide, la surface spécifique diminue encore par rapport à la première coulée. Cela s'explique par le fait que davantage d'uranium et de vanadium a été piégé par les granules au cours de cette étape. Cette grandeur augmente au fur et à mesure de la régénération mais n'atteint pas la même valeur qu'en fin de premier cycle (51,6 contre $64,3 m^2.g^{-1}$). Ainsi, la régénération s'effectue au prix d'une perte de porosité au sein de la matrice. C'est pourquoi il est recommandé de remplacer les granules lors de chaque arrêt industriel afin de conserver des propriétés d'adsorption optimales.

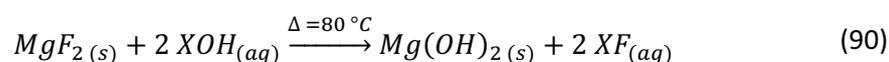
Chapitre 3 : Le recyclage des granules de MgF_2

Ces deux premiers cycles montrent que le procédé de purification et de régénération des granules de MgF_2 est répétable. Toutefois, une attention particulière est requise quant à la baisse de la surface spécifique au fur et à mesure des régénérations des groupements hydroxyles.

3.4. Conclusions

Alors que dans le chapitre 2, les travaux se concentraient sur la réactivité comparée des filtres chimiques MgF₂ et KMgF₃ vis-à-vis de l'UF₆ liquide à purifier et de ses polluants tels que VOF₃. En présence d'uranium et de vanadium, les groupements hydroxyles présents à la surface du matériau réagissent avec ces éléments. Il en résulte qu'un mécanisme de chimisorption a été identifié et qu'il est possible d'éliminer les polluants par une réaction chimique afin de réutiliser MgF₂ pour d'autres cycles de purification. La fraction de polluant et UF₆ physisorbé sera a fortiori aussi éliminée par ces traitements chimiques, l'interaction adsorbat/adsorbant étant plus faible en physisorption qu'en chimisorption.

Les premiers travaux réalisés sur MgF₂ sans vanadium et/ou uranium montrent que le renouvellement des groupements OH s'avère réalisable par action d'une solution alcaline, soude ou potasse. Le mécanisme général de cette réaction s'écrit :



où X représente les éléments Na et K. Cette opération conserve la surface spécifique du filtre chimique et le taux de conversion peut atteindre 90 % de groupements OH. Une étape de fluoration s'impose et permet de contrôler le ratio OH/F au détriment de la surface spécifique ; celle-ci diminue du fait de la température de traitement et de la coalescence des pores formés.

Étant démontré que la soude permet de régénérer les groupements hydroxyles, les premiers essais en présence de vanadium ont été réalisés. Bien qu'il est possible de régénérer des OH, l'élimination totale du vanadium adsorbé s'est avérée inatteignable. Ainsi, une étape de purification devient indispensable afin de renouveler les sites actifs d'adsorption. Trois milieux ont été évalués à cet effet : acide avec l'acide nitrique, neutre avec l'eau et basique avec la soude. Le mode opératoire implique une attaque en solution concentrée suivie d'un rinçage en milieu dilué.

Les mesures des taux d'extraction en uranium et vanadium montrent que les traitements à l'eau et à l'acide nitrique s'avèrent plus efficaces que la soude. Les résultats avec l'acide nitrique sont la résultante de la bonne affinité des ions nitrates avec les groupements uranyles et le vanadium. Cependant, le rinçage en milieu dilué extrait peu de polluant et d'uranium. En conséquence, le mode opératoire a été adapté et après une attaque en milieu concentré, un rinçage à l'eau est réalisé afin d'éliminer les traces des polluants restants.

L'optimisation de la première étape de purification a orienté le procédé vers l'ajout de peroxyde d'hydrogène à l'acide nitrique, 3 % volumiques suffisent. En effet, du fait de la réactivité du vanadium et de l'uranium avec MgF₂, il était possible d'avoir des traces de vanadium et d'uranium à des degrés d'oxydation inférieurs. L'eau oxygénée permet d'oxyder le vanadium et l'uranium aux degrés d'oxydation (+V) et (+VI), respectivement, états dans lesquels ils sont les plus solubles dans l'acide nitrique. En outre, la température de traitement a également été abaissée à 70 °C afin d'éviter la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

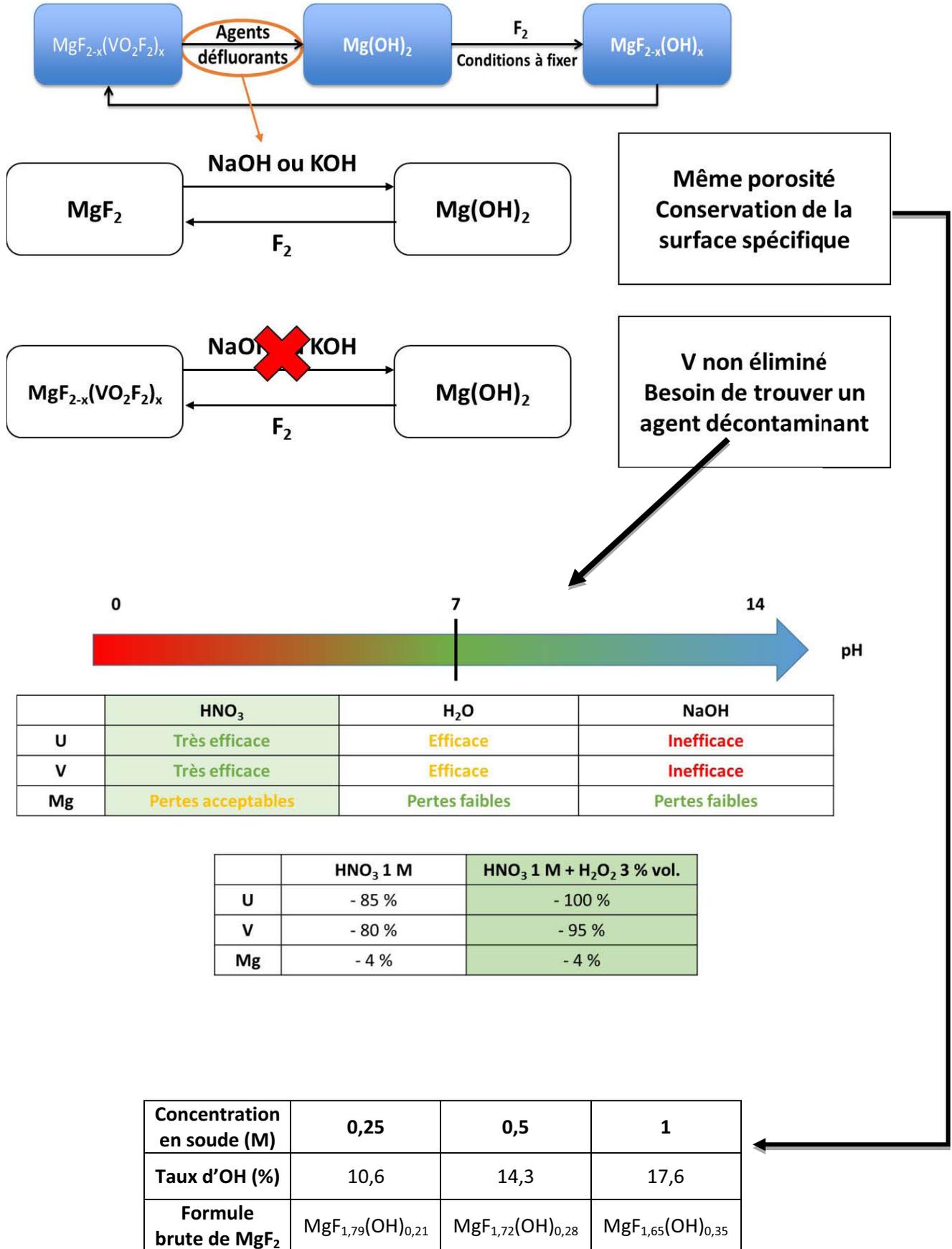
L'ajustement de la concentration de la soude permet également de moduler le ratio OH/F au cours de la régénération. Selon la teneur en ions OH⁻, la quantité de groupements hydroxyles varie de 10 à 20 % pour une concentration en soude de 0,25 et 1 M, respectivement. Ainsi, ce procédé permet de retrouver une structure proche du MgF₂ brut. Une fluoration s'avère indispensable afin de reproduire une formule brute proche du MgF₂ traité, efficace pour l'adsorption des polluants.

La réalisation des essais en cycles montre qu'il est possible de successivement piéger l'uranium et le vanadium, de renouveler les groupements OH et de piéger à nouveau les polluants. Ainsi, ce mode opératoire est démontré répétable. Un massif uranifère a été identifié en RMN du fluor et résulte de l'environnement uranifère typique de UO_2F_2 présent dans le milieu MgF_2 . Présentes après la coulée d' UF_6 , ces traces d'oxyfluorure d'uranium seront éliminées lors du traitement à l'acide nitrique concentré.

MgF_2 constitue un filtre chimique capable de retenir des polluants volatils comme le vanadium ou le molybdène en faible quantité. Mais tous les polluants ne présentent pas la même réactivité vis-à-vis de cet adsorbant. Il est ainsi nécessaire de trouver un réactif chimique, complémentaire à MgF_2 , capable de réagir de manière sélective avec certains polluants par rapport à l'uranium. Dans le chapitre 4, les réactions de conversion entre l'uranium et le molybdène sur de nouveaux filtres de type oxydes métalliques seront étudiées. Ces derniers n'ont pas fait l'objet d'études précédemment.

Le mécanisme suggéré consiste en un échange d'atomes d'oxygène et de fluor entre le polluant et l'oxyde. Ce dernier est source d'oxygène, le polluant ou UF_6 étant celle de fluor. L'objectif de ces travaux réside dans la connaissance, ou tout du moins une compréhension plus approfondie, de la réactivité des oxydes par rapport à l' UF_6 en milieu gazeux et liquide ainsi que de confronter les résultats expérimentaux avec les calculs thermodynamiques. Ces derniers sont menés à des fins de sélection préalable. Les mêmes investigations sont réalisées avec l'hexafluorure de molybdène afin d'évaluer la sélectivité des oxydes métalliques.

3.5.Fiche récapitulative du Chapitre 3



3.6. Références utilisées dans ce chapitre

- BOO-2003 J. L. Booster, A. V Sandwijk, M. A. Reuter, *Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide*. Minerals Engineering, 16, 273 – 281, **2003**
- DHA-2011 H. Dhaoudadi, H. Chaabane, F. Touhati, *Mg(OH)₂ Nanorods synthesized by a facile hydrothermal method in the presence of CTAB*. Nano-Micro Letters, 3 (3), 153 – 159, **2011**
- FAC-2016 Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics, *Reaction Web – properties of a species of chemical reaction*. Disponible en ligne à <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- JAN-2016 Janis Research Compagny, Magnesium fluoride transmission curve datasheet. Disponible en ligne à http://www.janis.com/Libraries/Window_Transmissions/MagnesiumFluoride_MgF2_TransmissionCurveDataSheet.sflb.ashx. Dernière consultation en ligne le 10/12/2016
- JOU-2016 L. Jouffret, J. M. Hiltbrunner, M. Rivenet, N. Sergent, S. Obbade, D. Avignant, M. Dubois, *Insight into the Uranyl Oxyfluoride Topologies through the Synthesis, Crystal Structure, and Evidence of a New Oxyfluoride Layer in [(UO₂)₄F₁₃][Sr₃(H₂O)₈](NO₃)·H₂O*. Inorganic Chemistry, en cours de publication, **2016**
- KWO-2009 H. Kwon, D. G. Park, *Infra-Red Study of Surface Carbonation on Polycrystalline Magnesium Hydroxide*. Bulletin of Korean Chemical Society, 30 (11), **2009**
- PRE-2005 H. A. Prescott, Z. J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske, *New magnesium oxides fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions*. Journal of Material Chemistry, 15, 4616 – 4628, **2005**
- POS-1976 K. Post, R. G. Robins, *Thermodynamics diagrams for the vanadium water system at 298.15 K*. Electrochimica Acta, 21, 401 – 405, **1976**
- SAD-2011 A. Sadoc, M. Body, C. Legein, M. Biswal, F. Fayon, X. Rocquefelle, F. Boucher, *NMR parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 18539 – 18550, **2011**
- SCH-2011 G. Scholtz, C. Stosiek, J. Noack, E. Kemnitz, *Local fluorine environments in nanoscopic magnesium hydr(oxide) fluorides studied by ¹⁹F MAS NMR*. Journal of Fluorine Chemistry, 132, 1079 – 1085, **2011**
- SLA-1964 J. C. Slater, *Atomic Radii in crystals*. Journal of Chemical Physics, 41, 3199, **1964**
- XUE-2007 X. Y. Xue, M. Kanzaki, *High-pressure δ-Al(OH)3 and δ-AlOOH phases and isostructural hydroxides/oxyhydroxides: New structural insights from high-resolution ¹H and ²⁷Al NMR*. Journal of Physical Chemistry B, 111, 13156-13166, **2007**

CHAPITRE 4

Utilisation d'un nouveau filtre chimique pour le piégeage des impuretés contenues dans l'UF₆ liquide

4. Utilisation d'un nouveau filtre chimique pour le piégeage sélectif des impuretés contenues dans l'UF₆ liquide

4.1. La sélection des filtres chimiques

Dans le cadre de la purification de l'hexafluorure d'uranium, l'une des pistes retenues pour le piégeage des polluants est la conversion. Dans ce cas, il s'agit d'une réaction entre un polluant volatil (ou dissous dans l'UF₆ liquide), ici un fluorure, et un filtre chimique solide afin de récupérer un oxyde ou un oxyfluorure non volatil. Le critère de choix principal sera la sélectivité de l'oxyde vis-à-vis de l'UF₆ et des polluants à piéger, en particulier l'hexafluorure de molybdène MoF₆.

Pour ce projet, le choix s'est porté sur les oxydes métalliques de transition. Afin de réaliser l'étude, il convient de sélectionner une liste de produits compatibles pour cette application. Après avoir listé l'ensemble des oxyfluorures métalliques connus dans la littérature [LAN-1993], les critères de choix pour les oxydes métalliques sont les suivants :

- Le filtre ne devra pas être toxique ou dangereux pour des raisons de sécurité,
- L'oxyde ne doit pas posséder d'élément radioactif,
- Il ne doit pas posséder un élément présent dans la liste des spécifications ASTM [AST-2015] afin de ne pas polluer l'UF₆ en sortie de purification.

Suite à ces restrictions, la Figure 141 présente les oxydes retenus après la première phase de sélection.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra		Rf	Rf	Db													

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Norme ASTM	Radioactif ou toxique	Pas d'oxyde	Oxyde possible
------------	-----------------------	-------------	----------------

Figure 141 : Première sélection des oxydes métalliques pour l'étude de la conversion des polluants dans l'UF₆ liquide

Suite à cette première étude, les oxydes de lanthane, cérium, bismuth, étain, indium, aluminium, zirconium, manganèse et germanium ont été retenus puisqu'ils ne forment pas d'oxyfluorures volatils. Le tableau 34 recense l'ensemble des oxyfluorures pour les éléments retenus.

Tableau 34 : Récapitulatif des oxyfluorures métalliques connus dans la littérature pour les éléments retenus [LAN-1993]

Élément	Oxyfluorure(s) connu(s) dans la littérature	Élément	Oxyfluorure(s) connu(s) dans la littérature
La	LaOF LaO _{1-x} F _{1+2x}	In	InOF
Ce	CeOF CeO _{1-x} F _{1+2x} CeF _y O _x CeO _{1,14} F _{0,88}	Al	AlOF AlO _x F _{3-2x}
Bi	BiOF BiO _x F _{3-2x}	Zr	Zr ₁₂ O ₂₃ F ₂ ZrO _{0,45} F _{3,1} ZrO _x F _{4-2x} Zr ₄ O ₅ F ₆ Zr ₃ O ₂ F ₈ Zr ₇ O ₉ F ₁₀ Zr ₁₀ O ₁₃ F ₁₄
Sn	SnOF ₂ Sn ₂ OF ₂	Ge	GeOF

Pour l'ensemble de ces éléments, les propriétés thermodynamiques, en particulier l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G^\circ$, ont été calculées en fonction de la température ou au moins à 298 K [CHA-2014]. Dans le cas où les données s'avèrent indisponibles, des codes de calculs ab initio ont été utilisés afin d'obtenir ces grandeurs. Ces travaux ont été menés avec une équipe du CEA Saclay.

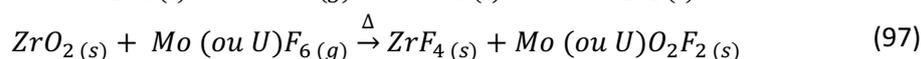
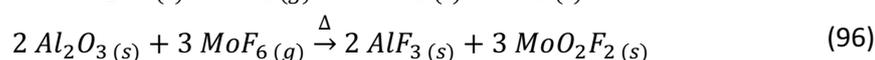
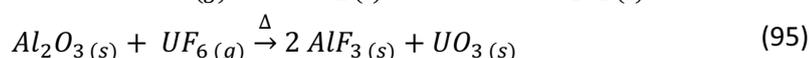
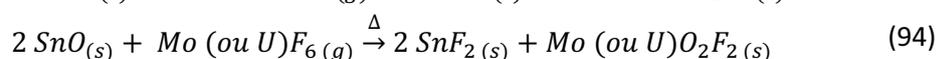
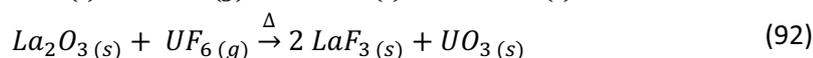
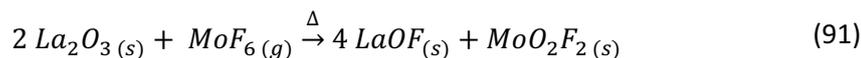
Afin d'affiner la liste des oxydes retenus pour l'étude, le calcul des enthalpies libres de réaction à 298 K a été réalisé pour une réactivité avec l'UF₆ mais aussi MoF₆, impureté clé à éliminer. Les résultats de ces simulations sont donnés dans le tableau 35. Les valeurs notées sont les cas où la réactivité est thermodynamiquement favorable, quand l'enthalpie libre est la plus basse possible.

Tableau 35 : Étude thermodynamique de la réactivité à 298 K des oxydes métalliques avec une mole d'UF₆ ou MoF₆

Élément	$\Delta_f G^\circ$ UF ₆ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ MoF ₆ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ UF ₆ - $\Delta_f G^\circ$ MoF ₆ (kJ.mol ⁻¹)
La	- 774,86	- 977,88	203,02
Ce	- 753,88	- 867,90	114,02
Bi	- 949,72	- 1162,83	213,11
Sn	- 208,52	- 421,63	213,11
In	- 217,51	- 331,53	114,02
Al	- 361,12	- 559,24	198,12
Zr	- 263,04	- 476,15	213,11
Ge	- 105,33	- 318,44	213,11
Mg	- 587,63	- 710,25	122,62

Quel que soit l'oxyde étudié, la réactivité est supérieure avec le polluant MoF₆ qu'avec l'UF₆ indiquant une bonne sélectivité potentielle des composés retenus. De plus, cinq oxydes possèdent une différence d'enthalpie de réaction supérieure à 200 kJ.mol⁻¹ de réactif : le lanthane, le bismuth, l'étain, le zirconium et le germanium. A l'exception du germanium pour des questions de coûts et parce qu'il produit des composés gazeux polluant l'UF₆, les oxydes cités sont retenus pour l'étude expérimentale. Compte tenu de la différence obtenue avec l'oxyde d'aluminium (198,12 kJ.mol⁻¹), l'élément aluminium a aussi été retenu.

Les réactions mises en jeu pour les calculs sont les suivantes :



Toutes les réactions mettent en jeu un transfert de l'oxygène en remplacement de deux atomes de fluor. Aucune variation du nombre d'oxydation n'est observée impliquant qu'aucune réaction d'oxydoréduction n'a eu lieu. Toutefois, ces résultats thermodynamiques ne prennent pas en compte la cinétique de réaction et les intermédiaires réactionnels. L'effet de la température (jusqu'à 80 °C) et de la pression dans le système n'ont aucune incidence dans les résultats des calculs thermodynamiques.

Ces réactions sont à réaliser afin de confirmer ou d'infirmer les mécanismes réactionnels. En effet, ces réactions se différencient car elles fournissent les valeurs d'enthalpie de réaction les plus basses, c'est-à-dire les systèmes réactionnels les plus stables. Les essais seront réalisés en milieu gazeux et liquide afin d'investiguer s'il existe une différence de cinétique entre les deux états de matière.

4.2. Étude de la réactivité des oxydes métalliques avec l'hexafluorure d'uranium

4.2.1. En milieu UF₆ gazeux

Afin de réaliser l'étude de la réactivité de l'UF₆ gazeux avec les oxydes métalliques, le montage réactionnel de la Figure 142 est utilisé. Analogue à celui utilisé pour l'étude de la réactivité en milieu UF₆ liquide, seule la partie démontable est remplacée par une bouteille de MoF₆ pour l'introduction du polluant.

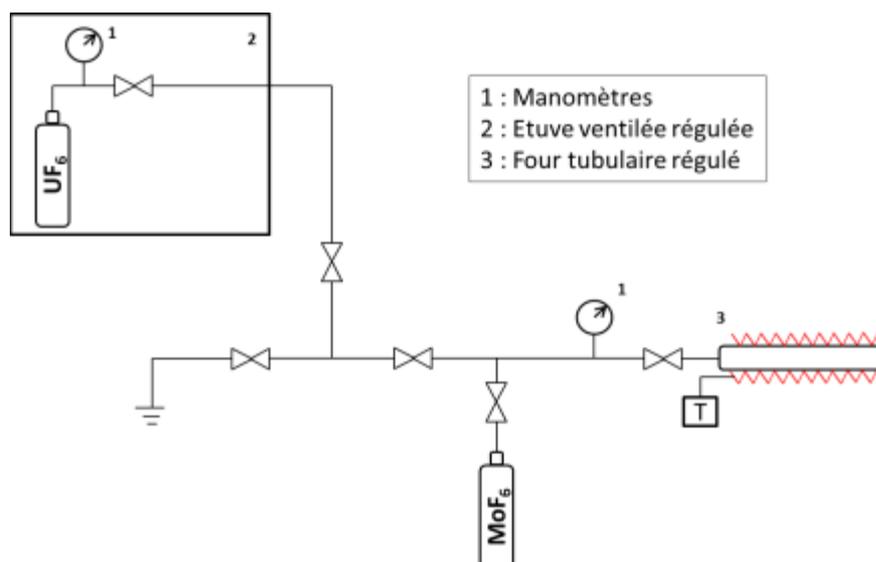


Figure 142 : Dispositif expérimental pour l'étude de la réactivité des oxydes métalliques en présence d'UF₆ et/ou de MoF₆

L'oxyde placé dans une nacelle en nickel passivé au fluor est introduit à l'intérieur du four tubulaire et le vide est réalisé afin d'éliminer toute trace d'oxygène ou d'humidité présente dans le montage. Une fois l'étanchéité assurée, le gaz UF₆ ou MoF₆ est introduit à l'intérieur du four à l'aide des vannes présentes dans le montage. La quantité de gaz introduite est mesurable grâce aux manomètres présents dans le système.

Des capteurs de température et de pression permettent de suivre en continu l'avancement de la réaction. Pour tous les oxydes, les conditions opératoires consistent en une chauffe jusqu'à 300 °C à une vitesse de 0,1 °C.min⁻¹ suivie d'un palier isotherme de 24 heures. Le refroidissement jusqu'à la température ambiante s'effectue de manière naturelle après arrêt du chauffage. A la fin de l'expérience, le solide est récupéré pour être caractérisé par diffraction des rayons X.

4.2.1.1. L'oxyde d'aluminium Al₂O₃

Pour réaliser cet essai, une source d'oxyde d'aluminium fournie par la société Strem Chemical est utilisée. La particularité de ce produit est de posséder une surface spécifique de 152 m².g⁻¹. Pour cet essai, 100 mg d'oxyde sont mis en contact avec 200 mbar d'UF₆ gazeux soit un rapport molaire UF₆/Al₂O₃ de 2.

Suite à un défaut lors de l'enregistrement des courbes, les variations de température et de pression ne peuvent pas figurer dans ce manuscrit. Toutefois, la réactivité avec l'UF₆ a commencé vers 220 °C selon la consommation de gaz à cette température. La prise de masse relevée à la fin de

la réaction s'établit à 30 % et la poudre a évolué d'une couleur blanche à verte. La Figure 143 présente le diffractogramme X du produit de la réaction.

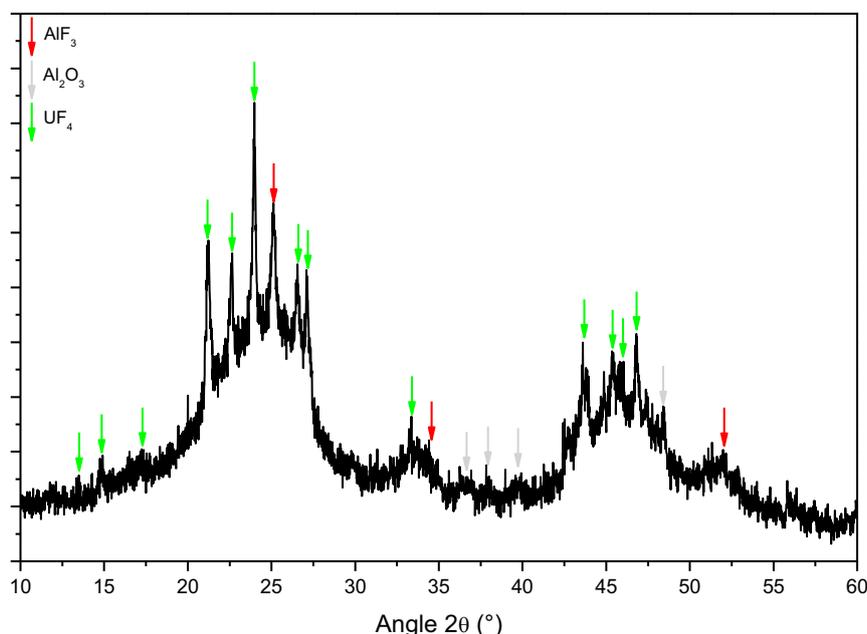
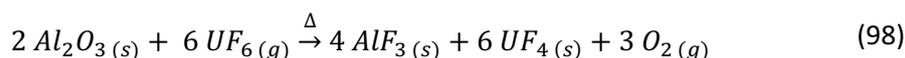


Figure 143 : Diffractogramme X des produits de la réaction d'Al₂O₃ avec l'UF₆ gazeux

3 produits sont identifiés suite à l'analyse des pics de diffraction : le précurseur Al₂O₃ signifiant que tout l'oxyde n'a pas réagi avec le gaz, le fluorure d'aluminium AlF₃ et le tétrafluorure d'uranium UF₄. Un mécanisme possible pour cette réaction peut alors être proposé :



L'équation (98) se différencie de l'équation (95) suggérée par l'étude thermodynamique. Un des produits de la réaction est le tétrafluorure d'uranium impliquant une réaction d'oxydoréduction entre l'UF₆ et l'oxygène libéré par l'aluminium. Les demi-équations redox correspondantes sont les suivantes :



De plus, les atomes d'oxygène ne se combinent pas avec l'uranium au cours de la réaction. Cela peut montrer que la cinétique de la réaction de conversion est lente ou que des produits de réactions n'ont pas été pris en compte lors de l'étude thermodynamique.

Ainsi, une nouvelle étude s'avère nécessaire afin de prendre en compte la libération de l'oxygène en tant que produit de réaction dans les futurs mécanismes réactionnels.

4.2.1.2. L'oxyde de lanthane La₂O₃

Une source interne du laboratoire a été utilisée pour l'oxyde de lanthane. Cependant, une analyse DRX du précurseur a été réalisée en amont et le diffractogramme du produit est présenté en Figure 143. En effet, ce composé possède la propriété de s'hydrolyser rapidement en hydroxyde de lanthane selon la réaction suivante :



Le diffractogramme obtenu ne présente qu'une seule phase cristalline identifiée comme l'hydroxyde de lanthane La(OH)₃. Sa conversion en oxyde, possible par calcination à 600 °C pendant une durée minimale de 2 heures [SAL-2011] a donc été entreprise. Le diffractogramme X du produit calciné est donné en Figure 144.

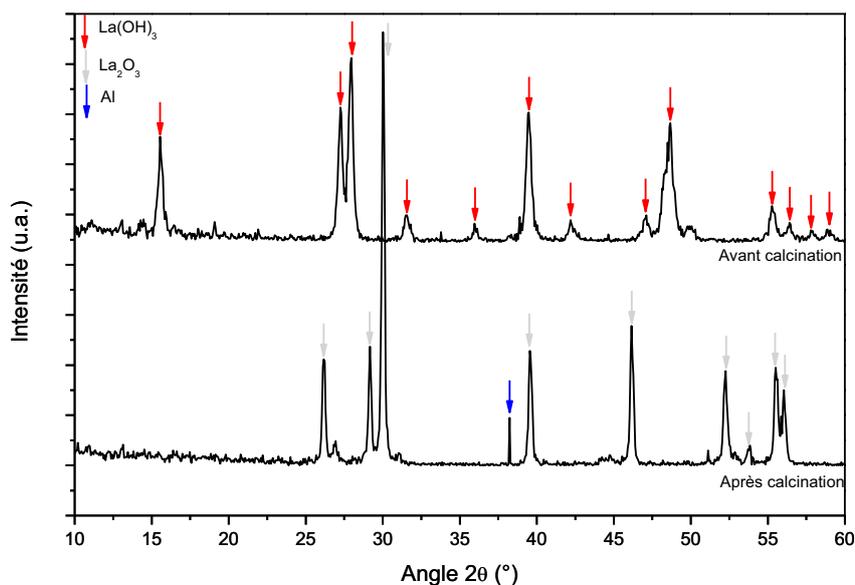


Figure 144 : Diffractogramme X du produit de calcination de La(OH)₃ à 600 °C pendant 12 heures

Conformément à l'étude de Salavati et al., la calcination a permis de transformer l'hydroxyde de lanthane en oxyde selon la réaction inverse à celle indiquée dans l'équation (102). Ce produit sera utilisé pour l'étude de la réactivité en milieu UF₆ ou MoF₆ gazeux. Environ 100 mg de La₂O₃ ont réagi avec 157 mbar d'UF₆ introduits à 25 °C (Cela correspond à un ratio molaire UF₆/La₂O₃ de 12). La Figure 145 nous montre l'évolution de la température et de pression au cours du temps.

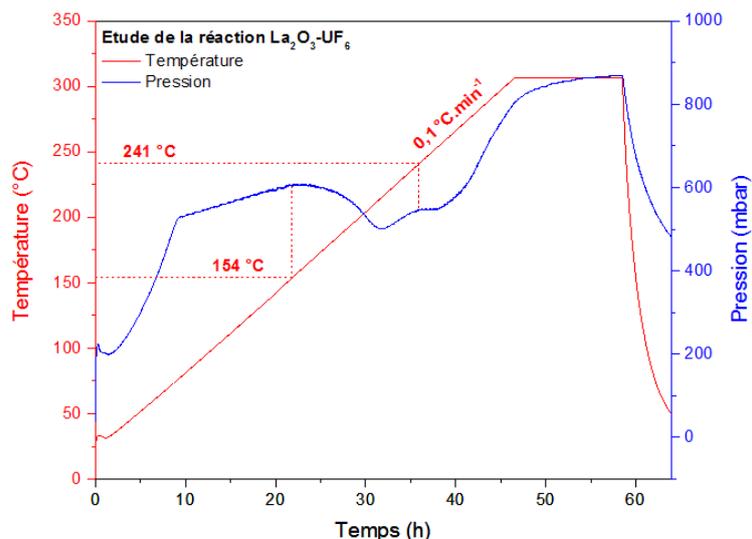


Figure 145 : Évolution de la température et de la pression dans le réacteur pour la réaction entre La₂O₃ et l'UF₆ gazeux

Au début de la réaction, une baisse de pression est observée et il est difficile d'établir une pression initiale stable. La comparaison avec la pression finale sera impossible. Jusqu'à 154 °C, la pression d'UF₆ augmente en suivant la loi des gaz parfaits puis une première consommation d'environ 25 % du gaz est observée. A 241 °C, un nouveau palier est observé et la pression augmente jusqu'au palier des 300 °C.

A la fin de l'essai, une prise de masse de 192 % est constatée et la poudre initialement de couleur blanche est devenue verte. La Figure 146 montre le diffractogramme X des produits de la réaction.

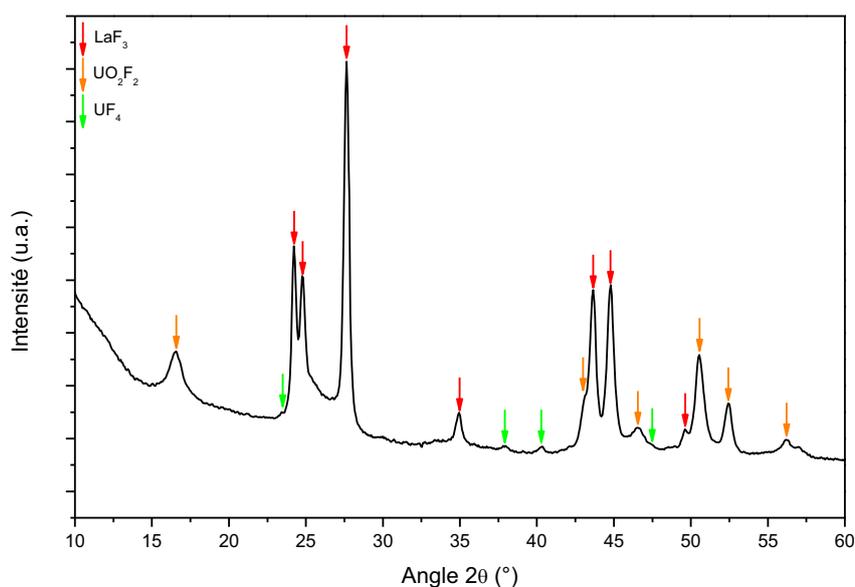
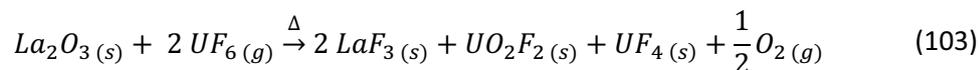


Figure 146 : Diffractogramme X des produits de la réaction entre La₂O₃ et UF₆ gazeux jusqu'à 300 °C

Le diffractogramme X révèle la présence de 3 phases cristallines : le fluorure de lanthane LaF₃, l'oxyfluorure d'uranium UO₂F₂ et le tétrafluorure d'uranium UF₄. Il n'y a pas de pic attribué à

l'oxyde initial impliquant que tout l'oxyde a réagi avec le gaz présent dans le réacteur. Le mécanisme possible de cette réaction est le suivant :



Cette réaction confirme le mécanisme de transfert oxygène/fluor entre le filtre chimique et l'uranium. De plus comme pour l'oxyde d'aluminium, une réaction d'oxydoréduction s'opère entre l'oxygène libéré par le lanthane et l'uranium. Le mécanisme est analogue aux équations (99) à (101) en remplaçant l'aluminium par le lanthane.

Toutefois, l'équation (103) diffère des réactions indiquées dans l'étude thermodynamique. La prise de masse théorique de cette réaction est de 194 %. Cette valeur étant proche du résultat expérimental (192 %), ce mécanisme semble se produire.

4.2.1.3. L'oxyde d'étain SnO

Le dernier essai entrepris pour la réactivité avec l'UF₆ gazeux a été réalisé avec l'oxyde d'étain. Le même mode opératoire est conservé dans les mêmes proportions molaires. La réaction avec l'oxyde démarre à partir de 180 °C et la poudre initialement de couleur gris foncé est devenue vert clair. De plus, la poudre s'est agrégée de sorte à former un solide compact. Le diffractogramme X du produit est présenté en Figure 147.

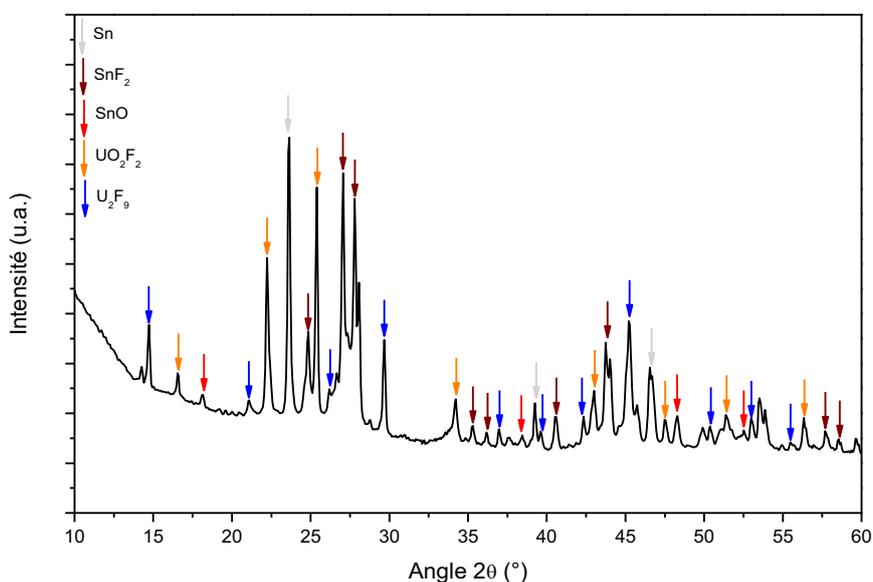
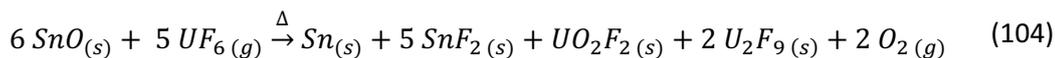


Figure 147 : Diffractogramme X des produits de réaction de SnO avec l'UF₆ gazeux

Comme pour l'oxyde d'aluminium, des traces de précurseur sont détectées dans le produit final. En revanche, si, comme pour les précédents composés, l'oxyde se convertit en fluorure, il y a aussi la formation de traces de l'espèce métallique pure. A ce jour, il s'agit du seul produit capable de réagir de la sorte. Les espèces uranifères formées sont l'oxyfluorure d'uranium UO₂F₂ et un fluorure intermédiaire U₂F₉. Le mécanisme général de cette réaction s'écrit :



L'équation (104) montre que l'uranium n'est pas le seul élément à se réduire puisque l'étain passe également du nombre d'oxydation (+II) au degré 0 par la présence de l'espèce métallique. Le point de fusion de l'étain étant de 231,9 °C, le métal a fondu pendant la réaction puis s'est solidifié au refroidissement d'où l'aspect compact à la fin de la réaction. Comme pour le lanthane et l'aluminium, c'est l'oxygène qui a été l'élément réducteur dans le milieu réactionnel.

Étant donné la formation d'étain métallique au cours de la réaction, il n'est pas possible d'utiliser ce composé comme filtre secondaire. En effet, ce métal peut se mélanger puis se dissoudre dans l'UF₆ liquide occasionnant sa pollution.

4.2.2. En milieu UF₆ liquide

Les essais en milieu UF₆ gazeux ont mis en évidence pour les premiers oxydes étudiés l'existence d'une réactivité par un échange oxygène/fluor entre le filtre et l'uranium à partir de 180 °C ainsi que des réactions d'oxydoréduction entre l'oxygène et le métal. En milieu liquide, il est possible de renouveler l'environnement en dissolvant les produits. Ainsi, la réactivité peut être modifiée, la réaction pouvant se produire à la température de purification lors du procédé industriel.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des essais de réactivité ont été réalisés en milieu UF₆ liquide à l'université McMaster au Canada. Pour ce faire, les réactifs sont introduits dans les tubes de FEP et l'UF₆ l'est sous forme solide à partir du montage de la Figure 148. Une fois le tube scellé, les tubes sont immergés dans un bain-marie à 90 °C afin de forcer la liquéfaction de l'UF₆ compte tenu du faible volume du tube. La réaction se produit pendant 4 heures et les produits de réaction sont caractérisés par spectroscopie Raman.

Pour toutes les expériences, 100 mg d'oxyde ont été introduit pour 400 mg d'UF₆. Quel que soit l'élément, l'uranium est introduit en excès molaire (ratio molaire de 2 à 3) par rapport au filtre étudié.

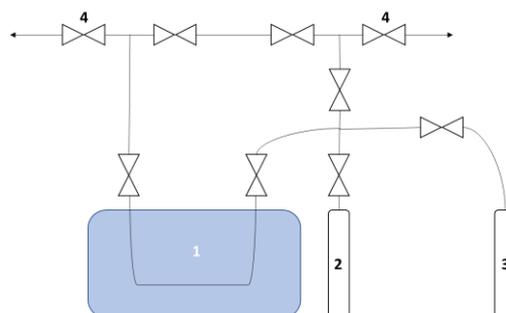
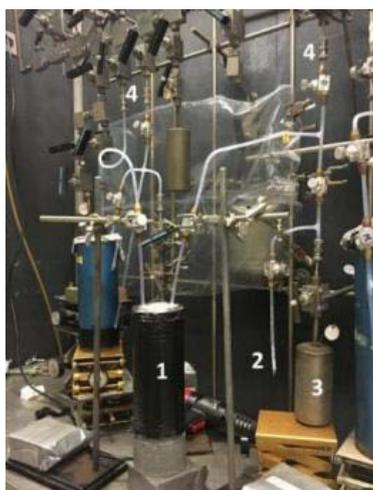


Figure 148 : Montage pour l'introduction de l'UF₆ pour la réactivité en milieu liquide (1 : N₂ liquide ; 2 : Tube en FEP avec l'oxyde et l'UF₆ introduit ; 3 : Réservoir d'UF₆ ; 4 : Raccords au vide)

La Figure 149 présente une vue d'un tube pendant la réaction entre l'UF₆ liquide (transparent dans l'image) et l'oxyde métallique. Lors de l'agitation manuelle, l'oxyde passe en suspension dans le liquide avant de retomber au fond du tube. Il n'y a pas de dissolution significative ni de l'oxyde ni des produits solides formés comme indiquée dans les données expérimentales du Chapitre 1.



Figure 149 : Aperçu du milieu réactionnel entre l'UF₆ liquide et les oxydes métalliques (ici Al₂O₃)

Un spectre Raman de l'UF₆ utilisé (Figure 150) a été enregistré à température ambiante. A l'exception des raies du tube en FEP, les bandes de vibration sont exclusivement attribuées à l'UF₆ [CLA-1956]. Ce spectre servira de référence pour la suite de l'étude.

Figure 150 : Spectre Raman de l'UF₆ utilisé pour la réaction des oxydes métalliques en milieu liquide

4.2.2.1. L'oxyde d'aluminium Al₂O₃

Initialement, l'oxyde d'aluminium présente une couleur blanche mais comme l'a montré la Figure 10, les granules deviennent jaunes au fur et à mesure de la réaction. Cela confirme qu'une réaction chimique s'opère à l'intérieur du tube en FEP. Le spectre Raman de la Figure 151 permet de caractériser les produits de la réaction.

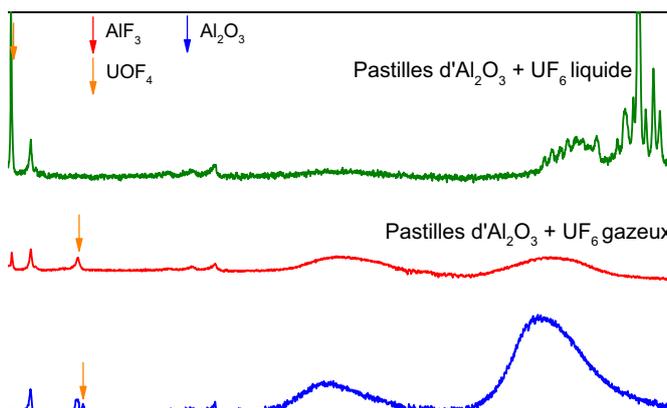


Figure 151 : Spectres Raman des produits de la réaction d'Al₂O₃ avec l'UF₆ liquide

L'attribution des bandes de vibration Raman est donnée dans le tableau 36.

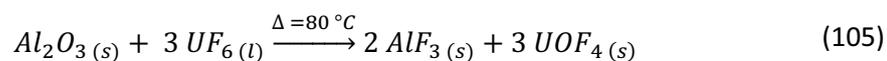
Tableau 36 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 151

Décalage Raman expérimental (cm ⁻¹)	Décalage Raman de la littérature (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
899	895	UOF ₄	PAI-1975
662	665	UOF ₄	PAI-1975
622	622	AlF ₃	MAL-2013
565	560	AlF ₃	MAL-2013
519	515	AlF ₃	MAL-2013
476	478	AlF ₃	GRO-2007
409	432	Al ₂ O ₃	LIU-2014
384	382	AlF ₃	GRO-2007
209	201	UOF ₄	PAI-1975

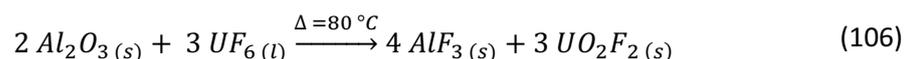
Lors de la réaction avec l'UF₆ gazeux à 80 °C, une seule phase a pu être identifiée en plus de l'oxyde Al₂O₃, en l'occurrence l'oxyfluorure d'uranium UOF₄. Alors qu'à haute température, c'est le tétrafluorure UF₄ qui était caractérisé comme produit de réaction, la conservation du nombre d'oxydation de l'uranium est observée dans cette réaction solide – gaz. Cela suggère que la réaction d'oxydoréduction se réalise à plus haute température. Entre autres, le transfert entre l'oxygène et le fluor du filtre au composé à purifier est avéré.

En milieu liquide pour une même durée de réaction, la cinétique est favorisée. En plus de l'oxyfluorure d'uranium UOF₄, le fluorure d'aluminium AlF₃ est également caractérisé. Il ne reste plus

de traces du précurseur Al₂O₃ signifiant que la réaction est complète à 80 °C. Le mécanisme de la réaction s'écrit :



Cette réaction peut servir d'intermédiaire à la formation d'un oxyfluorure d'uranium plus stable tel qu'UO₂F₂. Dans ce cas, l'équation de la réaction s'écrirait :



Des études thermodynamiques ont été réalisées pour les réactions en milieu liquide et montrent que l'équation (106) est la plus favorable. Des réactions avec des temps de contact prolongés permettraient de savoir si la réaction se produit.

4.2.2.2. L'oxyde de lanthane La₂O₃

L'oxyde de lanthane est un solide de couleur blanche et comme la photographie montre le tube de FEP dans la Figure 152, aucun changement de couleur n'est observé pendant la réaction.

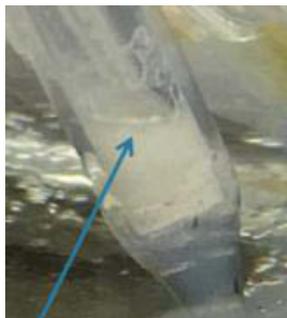


Figure 152 : Aspect de l'oxyde de lanthane lors de sa réaction avec l'UF₆ liquide

Les spectres Raman des produits de réaction de La₂O₃ avec l'UF₆ liquide, ainsi que leur attribution, sont donnés dans la Figure 153 et le tableau 37 respectivement.

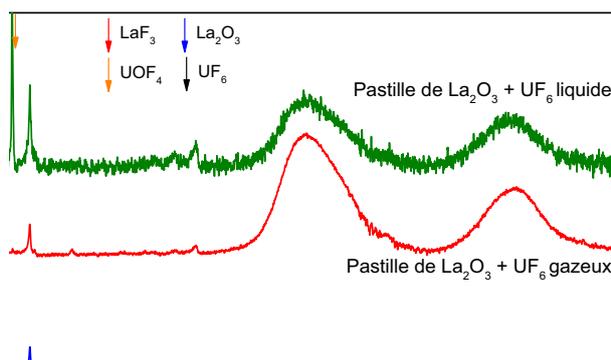


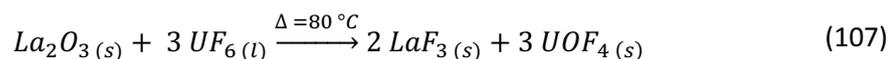
Figure 153 : Spectres Raman des produits de la réaction de La₂O₃ avec l'UF₆ liquide

Tableau 37 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 153

Décalage Raman expérimental (cm ⁻¹)	Décalage Raman de la littérature (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
662	665	UOF ₄	PAI-1975
530	532	UF ₆	CLA-1956
519	511	UF ₆	CLA-1956
379	341	La ₂ O ₃	CUI-2015
320	345	UOF ₄	MAL-2013
290	276	UOF ₄	GRO-2007
212	234	LaF ₃	CHI-2010

En milieu gazeux à 80 °C, la réactivité en milieu gazeux de La₂O₃ avec l'UF₆ est faible ou nulle car aucun produit en dehors de l'oxyde La₂O₃ n'est caractérisé. Cela confirme les observations réalisées sur la réactivité au LCR par un chauffage progressif (Cf. Figure 145).

En revanche, en milieu liquide, le fluorure de lanthane LaF₃ ainsi que l'oxyfluorure d'uranium UOF₄ sont identifiés. La réactivité de La₂O₃ est proche de celle obtenue avec l'oxyde d'aluminium bien qu'il reste l'oxyde initial à la fin de la réaction. Le mécanisme de la réaction s'écrit :



La présence de l'oxyde à 80 °C constitue un point positif car la réactivité après 4 heures est partielle. Le même essai est à reconduire avec l'hexafluorure de molybdène afin de vérifier si la réactivité est meilleure. Dans ce cas, La₂O₃ apparaîtrait comme un filtre chimique complémentaire du fluorure de magnésium MgF₂.

4.2.2.3. L'oxyde d'yttrium Y₂O₃

Lors de sa réaction avec l'UF₆ liquide, l'oxyde d'yttrium se colore en jaune pâle comme le montre l'illustration de la Figure 154. Cette couleur est analogue à celle observée avec l'oxyde d'aluminium Al₂O₃.

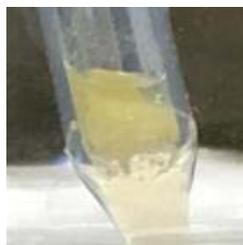


Figure 154 : Aperçu du milieu réactionnel entre Y₂O₃ et l'UF₆ liquide à la fin de la réaction

Les spectres Raman des produits de réaction d'Y₂O₃ avec l'UF₆ liquide sont présentés dans la Figure 155. En milieu gazeux à 80 °C, aucune réactivité n'a pu être observée.

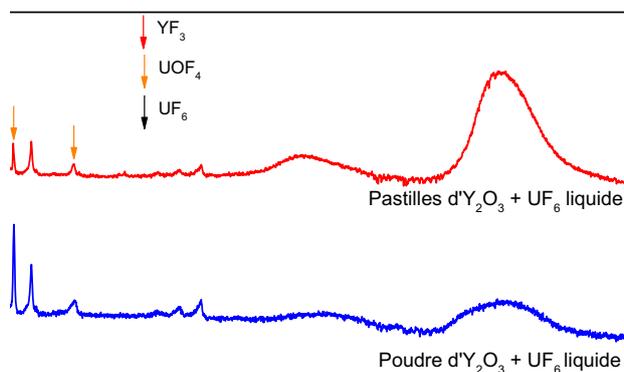


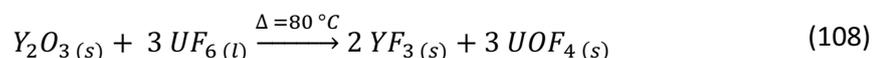
Figure 155 : Spectres Raman des produits de réaction de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ avec l'UF₆ liquide

L'attribution des bandes de vibration des spectres Raman est résumée dans le tableau 38.

Tableau 38 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 155

Décalage Raman expérimental (cm ⁻¹)	Décalage Raman de la littérature (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
892	895	UOF ₄	PAI-1975
665	658	UOF ₄	PAI-1975
517	533	UF ₆	CLA-1956
406	389	YF ₃	WIL-1988
209	202	UF ₆	CLA-1956
190	200	UF ₆	CLA-1956

Les deux spectres enregistrés en milieu liquide montrent la présence de deux produits en plus de l'UF₆ présent en excès : le fluorure d'yttrium YF₃ et l'oxyfluorure d'uranium UOF₄. Ces produits sont analogues à ceux observés avec les oxydes d'aluminium et de lanthane. Le mécanisme réactionnel de la réaction s'écrit :



4.2.2.4. L'oxyde de bismuth Bi₂O₃

L'oxyde de bismuth au cours de sa réaction avec l'UF₆ liquide présente une couleur jaune comme le montre la Figure 156. Il s'agit de sa couleur initiale empêchant de statuer sur sa réactivité : similaire à celle des oxydes précédents ou nulle.



Figure 156 : Aperçu de l'échantillon d'oxyde de bismuth au cours de sa réaction avec l'UF₆ liquide.

Selon les spectres Raman des produits de réaction de la Figure 157 dont l'attribution des bandes est donnée dans le tableau 39, aucune réactivité n'a pu être observée après une réaction de 4 heures à 80 °C.

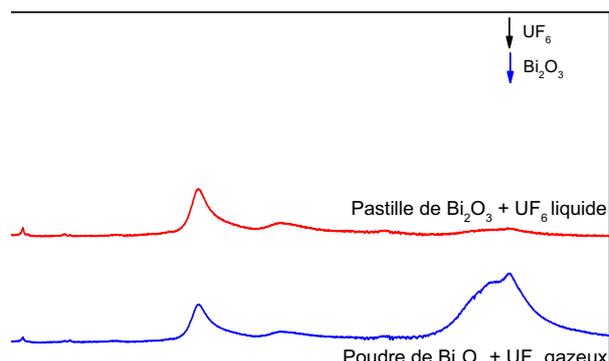


Figure 157 : Spectres Raman des produits de la réaction de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ avec l'UF₆ liquide et gazeux

Tableau 39 : Attribution des bandes de vibration Raman des spectres de la Figure 157

Décalage Raman expérimental (cm ⁻¹)	Décalage Raman de la littérature (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
665	666	UF ₆	CLA-1956
533	532	UF ₆	CLA-1956
517	511	UF ₆	CLA-1956
449	462	Bi ₂ O ₃	SAL-2005
314	317	Bi ₂ O ₃	SAL-2005
289	311	Bi ₂ O ₃	SAL-2005
118	124	Bi ₂ O ₃	SAL-2005
96	93	Bi ₂ O ₃	SAL-2005

Les seuls produits identifiés au cours de la réaction sont les précurseurs à savoir l'oxyde de bismuth et l'UF₆. Ainsi, soit la réactivité est nulle entre les deux produits soit la cinétique de réaction est lente en milieu liquide. Des essais supplémentaires sont à réaliser afin de confirmer cette réaction sur des temps de contact plus longs.

4.2.2.5. L'oxyde de zirconium ZrO₂

Les spectres Raman des produits de réaction de l'oxyde de zirconium avec l'UF₆ liquide et gazeux sont donnés dans la Figure 158.

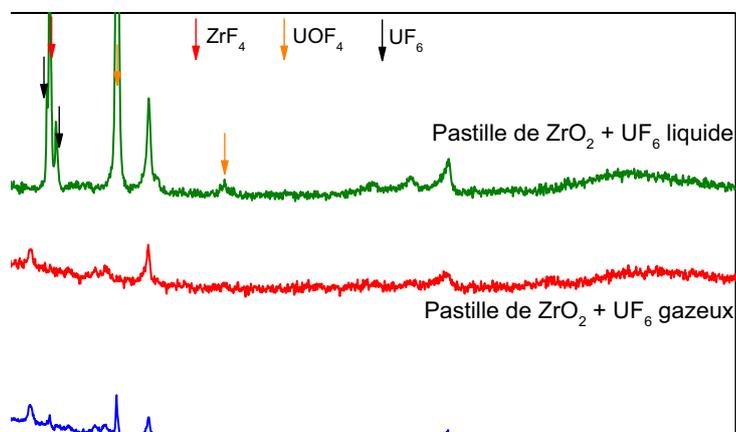


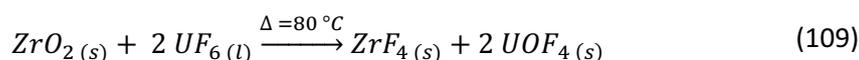
Figure 158 : Spectres Raman des produits de réaction de l'oxyde de zirconium ZrO₂ avec l'UF₆

L'attribution des bandes de vibration des spectres est donnée dans le tableau 40.

Tableau 40 : Attribution des bandes de vibrations des spectres Raman de la Figure 158

Décalage Raman expérimental (cm ⁻¹)	Décalage Raman de la littérature (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
894	895	UOF ₄	PAI-1975
664	665	UOF ₄	PAI-1975
533	532	UF ₆	CLA-1956
522	512	ZrF ₄	PHI-1988
504	511	UF ₆	CLA-1956
407	417	ZrF ₄	PHI-1988
385	384	ZrF ₄	PHI-1988
220	202	UF ₆	CLA-1956
206	200	UF ₆	CLA-1956
188	200	UF ₆	CLA-1956

Deux produits de réactions ont été caractérisés suite à l'analyse Raman : le tétrafluorure de zirconium ZrF₄ et l'oxyfluorure d'uranium UOF₄. Comme pour les oxydes de nombre d'oxydation (+III), il n'y a pas de modification du nombre d'oxydation du zirconium (+IV) et de l'uranium (+VI). Le transfert de l'oxygène et du fluor est également observé au cours de la réaction. Le mécanisme global de cette réaction s'écrit :



4.2.3. Bilan des premières manipulations

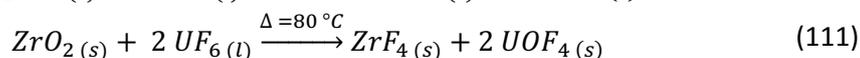
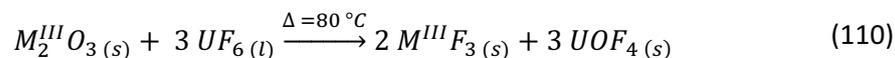
Le tableau 41 présente un premier bilan des réactivités des oxydes métalliques vis-à-vis de l'UF₆ gazeux ou liquide.

Tableau 41 : Synthèse de la réactivité des oxydes métalliques avec l'UF₆ liquide et gazeux

Oxyde		Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZrO ₂	SnO
UF ₆ gazeux	Température réactive (°C)	220	154	A faire	A faire	A faire	180
	Produits	AlF ₃ , UF ₄ , O ₂	LaF ₃ , UO ₂ F ₂				Sn, SnF ₂ , UO ₂ F ₂ , U ₂ F ₉ , O ₂
UF ₆ liquide	Produits	AlF ₃ , UOF ₄	LaF ₃ , UOF ₄	YF ₃ , UOF ₄	Pas de réaction	ZrF ₄ , UOF ₄	Non étudié

Cette première étude permet de mettre en évidence les mécanismes de transfert entre l'oxygène et le fluor en milieu UF₆ liquide et gazeux à l'exception de l'oxyde d'aluminium en phase gaz. Seules deux réactions possèdent des conditions d'oxydoréduction, Al₂O₃ et SnO en phase gazeuse. Dans les deux cas, l'oxygène libéré au cours de la réaction va jouer le rôle du réducteur sur l'uranium et l'étain. Pour toutes les autres réactions, aucune modification des nombres d'oxydation n'est observée en accord avec les données thermodynamiques.

En milieu liquide, seul l'oxyde de bismuth n'a pas réagi après 4 heures de mise au contact. Une cinétique lente de réaction serait l'explication la plus probable à ce phénomène. Pour tous les autres oxydes, le mécanisme général de la réaction s'écrit comme suit :



L'oxyfluorure d'uranium UOF₄ est une forme intermédiaire entre la non-présence d'oxygène et UO₂F₂, reconnu pour sa stabilité. UO₂F₂ est d'ailleurs l'un des produits de réaction en milieu UF₆ gazeux avec les fluorures de métaux. Des études d'immersion sur des durées plus longues permettraient de savoir s'il est possible d'obtenir l'UO₂F₂ impliquant une cinétique de formation lente. Il est à observer que la plupart des équations (91) à (97) de l'étude thermodynamique n'ont pas été corroborées lors des manipulations et que des autres produits libérés comme l'oxygène ont été mis en évidence. Ces observations permettent de prendre en compte ces facteurs lors des prochaines simulations thermodynamiques.

L'oxyde d'étain n'a pas été retenu pour la réactivité avec l'UF₆ liquide car il libère de l'étain métallique au cours de sa réaction avec l'UF₆ gazeux. Ce composé peut se dissoudre dans le liquide occasionnant la pollution du produit en sortie de purification. C'est pourquoi la suite de l'étude de la méthode portant sur la conversion pour la filtration se concentrera sur les 5 autres oxydes retenus lors de la première étude thermodynamique.

La poursuite de l'étude de la réactivité avec l'UF₆ gazeux, ainsi que la réactivité en présence du polluant MoF₆ seront les premières étapes à réaliser afin de compléter ces travaux. En fonction des résultats, la réalisation d'un mélange UF₆ – MoF₆ et l'étude des produits de réaction et du ciel gazeux permettront de voir l'effet de compétition entre le produit à purifier et le polluant.

D'autres voies d'études sont également possibles notamment en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques des oxydes ou l'utilisation des oxyfluorures métalliques. Ces thématiques s'inscrivent dans les perspectives de ce travail et font l'objet de la section suivante de ce chapitre.

4.3.Perspectives

4.3.1. Synthèse des oxydes à haute surface spécifique

La réactivité des oxydes métalliques avec l'UF₆ liquide ou gazeux a été montrée dans la section précédente. Contrairement à MgF₂ où la surface spécifique était un critère de choix quant à la réactivité des polluants, ce paramètre n'a pas été pris en compte lors de l'étude par conversion. Les mesures de surface spécifique ont été réalisées sur les précurseurs utilisés et les résultats synthétisés dans le tableau 42. Le sorptomètre du HRP ne pouvant pas réaliser les isothermes complètes, et donc la méthode BJH, le diamètre moyen des pores ainsi que leur distribution ne seront pas déterminés.

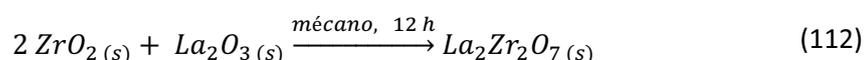
Tableau 42 : Surfaces spécifiques (SS) des oxydes étudiés pour la purification par conversion

Oxyde	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZrO ₂
SS _{BET} (m ² .g ⁻¹)	129,3 ± 1	1,5 ± 0,1	3,3 ± 0,2	< 0,1	5,8 ± 0,2

A l'exception de l'oxyde d'aluminium qui possède une haute surface spécifique et qui est disponible sous cette forme dans le commerce, les autres oxydes présentent des valeurs de SS_{BET} faibles. Une porosité plus développée permet de faire réagir plus de polluant sur le filtre chimique tout en restant sélectif vis-à-vis de l'uranium. C'est pourquoi des recherches bibliographiques ont été réalisées afin de voir comment préparer des oxydes de haute surface spécifique.

L'oxyde de lanthane à haute surface spécifique n'existe pas en tant que tel dans le commerce et il n'y a pas de publications relatant une voie de synthèse de ce composé. En revanche, en ajoutant d'autres oxydes tels que ZrO₂ synthétisables à haute surface spécifique, sa valeur maximale peut atteindre 10 m².g⁻¹ [JAR-2005].

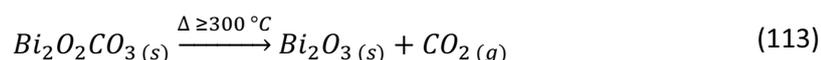
Pour ce faire, la voie de synthèse utilisée est un mécanobroyage des oxydes La₂O₃ et ZrO₂ par voie humide pendant 12 heures. A l'issue de ce procédé, le produit obtenu est séché à 110 °C pendant 24 heures et 1500 °C pendant 1 heure dans un four. Le mécanisme de cette synthèse s'écrit :



L'oxyde d'yttrium existe dans le commerce en composé à haute surface spécifique sous forme de nanosphères [KOG-2014] [USN-2016]. Comme pour le lanthane, en ajoutant des oxydes à haute surface pour des propriétés de catalyseur ou luminescentes, la surface spécifique peut atteindre 120 m².g⁻¹ [YE-2011]. Selon Ye et al., la voie de synthèse sol-gel et la coprécipitation avec l'oxyde de titane et l'euporium s'avèrent les plus favorables au développement de la porosité.

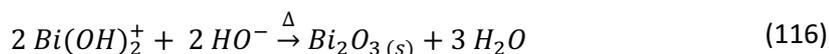
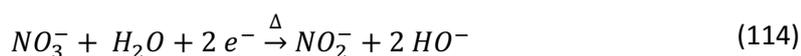
Toutefois, un tel produit ne peut pas être utilisé dans le cas du procédé de purification car le titane fait partie des éléments de la spécification ASTM comme l'atteste la Figure 1. Sa présence dans le filtre présente le risque de polluer l'UF₆ et, par conséquent, d'avoir un produit non conforme d'après la norme [ASTM-2015]. Ce critère est à prendre en compte dans le cas d'un filtre chimique multiéléments.

Pour l'oxyde de bismuth, il existe deux voies de synthèse possibles afin de synthétiser un composé à haute surface spécifique. La première technique consiste en la suspension d'un nitrate de bismuth dans une solution d'acide nitrique puis un ajout contrôlé de soude pour arriver à la zone de virage [ZHU-2015]. Après un passage en autoclave à 180 °C pendant 24 h, la centrifugation suivie d'un rinçage permet de récupérer le précipité qui est l'oxycarbonate de bismuth Bi₂O₂CO₃. La calcination à 300 °C minimum de ce produit permet d'obtenir l'oxyde de bismuth de haute surface spécifique selon la réaction :



La surface spécifique initiale du carbonate de bismuth est de 32 m².g⁻¹. Après calcination à 300 °C, l'oxyde de bismuth possède une SS_{BET} de 22 m².g⁻¹. Plus la température de calcination augmente et plus cette valeur diminue. Cette valeur est supérieure au produit commercial de référence utilisé mais il est possible d'atteindre une valeur de 196 m².g⁻¹.

Par électrodépôt sur du nitrate de bismuth dans une solution d'acide diamine-tétra acétique de sodium (Na₂-EDTA), des nanoplaques d'oxyde de bismuth sont créées selon le mécanisme suivant [ZHE-2010] :



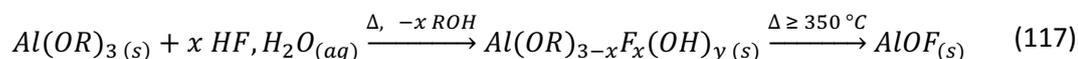
Concernant l'oxyde de zirconium, les voies de synthèse utilisées pour préparer un composé de haute surface spécifique sont la voie sol-gel [IGA-1994] et la coprécipitation [ALA-2014]. Dans le cas de la voie sol-gel, un alkoxyde de zirconium dilué dans le benzène est mélangé avec de l'eau. Le précipité obtenu est lavé puis calciné afin de récupérer l'oxyde. Le ratio molaire entre l'eau et l'oxyde de zirconium permet de moduler la taille des particules et, par conséquent, sa surface spécifique. Plus le ratio H₂O/ZrO₂ est grand, plus la taille des cristallites est petite, et la surface spécifique s'en trouve développée. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des surfaces spécifiques allant jusqu'à 129 m².g⁻¹.

Dans le cas de la coprécipitation, le réactif utilisé est le tétrachlorure de zirconium dissous dans l'eau puis mélangé à des substrats tels que le polyéthylène glycol ou le sorbitol. Après séchage du solide et calcination dans un four, l'oxyde de zirconium est recueilli. En fonction du pH de la solution, du ratio ZrCl₄/substrat et de la nature de ce dernier, la taille des particules évolue et la surface spécifique peut atteindre 85 m².g⁻¹.

4.3.2. Étude de la réactivité des oxyfluorures

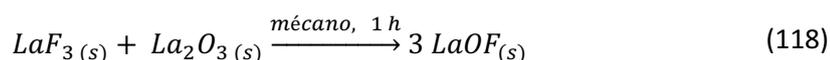
Les oxydes de haute surface spécifique constituent une première alternative afin d'améliorer la réactivité avec les polluants volatils vis-à-vis de l'UF₆ liquide. Une autre voie serait de synthétiser les oxyfluorures des oxydes étudiés afin d'obtenir l'oxyfluorure du polluant, moins volatil et facile à piéger. Dans cette section sera donnée des voies pour synthétiser les oxyfluorures ainsi qu'une première étude thermodynamique sur la réactivité de ces produits avec UF₆ et MoF₆.

L'oxyfluorure d'aluminium AlOF est préparé à partir de la voie sol-gel utilisé pour synthétiser un AlF₃ de haute surface spécifique [ELT-2007]. En partant d'un alkoxyde d'aluminium réagissant avec une solution d'acide fluorhydrique, un composé hybride aluminium – hydroxyde – fluor est synthétisé. Pour obtenir l'oxyfluorure, une calcination de cet hydroxyde à 350 °C est réalisée. Le mécanisme de synthèse s'écrit comme suit :



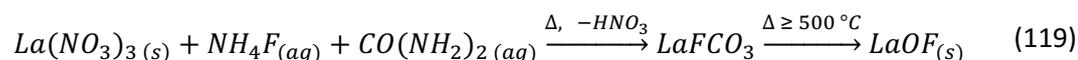
où R représente un groupement alkyle organique. Le groupement utilisé dans les travaux d'Eltanany est le groupe isopropyle de formule brute – CH(CH₃)₂. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des composés de haute surface spécifique, la valeur maximale atteinte étant de 241 m².g⁻¹.

Pour préparer l'oxyfluorure de lanthane LaOF, deux voies de synthèses sont possibles. La première technique met en jeu un procédé par mécanobroyage [LEE-2001] à partir d'un mélange d'oxyde de lanthane La₂O₃ et de fluorure de lanthane LaF₃. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et broyés en mélange intime pendant 1 heure afin d'obtenir le produit selon la réaction suivante :



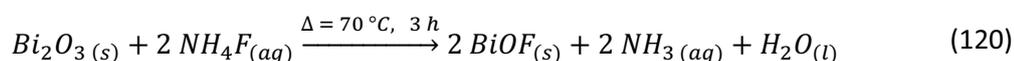
La taille moyenne des cristallites moyenne pour le produit obtenu est comprise entre 15 et 20 nm mais la surface spécifique n'a pas été mesurée. En se référant aux précédents résultats obtenus, l'hypothèse d'une valeur de surface spécifique haute est crédible.

Le second mode opératoire pour la synthèse de LaOF est la calcination à haute température d'un fluorocarbonate de lanthane [WOO-2013]. Un mélange de nitrate de lanthane, d'urée et de fluorure d'ammonium est préparé et mis à ébullition pendant 15 heures. Après séchage, le solide obtenu est calciné à 500 °C minimum afin d'obtenir l'oxyfluorure de lanthane selon le mécanisme :



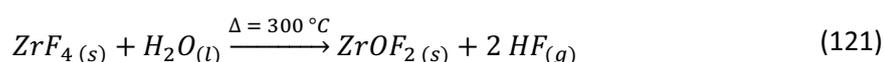
La taille moyenne des cristallites obtenue est de 70 nm, correspondant à une faible valeur pour les cristallites mais elle est plus importante que la technique par mécanobroyage. La calcination à haute température engendre un phénomène de coalescence responsable de l'augmentation de la taille des particules.

La même voie de synthèse avec le fluorure d'ammonium est utilisée pour préparer l'oxyfluorure de bismuth BiOF [BER-2006]. A partir de l'oxyde de bismuth, un mélange est réalisé sans urée et le produit est séché sous vide à 70 °C puis à 120 °C pendant une nuit. Un changement de couleur est observé car le produit passe du jaune (couleur de l'oxyde Bi₂O₃) au blanc. L'équation de la réaction s'écrit :

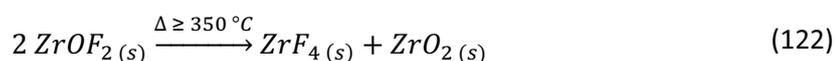


Pour réaliser l'oxyfluorure d'yttrium, une technique par pyrolyse des aérosols liquides est mise en œuvre [MAR-2015]. Du chlorure d'yttrium est pulvérisé dans une chambre de combustion avec l'acide trifluoro acétique à 250 puis 600 °C, afin de les sécher puis les décomposer respectivement. Les particules résultantes de la réaction sont collectées en sortie de four à l'aide d'un filtre de verre. YOF est mélangé à des terres rares pour leurs propriétés lumineuses.

L'oxyfluorure de zirconium ZrOF₂ est préparé à partir de l'hydrolyse partielle du tétrafluorure de zirconium puis de sa calcination à 300 °C [WAT-1960] selon le mécanisme suivant :



La synthèse doit être menée sans dépasser la température de 300 °C car à partir de 350 °C, ZrOF₂ se décompose en oxyde de zirconium ZrO₂, produit plus stable que l'oxyfluorure.



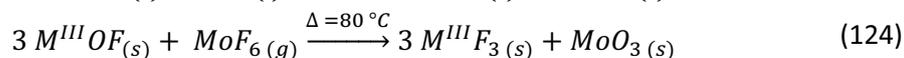
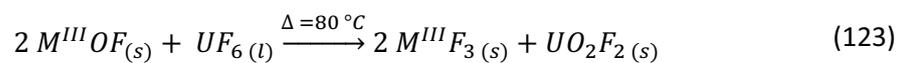
Il est possible de synthétiser tous les oxyfluorures mais leur réactivité en présence d'UF₆ et d'autres fluorures volatils n'a pas été rapportée dans la littérature. Afin de vérifier la sélectivité des filtres vis-à-vis des polluants, une étude thermodynamique a été réalisée à 80 °C, température de coulée de l'UF₆ liquide [FAC-2016]. Le tableau 43 présente la synthèse des résultats obtenus pour la réactivité avec l'UF₆ et MoF₆.

Tableau 43 : Synthèse de l'étude thermodynamique de la réactivité des oxyfluorures métalliques à 80 °C avec UF₆ et MoF₆

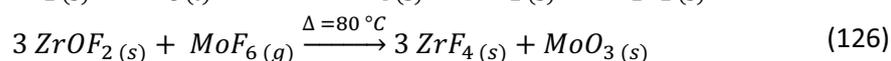
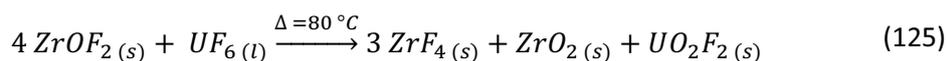
Élément	$\Delta_r G^\circ \text{ UF}_6$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G^\circ \text{ MoF}_6$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G^\circ \text{ UF}_6 - \Delta_r G^\circ \text{ MoF}_6$ (kJ.mol ⁻¹)
AlOF	- 484,7	- 546,3	61,6
LaOF	- 544,8	- 636,5	91,7
BiOF	- 371,4	- 376,4	5,0
YOF	- 529,3	- 613,3	84,0
ZrOF₂	- 881,6	- 674,4	- 207,2

Dans le cas où des expérimentations seraient à prévoir, l'élément zirconium serait éliminé de la liste des filtres potentiels car sa réactivité avec l'UF₆ est meilleure qu'avec MoF₆. C'est le seul élément présentant cette particularité. Dans les autres cas, la réaction est sélective pour le polluant vis-à-vis de l'UF₆ mais la différence d'enthalpie libre est plus faible dans le cas du bismuth. Cela représente pose le problème de l'effet de compétition sur les sites réactifs, qui limiterait l'efficacité de la purification.

Pour l'ensemble des oxyfluorures de métaux (+III), les mécanismes privilégiés pour les réactions sont les suivants, où M^{III} est l'élément Al, Bi, La ou Y :



Dans le cas du zirconium, les réactions envisagées sont les suivantes :



Les équations (123) à (126) montrent un échange oxygène/fluor entre l'oxyfluorure métallique et le polluant ou l'UF₆ dans un mécanisme analogue à celui des oxydes métalliques. Par comparaison avec les résultats présentés dans le tableau 35, les valeurs des enthalpies libres sont supérieures pour les oxyfluorures par rapport aux oxydes sauf pour le lanthane et le bismuth.

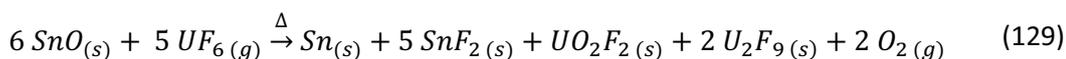
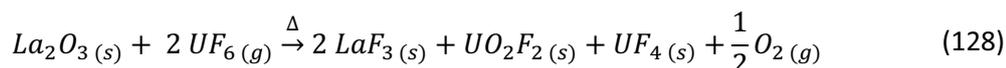
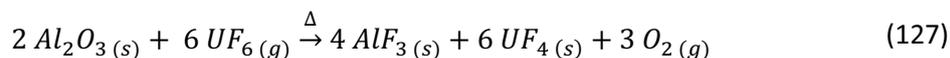
Trois composés seraient alors retenus pour l'étude de la réactivité avec les fluorures volatils : AlOF, LaOF et YOF. L'inconvénient de l'oxyfluorure d'yttrium réside dans la capacité de synthétiser à l'échelle industrielle une grande quantité de filtre chimique compte tenu du coût des matières premières, notamment le précurseur yttrium.

4.4. Conclusions

L'objectif des études présentées dans ce chapitre consiste à trouver une alternative à MgF₂ pour la réactivité des polluants afin de purifier l'hexafluorure d'uranium. En effet, l'ensemble des polluants présents n'ont pas une bonne réactivité avec les granules traités. Dans cette optique, la piste de conversion par transfert d'un ou plusieurs atome(s) d'oxygène et de fluor a été retenue. Cette voie a fait ses preuves avec les composés uranifères, disponible en grande quantité dans les sites de production d'Areva. Pour cette étude, les oxydes métalliques ont été privilégiés, en raison de leur disponibilité dans le commerce et leur facilité de mise en œuvre pour un procédé industriel.

Une première étude a permis de retenir une liste réduite de 10 oxydes respectant les critères de sécurité (non toxique ou radioactif) ainsi que les spécifications ASTM. Ces éléments retenus sont l'yttrium, le lanthane, le cérium, le bismuth, l'étain, l'indium, l'aluminium, le zirconium, le magnésium et le germanium. A partir d'une première étude thermodynamique à 298 K en présence des composés UF₆ et MoF₆ (un polluant volatil), la liste s'est réduite à 7 éléments en éliminant les éléments Ce, In et Ge jugés peu sélectifs. Pour les autres éléments, les mécanismes suggérés confirment la substitution de l'oxygène présent dans les métaux par le fluor et la formation d'oxyde ou d'oxyfluorure moins volatils (MoO₃ et UO₂F₂).

Les premières expériences sont réalisées par voie gazeuse par chauffage jusqu'à 300 °C pour l'UF₆. Contrairement à l'étude thermodynamique, une libération d'oxygène est supposée sur les mécanismes réactionnels. Seul l'oxyde d'aluminium est fluoré avec une réduction de l'uranium. Pour les autres oxydes, la formation d'oxyfluorure d'uranium UO₂F₂ est confirmée avec libération d'oxygène également. Les travaux ont permis d'éliminer l'oxyde d'étain en raison de la formation d'étain métallique capable de polluer l'UF₆ en sortie du procédé de purification. Les mécanismes réactionnels obtenus sont :

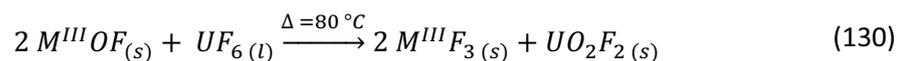


En milieu UF₆ liquide, le mécanisme de transfert d'oxygène/fluor est confirmé mais l'oxyfluorure obtenu est UOF₄, servant probablement d'intermédiaire réactionnel avant la formation d'UO₂F₂. Les oxydes de bismuth, de lanthane et d'aluminium présentent les résultats les plus prometteurs sur les premières réactions étudiées. Des études complémentaires seront nécessaires afin de vérifier si la cinétique de réaction sur des durées plus importantes privilégie la formation d'UO₂F₂.

De nouvelles pistes s'avèrent intéressantes à suivre dans le cadre d'une poursuite des études sur la purification par conversion. A l'exception de l'oxyde d'aluminium, les oxydes possédaient une surface spécifique faible. Or il a été montré avec MgF₂ qu'une haute porosité favorise la réactivité. En utilisant des méthodes par procédés sol-gel, coprécipitation ou électrodépôt, il est possible de synthétiser l'ensemble des oxydes retenus avec une meilleure surface spécifique. Toutefois, les valeurs de la surface spécifique sont comprises entre 10 et 130 m².g⁻¹ en fonction des éléments. Suite

à cette synthèse, les mêmes travaux sur la réactivité peuvent être réalisés afin d'observer les modifications sur la réactivité et la cinétique de réaction.

Une deuxième perspective serait d'étudier la réactivité des oxyfluorures métalliques avec l'UF₆ ou les polluants tels que MoF₆. Avec les techniques de mécanobroyage, coprécipitation, voie sol-gel, voire de calcination des produits hydrolysés, l'ensemble des oxyfluorures est synthétisable avec en outre des surfaces spécifiques potentiellement élevées. Une seconde étude thermodynamique à 80 °C a permis de retenir 3 composés ayant une bonne sélectivité avec MoF₆ par rapport à l'UF₆ : AlOF, LaOF et YOF. Les mécanismes retenus sont les suivants :

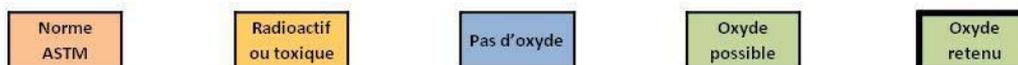


Des travaux sur la réactivité en laboratoire seront à mener car le mécanisme expérimental peut différer de celui obtenu après les calculs thermodynamiques. La purification par conversion est prometteuse mais elle nécessite de poursuivre les études réalisées jusqu'à présent.

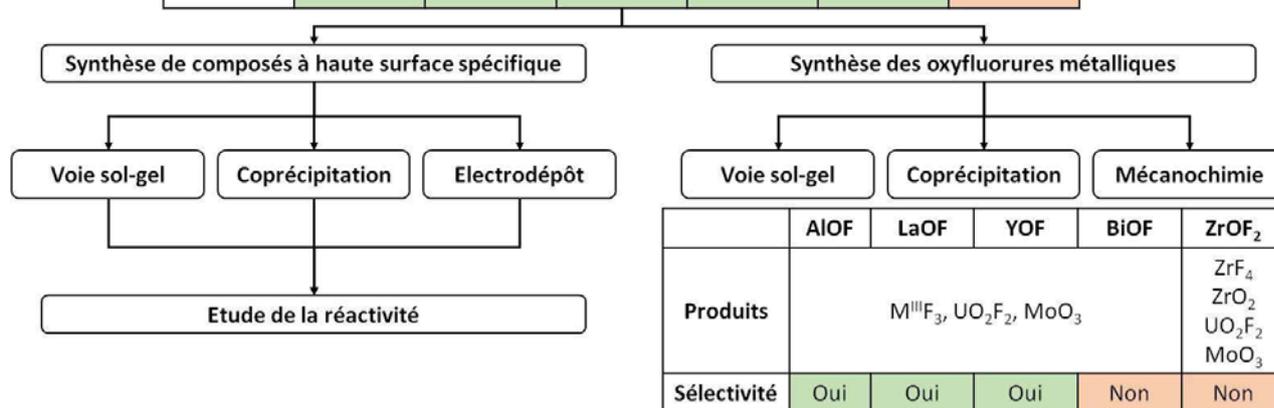
4.5.Fiche récapitulative du Chapitre 4

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra		Rf	Rf	Db														

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



Oxyde	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZrO ₂	SnO
Produits thermo.	AlF ₃ , UO ₃	LaF ₃ , UO ₃	YF ₃ , UO ₃	BiOF, UO ₂ F ₂	ZrF ₄ , UO ₂ F ₂	SnF ₂ , UO ₂ F ₂
UF ₆ gaz	AlF ₃ , UF ₄ , O ₂	LaF ₃ , O ₂ , UO ₂ F ₂ , UF ₄	A faire	A faire	A faire	Sn, SnF ₂ , UO ₂ F ₂ , U ₂ F ₉ , O ₂
UF ₆ liquide	AlF ₃ , UOF ₄	LaF ₃ , UOF ₄	YF ₃ , UOF ₄	Pas de réaction	ZrF ₄ , UOF ₄	Non retenu



4.6. Références utilisées dans ce chapitre

- ALA-2014 M. Alaei, A. M. Rashidi, I. Bakhtirai, *Preparation of High surface area ZrO₂ nanoparticles*. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 33 (2), 47 – 53, **2014**
- AST-2015 ASTM International, *Standard Specification for uranium hexafluoride for enrichment*. Norme ASTM C787-15, ASTM, **2015**
- BER-2006 M. Bervas, B. Yakshinsky, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *Soft-Chemistry Synthesis and characterization of bismuth oxyfluorides and ammonium bismuth fluorides*. Journal of American Ceramic Society, 89 (2), 645 – 651, **2006**
- CLA-1956 H. H. Classen, B. Weinstock, J. G. Malm, *Raman spectrum of UF₆*. The Journal of Chemical Physics, 25 (3), 426 – 427, **1956**
- CHA-2014 S. Chatain, J. L. Flèche, *Document interne CEA*, CEA, **2014**
- CHI-2010 W. A. Chichton, P. Bouvier, B. Winkler, A. Grzechnik, *The structural behaviour of LaF₃ at high pressures*. Dalton Transactions, 39, 4302 – 4311, **2010**
- ELT-2007 G. Eltanany, *Sol-Gel Synthesis and properties of nanoscopic aluminum fluoride*. Université de Berlin, **2007**
- FAC-2016 Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics, *Reaction Web – properties of a species of chemical reaction*. Disponible en ligne à <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>. Dernière consultation en ligne le 22/11/2016
- GRO-2007 U. Gross, S. Rudiger et al., *Vibrational Analysis study of aluminum trifluoride phases*. Journal of Physical Chemistry A. 111 (26), 5813 – 5819, **2007**
- IGA-1994 A. Igarashi, H. Yamazaki, *Preparation of High Surface Area ZrO₂ and ZrO₂-Y₂O₃ from the alkoxide*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, 413 – 415, **1994**
- JAR-2005 M. O. Jarligo, Y. S. Kang, A. Kawasaki, *Physicochemical Properties of single phase La₂Zr₂O₇ powder*. Material Transactions, 46 (2), 189 – 192, **2005**
- KOG-2014 M. Kogler, E. M. Kock, T. Bielz, K. Pfaller, B. Klotzer, D. Schidmair, L. Perfler, S. Penner, *Hydrogen Surface Reactions and Adsorption Studied on Y₂O₃, YSZ, and ZrO₂*. Journal of Physical Chemistry C, 118, 8435 – 8444, **2014**
- LAN-1993 Landolt Bornstein, *Substance Index 1993 (Subvolume B: Ternary substances)*, Springer, **1993**
- LEE-2001 J. Lee, Q. Zhang, F. Saito, *Mechanochemical Synthesis of lanthanum oxyfluoride from lanthanum oxide and lanthanum fluoride*. Journal of American Ceramic Society, 84 (4), 863 – 865, **2001**
- LIU-2014 Y. Liu, B. Cheng, K. K. Wang, G. P. Ling, J. Cai, C. L. Song, G. H. Han, *Study of Raman spectra for γ -Al₂O₃ models by using first-principles method*. Solid State Communications, 178, 16 – 22, **2014**
- MAL-2013 C. Malherbe, B. Gilbert, *Direct Determination of the NaF/AlF₃ molar ratio by Raman spectroscopy in NaF-AlF₃-CaF₂ melts at 1000 °C*. Analytical Chemistry, 85, 8669 – 8675, **2013**
- MAR-2015 E. Martinez-Castro, J. Garcia-Sevillano, F. Cussó, M. Ocaña, *Template-free synthesis and luminescent properties of hollow Ln:YOF (Ln = Eu or Er + Yb) microspheres*. Journal of Alloy and Compounds, 619, 44 – 51, **2015**
- PAI-1975 R. T. Paine, R. R. Ryan, L. B. Asprey, *Synthesis, Characterization and structure of uranium oxide tetrafluoride*. Inorganic Chemistry, 14 (5), 1113 – 1117, **1975**
- PHI-1988 C. C. Phifer, D. J. Gosztola, C. A. Angell, *The Raman Spectrum of α -zirconium fluoride and implications for the bridging modes of fluorozirconate glass*. Office of Naval Research, Technical Report N° 15, **1988**
- SAL-2005 A. J. Salazar-Perez, M. A. Camacho-Lopez, R. A. Morales-Luckie, V. Sanchez-Mendieta, *Structural evolution of Bi₂O₃ prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles*. Superficies y Vacío, 18 (3), 4 – 8, **2005**

- SAL-2011 M. Salavati-Niasari, G. Hosseinzadeh, F. Davar, *Synthesis of lanthanum hydroxide nanoparticles by sonochemical method*. Journal of Alloy and Compounds, 509, 4098 – 4103, **2011**
- USN-2016 US Research Nanomaterials, Inc., *Yttrium Oxide Nanoparticles Water Dispersion (Y₂O₃, 99.999 %, 50 nm, 20 wt% in Water)*. Disponible en ligne à <http://www.usnano.com/inc/sdetail/28712>. Dernière consultation en ligne le 11/05/2017
- WAT-1960 T. N. Waters, *Some Investigations in the zirconium tetrafluoride – water system*. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 15, 320 – 328, **1960**
- WIL-1998 W. R. Wilmouth, G. M. Begun, S. E. Nave, J. E. Peterson, *The Raman spectra of polycrystalline orthorhombic YF₃, SmF₃, HoF₃, YbF₃, and single crystal TbF₃*. Journal of Chemical Physics, 89 (2), 711 – 715, **1988**
- WOO-2013 D. C. Woo, M. H. Lee, W. S. Jung, *Synthesis and characterization of rhombohedral-and tetragonal-lanthanum oxyfluoride powders*. Ceramics International, 39, 1533 – 1538, **2013**
- YE-2011 Y. X. Ye, E. Z. Liu, X. Y. Hu, Z. Y. Yan, Z. Y. Jiang, J. Fan, *Preparation and luminescence properties of Y₂O₃:Er³⁺/TiO₂ with high specific surface area*. Chinese Science Bulletin, 56 (25), 2668 – 2673, **2011**
- ZHE-2010 F. L. Zheng, G. R. Li, Y. N. Ou, Z. L. Wang, C. Y. Su, Y. X. Tong, *Synthesis of hierarchical rippled Bi₂O₃ nanobelts for supercapacitor applications*. Chemical Communications, 46, 5021 – 5023, **2010**
- ZHU-2015 G. Zhu, Y. Liu, M. Hojarmberdiev, J. Han, J. Rodriguez, S. A. Blimes, P. Liu, *Thermodecomposition synthesis of porous β-Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ heterostructured photocatalysts with improved visible light photocatalytic activity*. New Journal of Chemistry, 39, 9557 – 9568, **2015**

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

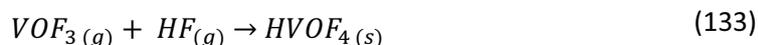
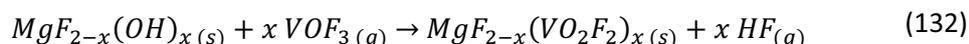
L'objectif principal de cette thèse consistait à développer une technique pour une application à l'échelle industrielle de purification de l'hexafluorure d'uranium. En utilisant des filtres chimiques de difluorures de magnésium de haute surface spécifique prétraités sous fluor moléculaire, il est possible d'obtenir un UF₆ de pureté nucléaire respectant les spécifications ASTM.

Le premier chapitre a présenté comment l'hexafluorure d'uranium est préparé dans les installations d'Areva NC à Narbonne puis sur le site du Tricastin. Du fait de ses propriétés physico-chimiques (point de sublimation à basse température, pas de liquéfaction à pression atmosphérique) et compte-tenu des propriétés isotopiques du fluor et de l'uranium, l'UF₆ est le produit idéal afin de réaliser l'enrichissement isotopique en uranium. Les polluants, provenant de sources diverses (minerais, produits chimiques ou produits de fission de l'uranium) et étant également fluorés pendant le procédé, doivent être éliminés afin de conserver le rendement énergétique dans les centrales nucléaires.

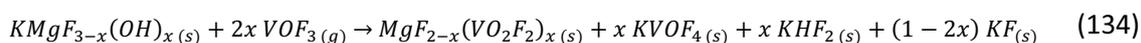
Parmi les voies de purifications existantes, Areva a retenu deux méthodes : la sorption des composés sur un filtre chimique afin d'éliminer les produits volatils et la conversion par un transfert (échange) d'oxygène et de fluor. Les travaux des précédentes thèses réalisées sur ce domaine ont permis de sélectionner trois candidats potentiels : MgF₂ et KMgF₃, filtres chimiques de haute surface spécifique, ainsi que les oxydes d'uranium dans le cadre de la conversion. A l'aide d'un traitement par fluoration, les paramètres physico-chimiques, tels que la surface spécifique ou la quantité de groupements hydroxydes présents (dus à la voie de synthèse des filtres), sont ajustables selon les besoins industriels.

Le mécanisme de sorption sur la surface de MgF₂ et KMgF₃ de VOF₃, un polluant volatil à basse température a été investigué et identifié. Quel que soit le filtre chimique étudié, un mécanisme de chimisorption a été identifié et implique les groupements hydroxydes présents à la surface de l'échantillon. Les groupements OH réagissent avec l'oxyfluorure de vanadium afin de former de nouveaux oxyfluorures de vanadium moins volatils ainsi que des complexes avec MgF₂.

Les mécanismes de réaction identifiés sont les suivants :



La consommation des groupements hydroxydes a été confirmée par les analyses RMN multi-noyaux ainsi que l'identification des produits issus du vanadium. En revanche, sur un MgF₂ synthétisé en atmosphère fluorée pure (F₂ gaz) à partir d'un précurseur sans oxygène, en l'occurrence MgB₂, la quantité de vanadium adsorbée s'est avérée très faible. Le rôle des groupements hydroxydes se trouve conforté par ces expériences ; absents de la surface du filtre, la capacité de sorption chute. La présence de potassium permet d'augmenter le taux de sorption en vanadium car il possède une bonne affinité avec le polluant. Au cours de l'adsorption, KMgF₃ se dissocie en KF et MgF₂, le potassium réagissant également avec l'HF libéré au cours de la réaction sur les sites actifs.



Les taux de sorption obtenus varient de 1 à 11 % en vanadium en fonction de la quantité de groupements OH et du filtre chimique utilisé. Les valeurs les plus élevées ont été relevées avec KMgF_3 grâce à la plus-value de la présence de potassium.

Pourtant intrinsèquement supérieur, KMgF_3 n'a pas été retenu comme filtre pour la suite de l'étude d'adsorption. En effet, lors des essais de réactivité en milieu UF_6 liquide, la dissociation de KMgF_3 a été observée et le potassium réagit avec l'uranium en formant des composés ternaires $\text{K}_x\text{UF}_{6+x}$. De plus, la dissociation étant quantitative, une partie du potassium se dissout dans l' UF_6 liquide, entraînant une pollution pendant le procédé. MgF_2 quant à lui reste stable pendant la réaction et, comme pour l'adsorption du vanadium, les groupements hydroxydes réagissent avec l'uranium pour former l'oxyfluorure d'uranium. Un effet de compétition s'opère entre UF_6 et les polluants, ce qui peut potentiellement altérer le bon fonctionnement de la purification.

Afin de limiter la quantité de MgF_2 à utiliser et de ne pas renouveler l'intégralité du filtre régulièrement, des travaux sur le recyclage du filtre ont été effectués. La régénération des groupements hydroxydes et la conservation d'une surface spécifique élevée se sont imposées comme des objectifs principaux du recyclage. L'utilisation d'une solution alcaline (soude ou potasse) permet de substituer les atomes de fluor par des groupements OH tout en conservant la porosité. Le ratio OH/F demeure modulable par un post-traitement par fluoration. Cependant, il n'est pas possible de remplacer les groupements OH et d'éliminer le vanadium adsorbé simultanément, le taux d'extraction en vanadium étant mauvais avec la soude.

Ainsi, le recyclage des granules de MgF_2 doit être réalisé en trois étapes distinctes :

- **L'élimination des polluants retenus.** Des essais en milieu acide (avec de l'acide nitrique), neutre (avec l'eau) ou basique (avec de la soude concentrée) ont permis de retenir l'acide nitrique comme premier agent de régénération. Les taux d'extraction du vanadium et de l'uranium retenus s'avèrent très bons (plus de 95 % en uranium et près de 100 % en vanadium) et la perte en magnésium acceptable pour le procédé industriel (environ 4 %). L'ajout d'eau oxygénée lors de cette étape permet d'oxyder l'uranium et le vanadium potentiellement réduit lors de la réaction d'adsorption, améliorant ainsi l'efficacité du procédé.
- **La régénération des groupements hydroxydes.** Après un rinçage à l'eau afin d'éliminer les traces d'acide restantes dans le filtre, le traitement à la soude permet de renouveler les groupements hydroxydes présents. Le ratio OH/F est ajustable avec la concentration de la solution et la surface spécifique revient à une valeur du même ordre de grandeur que le filtre initial au cours du procédé (de 10 à 20 % en groupements OH). Un rinçage à l'eau est nécessaire après cette étape afin de ne pas laisser un polluant comme NaF contaminer l' UF_6 lors d'une coulée polluée ultérieure,
- **La fluoration du filtre.** Cette étape finalise l'ajustement de la quantité de groupements hydroxydes présents. Elle avait déjà été optimisée lors des thèses précédentes.

Une autre possibilité pour éliminer les polluants de l' UF_6 liquide consiste en une purification par conversion. En utilisant un oxyde métallique, des réactions de substitution entre l'uranium et le fluor permettent de réduire la volatilité des polluants et, par conséquent, de les fixer et d'obtenir un

hexafluorure d'uranium de qualité nucléaire. Suite à une première étude thermodynamique, six oxydes ont été retenus dans le cadre des premiers essais en milieux UF_6 liquide et gaz : Al_2O_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 et SnO . En milieu gaz, des réactions d'oxydoréduction entre l'uranium et l'oxygène opèrent. Ces transferts d'électrons n'étaient pas attendus sur la base des simulations thermodynamiques.

En milieu liquide, aucune réaction d'oxydoréduction ne se produit et le mécanisme implique uniquement des transferts oxygène/fluor entre les oxydes et l' UF_6 . Les produits de réaction obtenus ont été identifiés comme l'oxyfluorure d'uranium UOF_4 et les fluorures des métaux. UOF_4 constitue probablement une forme intermédiaire avant la formation de l'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 . Cela suggère une cinétique lente de conversion du fluorure d'uranium en oxyde selon les mécanismes thermodynamiques prévus. Seul l'oxyde d'yttrium n'a pas réagi après 4 heures d'immersion dans le liquide alors que les oxydes d'aluminium, de lanthane et de zirconium réagissent spontanément.

Ces travaux sur la purification ouvrent plusieurs voies pour la poursuite de l'étude. Tout d'abord en se focalisant sur la réactivité des polluants avec les oxydes, il conviendra de vérifier la sélectivité des oxydes vis-à-vis de l' UF_6 . Dans le cas où la réaction s'avère favorable, la réactivité avec un mélange UF_6 – polluant et l'étude du filtrat et/ou du ciel gazeux renseigneront de l'efficacité du procédé de purification. Ensuite, les travaux sur la conversion peuvent être prolongés selon deux axes : la synthèse des oxydes de haute surface spécifique puisque la porosité s'impose comme un des critères de choix pour les filtres chimiques ainsi que la synthèse des oxyfluorures de métaux. Ces composés, intermédiaires entre les oxydes et les fluorures, peuvent présenter une alternative aux oxydes une fois leur synthèse réalisée.

Les travaux réalisés sur le filtre MgF_2 et les résultats obtenus permettent de lancer la campagne d'essais à l'échelle industrielle sur le site du Tricastin. Dans ce procédé, des coulées d' UF_6 liquide pollué par les éléments de la spécification ASTM sont réalisées et l'efficacité de l'adsorption et du recyclage des granules seront évaluées. Les résultats, attendus au cours de l'année, permettront de mettre au point le nouveau procédé de purification de l'hexafluorure d'uranium au sein de l'installation « Comurhex II » et de quantifier les gains en consommables et en temps d'opération.

ANNEXES

Annexe 1 : présentation des techniques de caractérisation employées

A1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques d'analyses les plus utilisées dans les laboratoires académiques et industriels. Cette méthode non destructive sert à identifier la structure et la nature de matériaux cristallins.



Figure 159 : Diffractomètre à rayons X utilisé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Lorsqu'une onde entre en contact avec un atome, celle-ci est diffractée dans toutes les directions tout en conservant sa phase et sa longueur d'onde. Dans un solide, de nombreuses interférences empêchent la propagation des ondes cohérentes. Il existe donc des valeurs caractéristiques pour lesquelles les rayons X sont renvoyés dans la même direction sans interférence. Ces données régissent à la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta) \quad (135)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayon X émis, d_{hkl} représente la distance entre deux plans (hkl) et θ l'angle d'incidence du faisceau X.

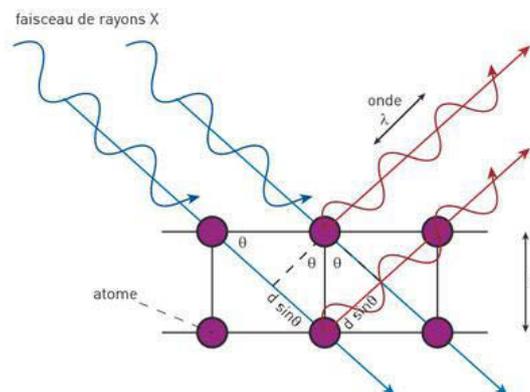


Figure 160 : Interprétation géométrique de la loi de Bragg

Pour déterminer ces angles caractéristiques, un appareil appelé diffractomètre à rayons X est utilisé. La Figure 161 ci-dessous indique les éléments principaux de cette installation.

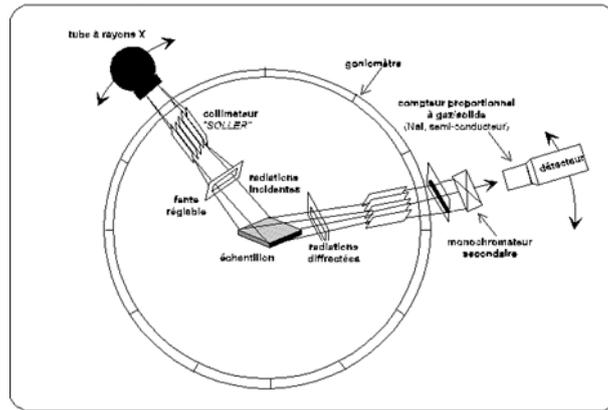


Figure 161 : Composition schématique d'un dispositif de diffraction des rayons X

- Le tube à rayons X génère les rayons X nécessaires pour réaliser les mesures. Il est composé d'une cathode qui est chauffée pour accélérer les électrons grâce à l'aide d'une forte différence de potentiel et d'une anticathode qui est bombardée pour produire les rayons ionisants. En effet au niveau de l'anticathode, un électron des couches inférieures va être arraché du cortège électronique créant ainsi une lacune. Cette lacune sera comblée par un électron des couches supérieures qui générera un rayon X.

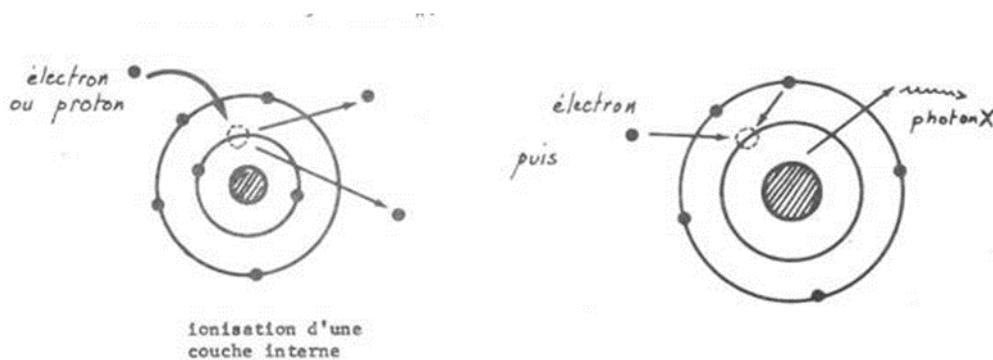


Figure 162 : Représentation schématique de la formation d'un rayon X

- Les monochromateurs et les fentes permettent de focaliser les rayons X générés dans une seule direction avec une longueur d'onde unique afin de limiter les phénomènes d'interférences.
- Le goniomètre permet de repérer avec précision l'angle θ de l'élément pivotant. En effet, un diffractomètre peut être à configuration échantillon fixe et détecteur mobile ou l'inverse (porte-échantillons mobile et détecteur fixe). La configuration dépend de la manière dont l'utilisateur souhaite effectuer ses mesures.
- Le détecteur permet de compter les rayons X provenant de l'échantillon. Une fois couplé à un système électronique, une figure de diffraction X ou diffractogramme peut être généré et interprété à l'aide des bases de données existantes dans la littérature.

Cette technique de mesure ne peut pas s'appliquer à des composés comme les verres. En effet, leur structure amorphe et désordonnée ne permet pas d'avoir des plans de référence stables. La seule figure de diffraction rendue sera diffuse dans le bruit de fond. Le solide ou la poudre doit avoir un arrangement régulier, périodique et rangé.

Afin de protéger les échantillons de l'humidité de l'air, le laboratoire a développé une cellule étanche adaptée à la géométrie du porte-échantillon du diffractomètre. Le film orange est un film transparent aux rayons X, le Capton. En effet, ce polymère n'émet qu'un seul pic dans la région de 5° en 2θ . La Figure 163 présente une vue du dispositif une fois installé dans le diffractogramme. L'échantillon est déposé sur un plot en aluminium, ce qui explique la présence des pics caractéristiques sur les diffractogrammes.

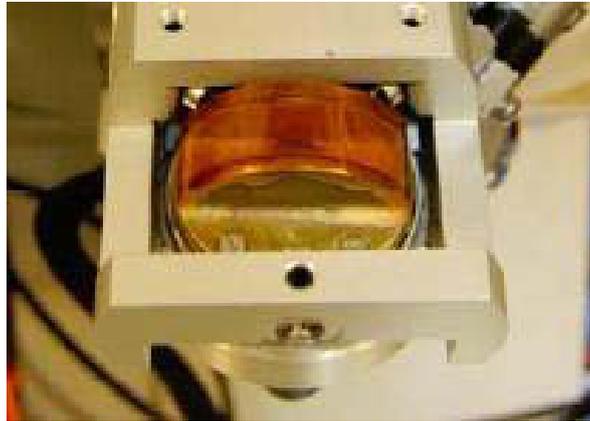


Figure 163 : Cellule étanche utilisée pour les caractérisations DRX

A1.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Dans le champ du spectre électromagnétique, les rayonnements infrarouges sont divisés en trois domaines compris dans un domaine de nombre d'onde allant de 10 à 13000 cm^{-1} (ce qui correspond à une longueur d'onde variant de 0,75 μm à 1 mm). En fonction du nombre d'onde, les molécules possèdent des fréquences caractéristiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent avec un niveau d'énergie discret

- Le lointain infrarouge de 4000 à 13000 cm^{-1} étudie les rotations moléculaires,
- Le moyen infrarouge de 400 à 4000 cm^{-1} se concentre sur les vibrations,
- Le proche infrarouge de 40 à 400 cm^{-1} est le domaine des vibrations complexes comme les harmoniques ou les combinaisons.

Dans le but de caractériser la structure des matériaux au cours des processus de sorption, les spectres ont été enregistrés dans le domaine du moyen infrarouge. Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur l'échantillon et le faisceau mesuré possède une intensité plus faible que le rayon incident. L'échantillon a donc absorbé une partie de l'énergie entraînant une modification du moment dipolaire de la molécule.

Pour des fréquences caractéristiques dépendant de la liaison entre les atomes, leur masse atomique ou leur environnement proche, l'interaction engendrée excite la liaison et provoque l'adsorption du rayonnement concerné. Une bande d'adsorption est observable sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du matériau.

Afin de réaliser des spectres infrarouges à transformée de Fourier, un interféromètre de Michelson est utilisé. Son schéma de fonctionnement est donné dans la Figure 164. La source infrarouge émet en direction d'une lame semi-réfléchissante séparant le faisceau en deux rayons de même intensité : la première vers un miroir fixe et la seconde vers un miroir mobile situé à une distance d . Les deux faisceaux sont réfléchis et interfèrent en convergeant. Pour un déplacement de d , le chemin optique supplémentaire est de $2d$, modifiant la phase des deux signaux. Le signal mesuré par le détecteur varie en fonction du paramètre d .

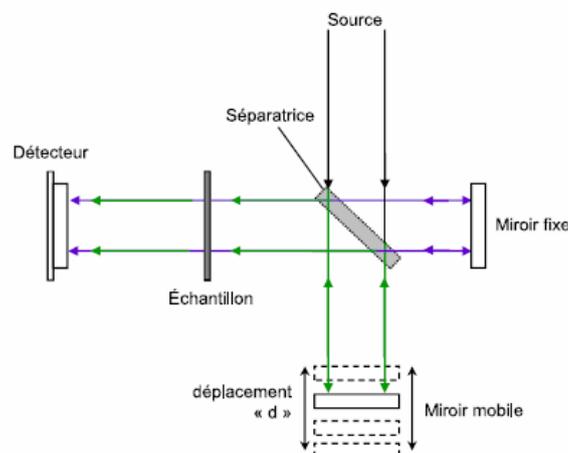


Figure 164 : Schéma de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson

En appliquant une transformée de Fourier au signal collecté, un spectre est enregistré en fonction du nombre d'onde. L'échantillon est placé entre le séparateur et le détecteur afin de récolter les absorptions sur les nombres d'onde caractéristiques du matériau.

La spectrométrie infrarouge travaille sur deux interactions rayonnement – matière : la transmission et la réflexion. La méthode la plus courante est de déterminer la quantité de rayonnement reçue à partir d'un faisceau incident connu. Cette technique est couramment employée pour l'analyse des solides et des gaz. Cependant, des échantillons de faible épaisseur sont nécessaires afin de réaliser une bonne mesure.

L'une des préparations des solides consiste à mélanger une fraction de l'échantillon à une poudre transparente aux rayons infrarouge, du bromure de potassium de formule KBr. Le mélange est comprimé dans une pastille de faible épaisseur facilitant les opérations de manipulation. Toutefois, cette méthode provoque la destruction du produit car il est mélangé de manière intime à un solide puis compressé.

Afin de ne pas détruire l'échantillon, la deuxième méthode pour réaliser les mesures infrarouges est une mesure par réflexion. La technique la plus employée est la réflexion totale atténuée (ou Attenuated Total Reflexion – ATR – en nom commercial). Elle consiste à mettre en contact avec l'échantillon un cristal (le matériau utilisé est un diamant ou du germanium par exemple). Ainsi, la qualité du contact entre l'échantillon et le détecteur est essentielle afin de garantir un spectre exploitable.

A l'interface de la surface de contact, une onde éphémère est générée par le détecteur. Celle-ci possède un champ électrique qui s'atténue le long de la normale à la surface. Le champ ainsi généré peut se coupler avec les modes de vibration de la molécule, ce qui permet d'obtenir les absorptions de l'onde incidente. La Figure 165 présente le schéma optique des ondes dans un spectromètre ATR.

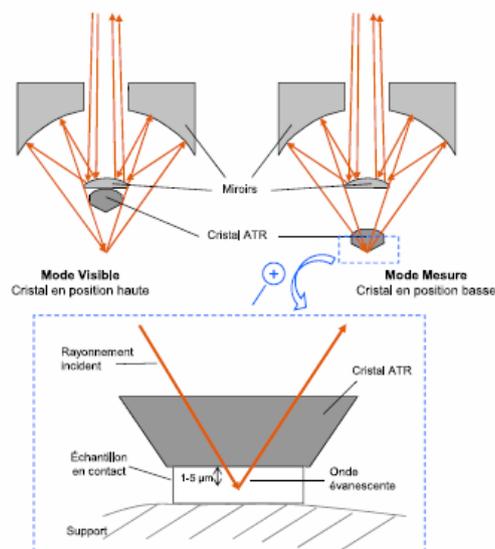


Figure 165 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre en mode ATR

A1.3 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise le principe de diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ainsi, l'onde électromagnétique provenant de la source utilisée crée un dipôle induit qui rayonne et déforme le nuage électronique du matériau étudié. Pour obtenir une diffusion Raman, il est nécessaire d'avoir une variation de la polarisabilité de l'échantillon.

L'excitation d'un spectromètre Raman est monochromatique et d'intensité plus élevée que les vibrations au sein de la molécule. Cette particularité permet de porter l'échantillon dans un niveau énergétique virtuel haut sur une courte période. Lors de la désexcitation, trois phénomènes peuvent se produire comme illustré dans la Figure 166 :

- Le retour à l'état fondamental s'effectue à la même fréquence que le rayon incident, c'est la diffusion Rayleigh élastique,
- La fréquence est inférieure à celle de l'excitation, c'est la diffusion Raman inélastique Stokes,
- La fréquence est supérieure à la fréquence excitante incidente, il s'agit d'une diffusion Raman inélastique anti Stokes.

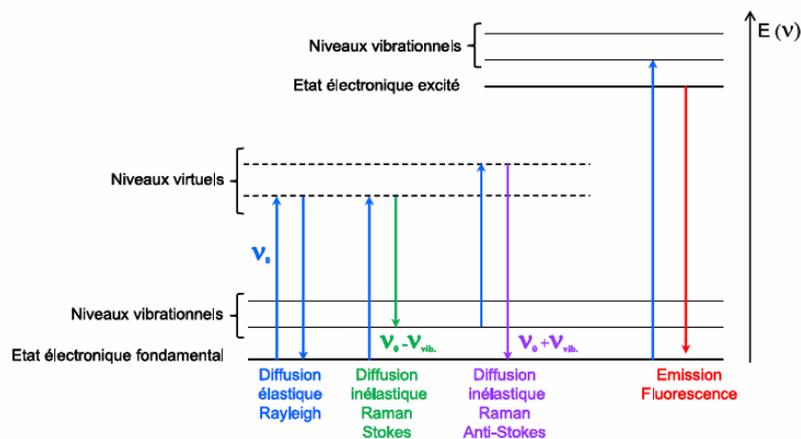


Figure 166 : Transitions énergétiques possibles en spectroscopie Raman

Comme les bandes Stokes et anti Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention est de travailler à la fréquence de vibration, ce qui correspond au déplacement Raman.

Les raies observées en spectroscopie Raman sont proportionnelles à l'intensité de la radiation excitatrice et inversement proportionnelles à la longueur d'onde d'excitation selon un facteur $1/\lambda^4$.

Le phénomène de fluorescence est possible pour certaines fréquences de rayonnement permettant d'atteindre un niveau électronique excité. Dans ce cas, le retour à l'état fondamental s'accompagne d'un rayonnement lumineux masquant les signaux Raman. L'une des parades consiste à travailler sur des longueurs d'onde moins énergétique comme le proche infrarouge à 1064 nm. Étant donné que les raies sont inversement proportionnelles en $1/\lambda^4$, le faisceau incident doit posséder une puissance d'excitation laser plus élevée.

La spectroscopie Raman est une analyse non destructive pour l'échantillon car aucun prélèvement et aucun contact ne sont nécessaires avec l'échantillon. Une puissance élevée du laser

incident peut toutefois altérer la structure du matériau sans qu'il soit possible de le voir à l'œil nu. Dans ce cas, le spectre résultant est celui des produits altérés et peut fausser l'interprétation. Les sources pour le laser à 1064 nm étant moins énergétiques, les échantillons supportent le mieux ce faisceau incident.

Pour la mise en place de l'analyse, la technique consiste à focaliser le laser sur l'échantillon à l'aide de miroirs et de lentilles. Ces systèmes permettent de travailler sur des échantillons à distances, quelle que soit leur nature (solide, liquide, gaz...) conditionnés tels quels ou au travers de tubes.

A1.4 La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN utilise la propriété magnétique de certains isotopes des atomes composant l'échantillon à analyser. Cette analyse est réalisable uniquement pour des noyaux dont le spin nucléaire I n'est pas nul. Sous l'effet d'un champ magnétique intense B_0 , les noyaux porteurs d'un moment magnétique s'orientent autour de ce champ avec une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor. Cette fréquence est proportionnelle au champ appliqué et au rapport gyromagnétique du noyau considéré.

La spectroscopie RMN est basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des spins des noyaux. Le champ magnétique provoqué B_0 une levée de dégénérescence des états de spin en $2I+1$ niveaux d'énergie avec un même écart entre les niveaux. Ce phénomène s'appelle l'effet Zeeman. Par des simplifications de référentiels, l'axe de rotation z est orienté selon le champ magnétique B_0 et la contribution Hamiltonienne pour le noyau s'écrit :

$$H_z = -\gamma B_0 \cdot I_z = 2\pi\nu_0 \times I_z \quad (136)$$

où ν_0 correspond à la fréquence de Larmor, γ est le rapport gyromagnétique et I_z la composante du spin nucléaire I selon l'axe z . En appliquant un champ magnétique B_1 tournant à la fréquence de Larmor, des transitions entre les niveaux Zeeman sont détectables. Ce sont ces transitions qui sont détectées en spectroscopie RMN. Le changement de l'axe de rotation induit un signal et sa transformée de Fourier est exploitée afin d'obtenir le spectre RMN.

Dans ce manuscrit, trois noyaux sont utilisés pour la spectroscopie RMN. Le Tableau 44 présente les caractéristiques RMN pour ces noyaux.

Tableau 44 : Caractéristiques des noyaux étudiés pour la spectroscopie RMN

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor à 7,0464 T (MHz)
^1H	1/2	99,98	300
^{19}F	1/2	100	282,23
^{51}V	7/2	99,76	78,86

En fonction du noyau étudié, de son environnement ainsi que de ses interactions dans le solide, la condition de résonance est perturbée. Pour la RMN du solide, quatre interactions sont détectées : anisotropie de déplacement chimique, couplage dipolaire, couplages quadripolaire et scalaire. Ce dernier est négligeable en solide. Ces perturbations sont anisotropes, c'est-à-dire que les effets dépendent de l'orientation des cristallites selon le champ magnétique B_0 . Les perturbations de déplacement chimique et quadripolaires sont présentées dans cette annexe, car elles sont utilisées pour exploiter les spectres RMN obtenus pendant l'étude.

L'interaction de déplacement chimique traduit le phénomène de masquage du champ magnétique B_0 autour du noyau étudié. Elle induit un déplacement du signal caractéristique de la résonance proportionnellement au champ magnétique appliqué. Pour les noyaux dont le spin nucléaire est de $\frac{1}{2}$, il s'agit de la principale grandeur mesurée.

Le champ magnétique est perturbé par deux contributions autour des noyaux de fluor et des protons :

- Une contribution diamagnétique σ_d résultant de la modification du champ magnétique de Larmor autour du noyau. Cela provoque l'écrantage du champ magnétique vu par le noyau,
- Une contribution paramagnétique σ_p issue de la déformation des couches électroniques du noyau suite à l'application du champ magnétique.

Le coefficient d'écran σ défini comme la somme des termes σ_d et σ_p altère le champ magnétique reçu par le noyau et le champ magnétique perçu peut s'écrire comme :

$$B = B_0 \times (1 - \sigma) \quad (137)$$

Les atomes ayant une modification de leur champ électronique possèdent des environnements différents. De ce fait, des décalages de quelques kHz sont perceptibles. De manière générale, c'est le déplacement chimique δ qui est mesuré dans les spectres RMN. Il se définit selon l'équation suivante :

$$\delta = \frac{\sigma_{ref.} - \sigma}{1 - \sigma_{ref.}} \times 10^6 \approx (\sigma_{ref.} - \sigma) \times 10^6 \quad (138)$$

où $\sigma_{ref.}$ est le coefficient d'écran du composé de référence dépendant de la nature du noyau. Il s'agit du TétraMéthyleSilane (TMS, de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) pour le proton, l'acide trifluoroacétique ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) pour le fluor, transposé en CFCl_3 dans ce manuscrit ($\delta_{19\text{F}} = -78,5$ ppm pour $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans cette échelle), et l'oxychlorure de vanadium (VOCl_3) pour le vanadium. Le coefficient 10^6 permet d'avoir la grandeur exprimée en parties par million (ppm).

L'interaction quadripolaire est présente pour les noyaux dont le spin nucléaire est supérieur à 1, ce qui est le cas du vanadium. En plus de posséder un moment magnétique nucléaire comme les noyaux de spin $\frac{1}{2}$, le vanadium possède un moment quadripolaire électrique. Il traduit une distribution anisotrope des charges électroniques à l'intérieur du noyau. Cette interaction est capable de réagir avec toutes les variations non nulles du champ électrique entourant le noyau. Elle modifie de manière significative les énergies de niveaux quantiques du noyau de vanadium influençant par conséquent la résonance et la relaxation du noyau.

Lors de l'acquisition des spectres RMN dans un composé liquide, le mouvement brownien des molécules permet de moyenniser les quatre interactions mesurables en RMN. Les spectres obtenus présentent des raies fines. Il n'y a pas d'agitation des molécules dans un solide signifiant qu'il faut mettre en place une méthode afin de simuler le mouvement brownien pour cet état de la matière. La technique la plus souvent employée est la rotation de l'angle magique ou Magic Angle Spinning (MAS).

La rotation à l'angle magique consiste à mettre en rotation un rotor selon un angle θ par rapport au champ magnétique B_0 . Pour les interactions de déplacement chimique et quadripolaire du premier ordre, la pulsation de résonance ω des échantillons soumis à un mouvement de rotation s'écrit :

$$\omega = \omega_0 + \omega_2 \times \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (139)$$

ω_2 étant une constante dépendant de l'interaction étudiée. Pour $\theta = 54,74^\circ$, le polynôme s'annule et permet de réduire les effets de l'anisotropie pour les interactions au premier ordre. Afin d'annuler les effets, la vitesse de rotation du rotor doit être supérieure ou égale à la vitesse de rotation de l'interaction.

Une grande vitesse de rotation permet également de diminuer l'interaction dipolaire et d'obtenir des raies plus fines sur le spectre RMN. Toutefois, cette technique occasionne une périodicité temporelle et l'apparition de nouvelles bandes dites de rotation. Elles sont localisées de part et d'autre de la bande isotrope et situées à un nombre entier de périodes de vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est élevée et plus les bandes de rotations sont distantes.

A1.5 La spectroscopie à résonance paramagnétique électronique (RPE)

Dans le cadre de la RMN, l'environnement des noyaux était étudié à partir d'un champ magnétique fixe. La RPE permet l'étude des composés paramagnétiques à partir des électrons de la matière, plus particulièrement les électrons célibataires. La détermination des degrés d'oxydation, la présence de défauts ou la symétrie des environnements sont des exemples d'application de la RPE pour les composés inorganiques.

Comme pour la RMN, la RPE se base sur l'interaction Zeeman. Les levées de dégénérescence donnent la formation de $2S + 1$ niveaux distincts où S est le spin de la molécule. Pour un électron célibataire, les spins possibles sont de $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. 2 niveaux d'énergie sont possibles et l'énergie de ces paliers est calculable selon la formule :

$$E = m_s \times g \times \beta \times H \quad (140)$$

Avec g correspondant au facteur de Landé (reliant le moment magnétique au moment cinétique de l'électron), β est le magnéton de Bohr et H le champ magnétique appliqué à l'échantillon. Il est possible de voir une transition entre les deux niveaux en respectant la condition de résonance, c'est-à-dire en trouvant l'énergie conduisant à l'égalité suivante où h est la constante de Planck :

$$E = h\nu = g \times \beta \times H \quad (141)$$

La valeur du champ de résonance dépend de l'orientation du champ magnétique selon les axes du cristal. Pour un système isotrope, g est identique dans les trois directions et ne possède qu'une seule valeur. Dans un milieu anisotrope, deux symétries sont possibles : une symétrie axiale implique l'existence de deux valeurs de g distinctes et pour une symétrie orthorhombique trois facteurs de Landé. La connaissance des énergies pour l'effet Zeeman et des facteurs g permettent de renseigner sur l'état de la matière notamment :

- Le couplage spin-orbite rapporte le mouvement des électrons autour du noyau. En fonction des ions présents, du degré d'oxydation et de la symétrie de l'environnement, la valeur du facteur g évoluera,
- Les interactions hyperfines traduisent les interactions entre le spin électronique et le spin du noyau. Par rapport à l'effet Zeeman, ces interactions sont peu énergétiques.
- Les interactions fines sont des interactions de type dipôle – dipôle pour les spins électroniques. Pour un champ nul, les niveaux d'énergie augmentent et, par conséquent, les spectres RPE sont plus larges.

Lorsque l'électron célibataire se trouve à distance d'interaction magnétique avec un ou des noyaux de nombre de spin nucléaire I différent de 0, ceux-ci créent un magnétique local qui vient s'ajouter aux champs appliqués pour l'analyse. Il en résulte une séparation du signal en $2NI + 1$ contributions (N le nombre de noyaux) séparées par la constante de couplage hyperfin A . Ce cas peut se présenter pour les noyaux ^1H ($I=1/2$), ^{19}F ($I=1/2$) et ^{51}V ($I=7/2$). Le signal est alors nommé structure (super)hyperfine ; le préfixe super est employé lorsque le(s) noyau(x) considéré(s) interagit(ssent) avec l'électron d'un atome voisin et non son propre atome.

Les grandeurs caractéristiques d'un échantillon paramagnétique sont :

- Son facteur de Landé (ou facteur g) lié au champ central,
- Sa largeur pic-à-pic (ΔH_{pp}) en Gauss,
- Sa forme Lorentzienne ou Gaussienne,
- Son intégrale, proportionnelle au nombre de spins électroniques,
- Sa symétrie mesurée par le rapport A/B de la dérivée du signal (A et B partie positive et négative),
- Son éventuelle constante de couplage hyperfin (A).

Annexe 2 : La réalisation d'une manipulation de fluoration au laboratoire

Afin de réaliser un essai de fluoration, le montage de la Figure 167 est utilisé.

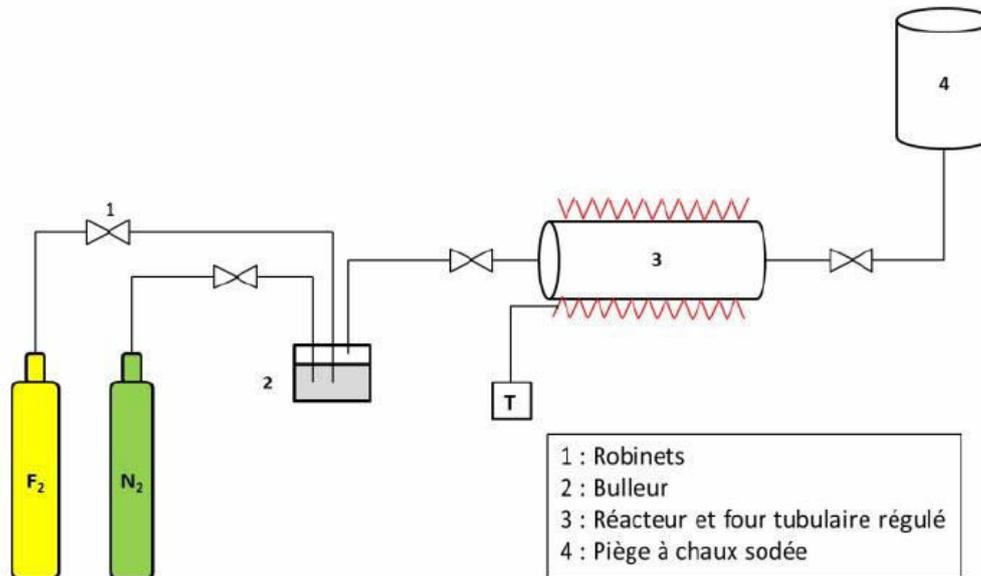


Figure 167 : Montage utilisé pour la fluoration des matériaux

L'échantillon est introduit dans le réacteur en nickel. Le choix de ce matériau est sa résistance au fluor car il forme une couche de NiF₂ passivante le protégeant ainsi du fluor. Deux types de fluoration sont possibles : en mode statique, c'est-à-dire sans circulation de gaz et en mode dynamique.

Pour une réaction dynamique, pendant la chauffe du réacteur, un balayage d'azote est réalisé afin de chasser l'humidité résiduelle dans le montage. Une fois la température atteinte, le fluor est injecté à débit constant dans le réacteur. Le bulleur installé en début d'installation permet de contrôler le débit constant au cours de la fluoration. Une fois la réaction terminée, le réacteur est de nouveau balayé à l'azote afin d'éliminer le fluor et les produits gazeux dans le réacteur.

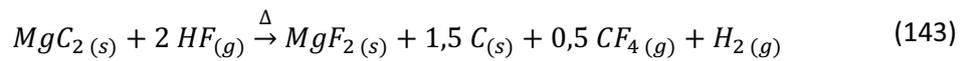
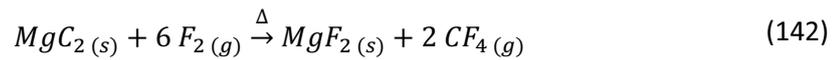
En mode statique, le vide est réalisé dans le réacteur à l'aide d'une pompe à vide. Le fluor est introduit dans le montage jusqu'à la pression souhaitée et les vannes sont fermées. En fonction de la réaction en cours, l'excès de pression peut être éliminé vers le piège à chaux sodée ou un ajout de fluor si une consommation de gaz est notée. À la fin de la réaction, les vannes sont ouvertes pour permettre le balayage en azote pour éliminer le fluor qui n'a pas réagi.

Annexe 3 : Étude de la réactivité des précurseurs magnésiens avec le fluor pour la synthèse d'un MgF_2 sans oxygène

A3.1 Cas de MgC_2

Figure 168 : Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de MgC_2 avec F_2 et HF

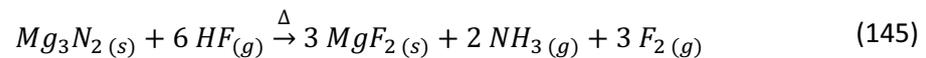
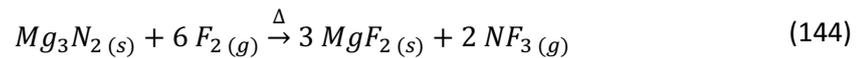
Réactions attendues :



A3.2 Cas de Mg_3N_2

Figure 169: Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de Mg_3N_2 avec F_2 et HF

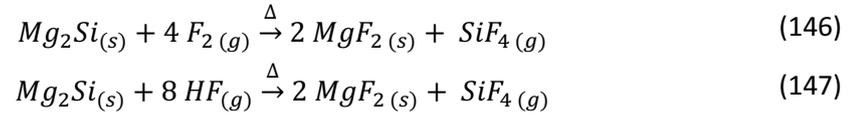
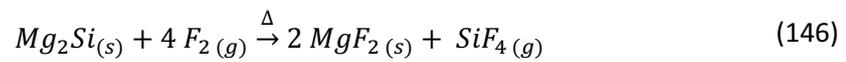
Réactions attendues :



A3.3 Cas de Mg₂Si

Figure 170: Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de Mg₂Si avec F₂ et HF

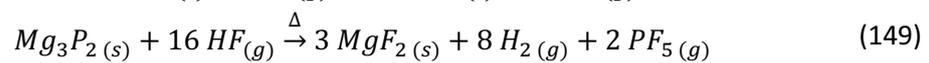
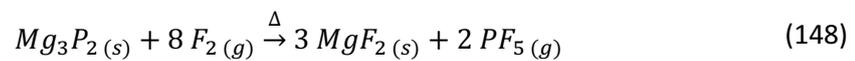
Réactions attendues :



A3.4 Cas de Mg₃P₂

Figure 171: Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de Mg₃P₂ avec F₂ et HF

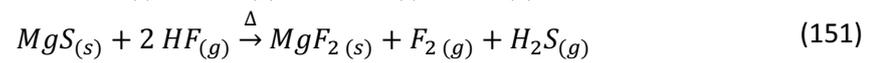
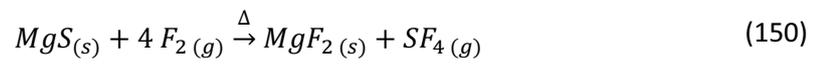
Réactions attendues :



A3.5 Cas de MgS

Figure 172 : Résultats de l'étude thermodynamique de la réactivité de MgS avec F₂ et HF

Réactions attendues :



Résumé du manuscrit

L'hexafluorure d'uranium, de formule chimique UF_6 , est un composé clé du cycle du combustible car il est utilisé pour l'étape d'enrichissement isotopique. Toutefois, des impuretés présentes et mélangées à l' UF_6 sont à éliminer afin de garantir un uranium de pureté nucléaire. Dans ce manuscrit, les réactions chimiques entre les polluants et les filtres chimiques retenus pour la purification sont étudiées. Par ailleurs, l'étude de la réactivité en milieu liquide est réalisée afin de se rapprocher des conditions industrielles. Une voie de recyclage des filtres chimiques est également investiguée afin de réutiliser les adsorbants sur plusieurs cycles de purification. L'ensemble des performances (taux de sorption des polluants, décontamination lors du recyclage) sont évaluées avant la mise au point du pilote à l'échelle industrielle.

Mots clés : adsorption, magnésium, fluor, uranium, régénération

Abstract

Uranium hexafluoride, which chemical formula is UF_6 , is a key compound of nuclear fuel cycle due to its use during isotopic enrichment process. Nevertheless, pollutants melted with UF_6 have to be removed in order to ensure a nuclear purity fuel. In this manuscript, the reactions occurring between pollutants and chemical filters selected for this application are studied. Then, the reactivity in liquid UF_6 is also examined with the aim of being close to the industrial process. The regeneration of adsorbents is investigated so that chemical filter can be used for several purification cycles. The performances (sorption rate of pollutants, purifying during recycling step) are evaluated before simulations at industrial scale.

Keywords : adsorption, magnesium, fluorine, uranium, regeneration