

Reduction de l'octooxyde d'uranium en dioxyde d'uranium par l'ammoniac

P. SUHUBIETTE, F. VALDIVIESO, M. PIJOLAT(*), M. SOUSTELLE

*Ecole nationale supérieure des mines, Centre SPIN, Département ProcESS,
LPMG-UMR 5148, 158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne CX2, France*

(*) mpijolat@emse.fr

Résumé

Ce travail présente l'étude cinétique de la réduction de l'octooxyde d'uranium par l'ammoniac en dioxyde d'uranium. Cette réduction a été suivie par thermogravimétrie, elle se déroule en deux étapes : la formation d'un oxyde sous-stoechiométrique U_3O_{8-x} , puis la réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 . L'influence des paramètres physico-chimiques (pressions partielles, température) a été étudiée. Quelles que soient les conditions de température et de pression partielle de gaz, la perte de masse finale est inférieure à la perte de masse théorique. Des analyses chimiques sur l'oxyde final et des expériences de diffraction des rayons X ont permis de démontrer que cet écart est dû à l'insertion d'azote dans le solide. L'étude cinétique a ensuite été abordée.

Keywords:

reduction; octooxyde d'uranium; dioxyde d'uranium ; ammoniac

Introduction

La réduction de U_3O_8 est réalisée industriellement par le mélange gazeux provenant du craquage partiel de l'ammoniac donnant de l'azote et de l'hydrogène. La réduction par l'hydrogène a déjà été étudiée [1-3], ce qui n'est pas le cas de la réduction par l'ammoniac.

Cet article présente la réduction de l'octooxyde d'uranium par l'ammoniac, suivie par thermogravimétrie. L'équation stœchiométrique de la réaction s'écrit :



Après avoir présenté l'allure des courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie, nous tenterons d'expliquer l'écart entre les pertes de masse expérimentale et théorique grâce à l'analyse chimique de l'oxyde obtenu et des expériences de diffraction des rayons X. Une étude cinétique sera ensuite présentée, permettant de valider expérimentalement les hypothèses nécessaires à la modélisation du système réactionnel.

Méthode expérimentale

Les expériences ont été réalisées avec de la poudre d'octooxyde de triuranium préparée à partir de poudre de trioxyde d'uranium (fournie par la société Comurhex) calcinée dans un four sous air à 700°C pendant 2h.

La réduction de cette poudre est réalisée entre 490 et 550°C dans une thermobalance symétrique de type Setaram TAG24 sous balayage de gaz à un débit constant de 4 l/h. Un débit de 3 l/h d'hélium passe par la tête de balance alors qu'un débit de 1 l/h, arrive latéralement en haut du four, contenant un mélange d'ammoniac et d'hélium, dans le but d'éviter une remontée de gaz corrosif dans la tête de balance. La pression d'ammoniac est comprise entre 6 et 250 hPa. La purge de l'appareil est réalisée sous hélium, à température ambiante, puis le four est chauffé à la vitesse de 20°C/min jusqu'à la température désirée. Après dix minutes en palier de température sous hélium, le mélange réducteur est injecté.

L'étude de pseudo-stationnarité du système est réalisée par couplage thermogravimétrie/calorimétrie (Setaram TG-DSC 111), sous un balayage de gaz (débit total

de 3 l/h). Cette technique nous permet de suivre simultanément la vitesse de la réaction par la vitesse de perte de masse et par le flux de chaleur dégagé par la réaction.

Les phases obtenues en cours de réduction ont été identifiées par diffraction des rayons X (diffractomètre Siemens D5000), en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre. La position des raies de diffraction est déterminée grâce à l'utilisation d'un étalon interne : l'alumine α .

Résultats expérimentaux

1. Courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie

Les courbes thermogravimétriques montrent une succession de deux pertes de masse. La première correspond à 0.38% de perte de masse par rapport à la masse initiale et la seconde varie autour de 3% selon les conditions de pression d'ammoniac et de température. Mais quelles que soient les conditions expérimentales la perte de masse totale est inférieure à la perte de masse théorique qui est de 3.82%.

Un échantillon réduit jusqu'à une perte de masse de 0.38% a été analysé par diffraction des rayons X. Cette analyse nous montre que la première perte de masse correspond à la formation d'un composé sous-stœchiométrique de l'octooxyde de triuranium : U_3O_{8-x} (approximativement $U_{13}O_{34}$).

L'analyse par diffraction des rayons X d'un échantillon réduit jusqu'à la fin de la deuxième perte de masse (3.3 %) montre qu'il est composé uniquement de dioxyde d'uranium (figure 2). La réduction est donc terminée, bien que le bilan de perte de masse soit inférieur à la perte de masse théorique.

La succession de ces deux réactions conduit à définir un degré d'avancement pour chacune d'elles : α_1 pour la mise en stœchiométrie de U_3O_8 , et α_2 pour la réduction proprement dite de U_3O_{8-x} en UO_2 .

Par ailleurs, le taux d'azote dans des échantillons de dioxyde d'uranium préparés sous 250hPa d'ammoniac à 490°C, a été mesuré. Il en résulte un pourcentage massique en azote de 0.35 %, ce qui correspond exactement à la perte de masse manquante lors de la réduction : l'oxyde d'uranium formé peut donc s'écrire UO_2N_x , avec $x=0.07$ dans ces conditions expérimentales. Afin de confirmer le fait que l'écart à la théorie soit dû à l'insertion d'azote dans l'oxyde lors de la réduction, la réaction a été suivie par diffraction des rayons X.

2. Suivi de la réaction par diffraction des rayons X

2.1 Etalonnage

La thermogravimétrie (ATG) ne permettant pas d'accéder au degré d'avancement α_2 de la réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 , l'estimation de ce degré d'avancement a été effectuée en dosant les fractions massiques de U_3O_{8-x} et UO_2 dans différents échantillons, par diffraction des rayons X (DRX). De plus, l'écart entre la courbe $\alpha_2(t)$ obtenue par DRX et la courbe thermogravimétrique doit permettre d'évaluer la quantité d'azote présente dans UO_2N_x .

L'aire A d'une raie caractéristique d'un solide étant directement proportionnelle à sa fraction massique, le rapport des aires de raies caractéristiques de UO_2 et U_3O_{8-x} est proportionnel au rapport des fractions massiques des deux constituants dans l'échantillon.

En déterminant la fraction massique de UO_2 dans des échantillons réduits jusqu'à différents avancements, il est possible d'obtenir une courbe cinétique donnant le degré d'avancement α_2 (UO_2 formé) en fonction du temps. Nous avons choisi la raie $2\theta = 21.5$ de U_3O_{8-x} et la raie $2\theta = 23.4$ de UO_2 car elles ne se chevauchent pas et sont les plus intenses des diffractogrammes.

Il est nécessaire de réaliser au préalable un étalonnage pour déterminer le coefficient de proportionnalité entre le rapport des aires et le rapport des fractions massiques, en mesurant le rapport des aires avec des mélanges de composition connue. On obtient bien une droite passant par zéro, dont la pente vaut 0,302. L'incertitude sur la mesure du rapport de aires est égale à 0,2.

2.2 Obtention d'une courbe cinétique $\alpha_2(t)$

Des échantillons de 50 mg de U_3O_8 sont réduits dans la thermobalance à 500°C sous 25 hPa de NH_3 (débit total 4 l/h), jusqu'à un degré d'avancement donné. L'échantillon est ensuite analysé par DRX de manière à mesurer les aires des pics choisis précédemment. La fraction massique en UO_2 , X , est alors calculée grâce à la droite d'étalonnage, et on en déduit le degré d'avancement α_2 de la réaction de réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 :

$$\alpha_2 = \frac{m_{UO_2}(t)}{m_{UO_2}(f)} \text{ et } X = \frac{m_{UO_2}(t)}{m(t)} \text{ alors } \alpha_2 = \frac{X m(t) M_{U_3O_8}}{3 m_{U_3O_8}(i) M_{UO_2}} \quad (1)$$

où $m_{UO_2}(t)$ est la masse de UO_2 à l'instant t dans l'échantillon, $m_{UO_2}(f)$: masse de l'échantillon en fin de réaction, $m(t)$: masse de l'échantillon à l'instant t et $m_{U_3O_8}(i)$: masse de l'échantillon initiale, M_{UO_2} et $M_{U_3O_8}$ les masses molaires des oxydes.

D'autre part, la thermogravimétrie permet d'accéder à la quantité $\frac{\Delta m_2(t)}{\Delta m_{th_2}}$, où $\Delta m_2(t)$ est la perte de masse à l'instant t pour la réduction U_3O_{8-x} en UO_2 et Δm_{th_2} est la perte de masse théorique correspondante.

La figure 3 représente l'évolution de $\alpha_2(t)$ et $\frac{\Delta m_2(t)}{\Delta m_{th_2}}$ au cours du temps.

A partir de ces deux courbes, il est possible de calculer le pourcentage massique d'azote inséré dans l'oxyde UO_2 formé par la relation :

$$n_{UO_2} = \frac{X m(t)}{M_{UO_2}} \text{ et } \Delta m_{RX} = 2 n M_O \text{ alors } m_N = \Delta m_{exp} - \Delta m_{RX} \quad (2)$$

avec n_{UO_2} : le nombre de moles de UO_2 formé, n : le nombre de moles de U_3O_8 consommé, M_O : la masse molaire de l'oxygène, m_N : la masse d'azote insérée, Δm_{exp} : la perte de masse donnée par la thermogravimétrie et Δm_{RX} : la perte de masse calculée à partir des résultats DRX. La comparaison de l'évolution, au cours de la réduction, du pourcentage massique d'azote calculé et de celui mesuré par analyse élémentaire, montre que ces valeurs sont en bon accord, donc la différence entre les pertes de masse théorique et expérimentale est bien due à la quantité d'azote insérée dans le dioxyde d'uranium (figure 4).

Par ailleurs, si on trace le degré d'avancement de la réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 , α_2 , évalué par DRX en fonction de la quantité $\frac{\Delta m_2(t)}{\Delta m_{th_2}}$, évaluée par ATG, on obtient une droite. Cela

signifie que la valeur de x (dans UO_2N_x) reste constante tout au long de la réduction, pour des conditions expérimentales données.

3. Vérification expérimentale des hypothèses de la modélisation cinétique

3.1.Principe de la modélisation

La transformation d'un solide A en un solide B fait intervenir deux processus de nature différente qui sont la germination et la croissance. Ils peuvent être décrits par des mécanismes différents, constitués d'étapes élémentaires se produisant dans diverses zones réactionnelles. Dans l'approximation de l'étape limitante, il est possible de définir une vitesse surfacique en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour chaque processus, qui ne dépend pas du temps mais des paramètres intensifs [4]:

- ❖ γ : fréquence de germination en nombre de germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$,
- ❖ Φ : réactivité de croissance en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Si en plus cette étape limitante se déroule dans une seule zone réactionnelle tout au long de la réaction, alors il est possible de démontrer [4] que la vitesse globale de transformation peut s'écrire sous la forme :

$$d\xi/dt = a_0 \Phi(Y_i).E(t, \phi, \gamma) \quad (3)$$

où : ξ : est l'avancement de la réaction (en mole),
 a_0 : constante représentant la quantité de A initiale,
 Y_i : paramètres intensifs (pressions partielles, température),
 E : fonction d'espace qui caractérise l'évolution des dimensions de la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante de croissance.

La modélisation consiste alors à déterminer un modèle géométrique de transformation explicitant les variations de E au cours du temps, déduit de la forme des courbes $d\alpha/dt = f(t)$

et deux modèles physico-chimiques, qui sont les mécanismes réactionnels de germination et de croissance. Avant de commencer la modélisation proprement dite, il est nécessaire de vérifier certaines hypothèses : l'approximation de pseudo-stationnarité, sinon l'approximation de l'étape limitante n'est pas valable ; l'unicité de la zone réactionnelle, c'est-à-dire la vitesse de la transformation s'écrit bien sous la forme donnée par l'équation (3).

3.2. Pseudo-stationnarité

L'hypothèse de pseudo-stationnarité a été validée en mesurant la vitesse simultanément par calorimétrie et par thermogravimétrie [2, 5, 6] : lorsque le système réactionnel est stationnaire, les deux courbes de vitesses (vitesse de perte de masse et puissance thermique) sont superposables en fonction du temps.

La figure 5 montre les courbes de vitesses obtenues, elles peuvent être superposées pendant toute la durée de la réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 .

3.3. Test du " ΦE "

L'unicité de la zone réactionnelle est vérifiée par le test du « $\Phi.E$ » qui consiste à mesurer la vitesse de la réaction avant et après un décrochement [7], c'est-à-dire une variation brutale de la température ou d'une pression partielle, et à faire leur rapport [2,5,6,8,9]. Si la vitesse s'écrit bien sous la forme (3), le rapport des vitesses doit rester constant quel que soit l'avancement auquel est effectué le décrochement. Des décrochements en température de 530 à 550°C (et de 550 à 530°C) ont été effectués à différents degrés d'avancement. Le rapport des vitesses $v(550^\circ C)/v(530^\circ C)$ étant constant compte tenu de l'erreur expérimentale (figure 6), la vitesse est donc de la forme (3).

En conséquence, lors de la modélisation de la réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 , il sera possible de supposer qu'une étape limitante contrôle la vitesse de réduction.

3.4. Obtention des variations de la réactivité de croissance Φ avec les pressions partielles.

La méthode expérimentale pour obtenir les variations de Φ avec les pressions partielles des gaz de la réaction (ammoniac, azote et vapeur d'eau) est basée sur la méthode des décrochements [5]. Elle consiste, à un avancement donné de la réduction, à changer brutalement la pression en ammoniac de P_0 à P_i (la température et les autres pressions restant constantes). Le rapport des vitesses avant et après le changement est égal à $\Phi(P_i)/\Phi(P_0)$ [2,5,7-9], il est proportionnel à la variation de Φ avec la pression partielle du gaz considéré ($\Phi(P_0)$ reste identique pour toutes les expériences).

L'étude est menée sur la réduction à 550°C par l'ammoniac (6.25 hPa) en présence d'azote (2.75 hPa), et de vapeur d'eau (8.5 hPa). La figure 7 montre les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'ammoniac ($P_0 = 6.25$ hPa), les autres pressions partielles restant constantes, à un degré d'avancement α_2 égal à 0.5.

De la même manière, l'effet de la pression d'azote sur la réduction a été étudié. Des décrochements en pression d'azote de 2.75 à 8.25 hPa ont été effectués à différents degrés

d'avancement, les autres pressions partielles restant constantes. Comme le montre la figure 8, la vitesse ne varie pas après le changement de pression d'azote.

L'étude de l'effet de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse de la réaction a été effectuée en comparant deux expériences isobares à 550°C sous $P_{H_2O} = 8.5$ et 6.5 hPa, les autres pressions restant égales à l'essai précédent. La figure 8 nous montre que plus la pression de vapeur d'eau est importante, plus la vitesse de la réaction diminue.

Conclusions et perspectives

En dosant d'une part la quantité d'azote inséré dans différents échantillons d'oxyde d'uranium obtenu sous ammoniac, et d'autre part en mesurant la fraction massique en dioxyde d'uranium dans ces échantillons par diffraction des rayons X, nous avons pu démontrer que le dioxyde d'uranium obtenu par réduction de U_3O_8 par l'ammoniac contient de l'azote, et peut s'écrire sous la forme UO_2N_x (x dépendant légèrement de la température et de la pression partielle d'ammoniac). Cette insertion d'azote permet d'expliquer l'écart de perte de masse par rapport à la théorie, et des expériences complémentaires (XPS par exemple) devraient permettre de mieux la caractériser.

De plus nous avons montré que le degré d'avancement α_2 de la réduction de U_3O_{8-x} en UO_2 (déterminé par diffraction des rayons X), est proportionnel à la quantité $\frac{\Delta m_2(t)}{\Delta m_{th_2}}$, déterminée

par thermogravimétrie, x reste donc constant tout au long de la réduction.

Par ailleurs, les hypothèses de pseudo-stationnarité et d'unicité de la zone réactionnelle, utiles à la modélisation cinétique de la réduction, ont été vérifiées. L'effet de la pression partielle des gaz intervenant dans la réduction a été obtenu soit à l'aide de la méthode des décrochements, soit à l'aide d'expériences isobares. L'ammoniac a un effet accélérateur, l'azote n'a pas d'effet et la vapeur d'eau a un effet ralentisseur sur la vitesse de réaction.

La suite de l'étude consistera d'une part à déterminer un modèle géométrique donnant l'évolution de la fonction d'espace $E(t)$ au cours du temps et permettant d'interpréter l'allure des courbes $\alpha_2(t)$ et d'autre part à proposer un mécanisme réactionnel de croissance pour expliquer les effets des pressions partielles de gaz.

Références

- [1] C. Brun, Thèse, Saint Etienne (1997).
- [2] S. Perrin, Thèse, Saint Etienne (2002).
- [3] T. Gilardi, Thèse, Marseille (1993).
- [4] M. Soustelle, M. Pijolat, Solid State Ionics, 95 (1997), 33.
- [5] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, M. Prin, Solid State Ionics, 143 (2001) 355.
- [6] F. Ledoux, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, A. Frichet, P. Barberis, Materials Science Forum 369-372 (2001) 223.
- [7] B. Delmon, Introduction à la Cinétique Hétérogène. Technip, Paris, 1969, 259.
- [8] K. Nahdi, S. Perrin, M. Pijolat, F. Rouquerol, N. Ariguib, M. Ayadi, Phys. Chem. Chem. Phys. (2002) 1972.
- [9] J.P. Viricelle, M. Pijolat, M. Soustelle, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91 (1995) 4437.

Légendes des figures

Figure 1 : Réduction de U_3O_8 en UO_2 sous 125 hPa de NH_3 à 490°C

Figure 2 : Diffractogramme d'une poudre de UO_2 obtenue en fin de réduction ($P_{NH_3} = 125$ hPa et $T = 490^\circ C$)

Figure 3: Comparaison de $\alpha_2(t)$ (obtenu par DRX) et $\Delta m_2(t)/\Delta m_{th2}$ (obtenu par ATG)

Figure 4: Comparaison entre le pourcentage massique d'azote calculé et mesuré par dosage en fonction du degré d'avancement α_2 .

Figure 5: test de stationnarité à 540°C sous 33 hPa d'ammoniac.

Figure 6: Test du « $\Phi.E$ » par décrochements en température sous 33 hPa d'ammoniac

Figure 7: variations de la réactivité de croissance avec la pression d'ammoniac, à 550°C, en présence d'azote (2.75 hPa) et de vapeur (8.5 hPa) d'eau, par décrochement en pression d'ammoniac.

Figure 8: Décrochement en pression d'azote de 2.75 à 8.25 hPa, au cours d'une réduction à 550°C sous 6.25 hPa d'ammoniac et 8.5 hPa de vapeur d'eau.

Figure 9: Comparaison de deux réductions à deux pressions de vapeur d'eau différentes, à 550°C, $P_{NH_3} = 6.25$ hPa et $P_{N_2} = 2.75$ hPa.

Figures

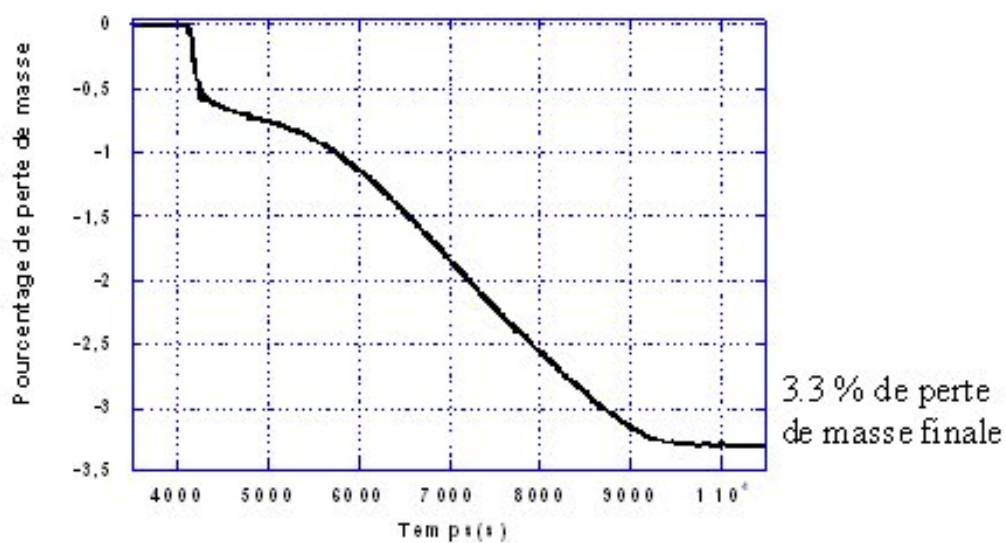


Figure 1

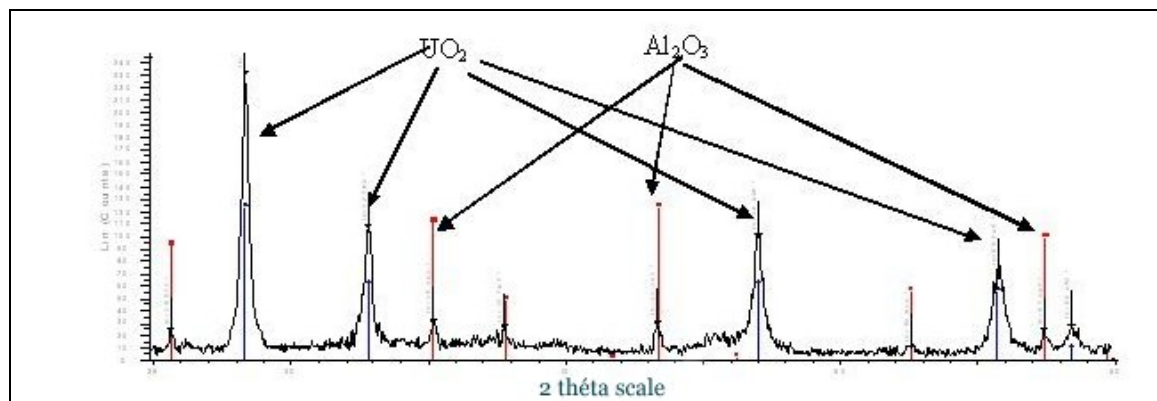


Figure 2

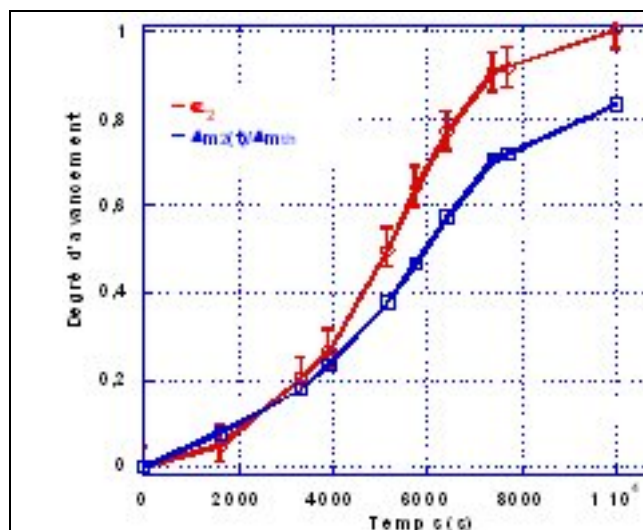


Figure 3

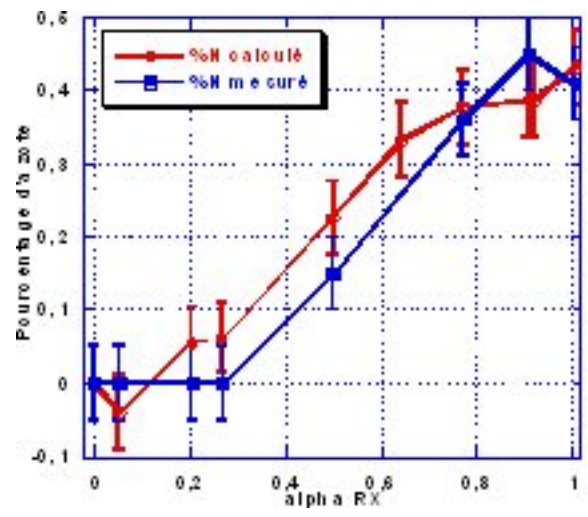


Figure 4

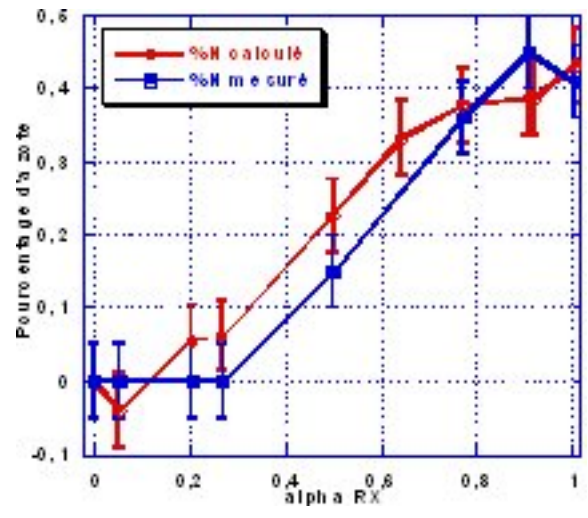


Figure 5

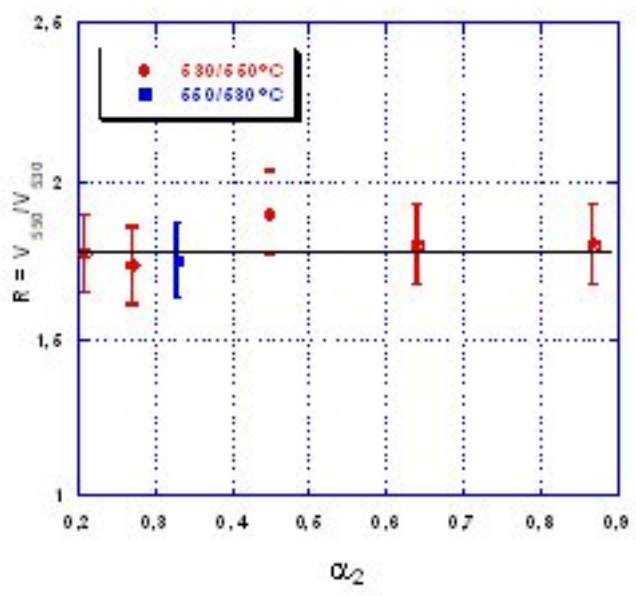


Figure 6

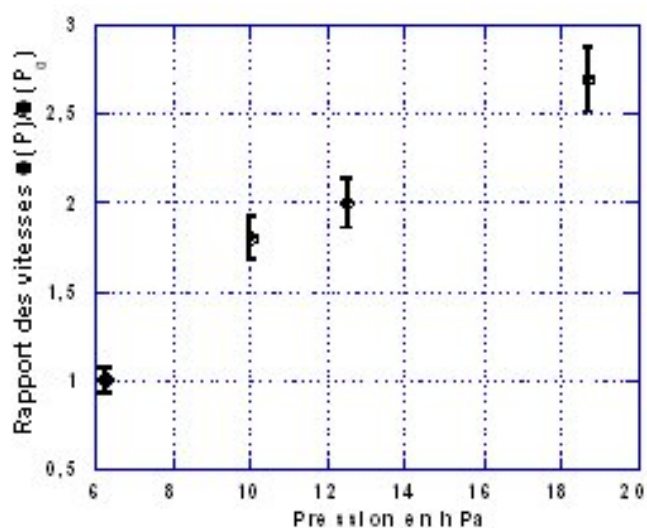


Figure 7

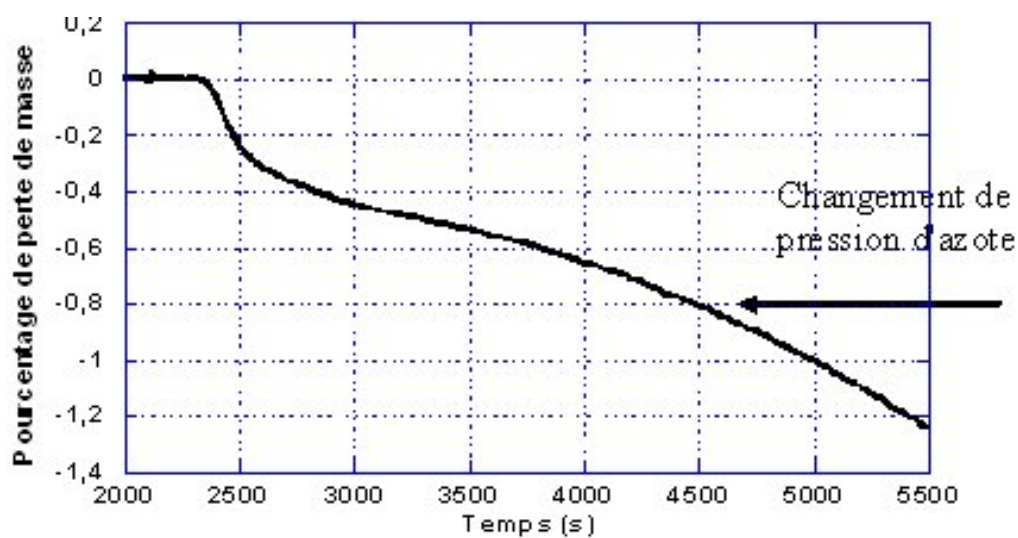


Figure 8

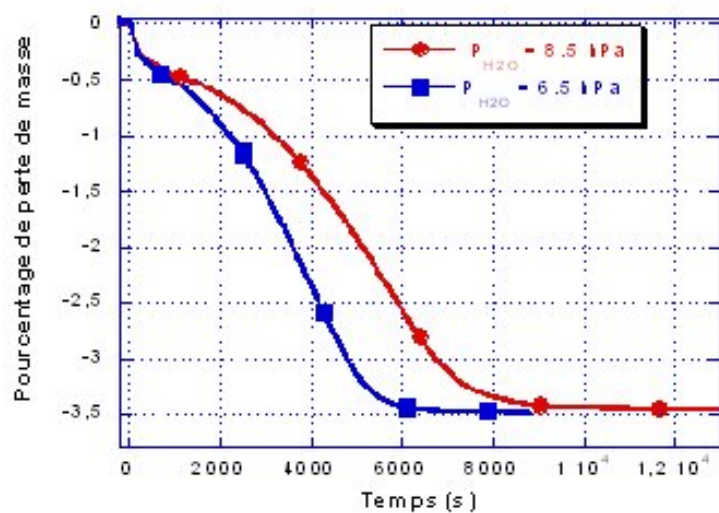


Figure 9