Dissolution de l'oxyde de thorium : cinétique et mécanisme

Marie Simonnet

▶ **To cite this version:**

Marie Simonnet. Dissolution de l'oxyde de thorium : cinétique et mécanisme. Radiochimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112226 . tel-01230556

HAL Id: tel-01230556
https://theses.hal.science/tel-01230556

Submitted on 18 Nov 2015

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE MIPEGE

Institut de Physique Nucléaire d'Orsay

DISCIPLINE : CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 28/09/2015

par

Marie SIMONNET

Dissolution de l'oxyde de thorium : cinétique et mécanisme

Composition du jury :

Directrice de thèse :	Dr. Sylvie DELPECH	Chargé de recherche (IPN)
Rapporteurs :	Dr. Nicolas CLAVIER	Chargé de recherche (ICSM)
	Pr. Gérard COTE	Professeur des universités (ENSCP)
Examinateurs :	Dr. Philippe MOISY	Directeur de recherche (CEA Marcoule)
	Pr. Frederico GARRIDO	Professeur des universités (CSNSM)
	Pr. Francis ABRAHAM	Professeur des universités émérite (UCCS)
	Dr. Nicolas VIGIER	Responsable d'activités R&D – Procédés (AREVA)

REMERCIEMENTS

Un grand merci à Monsieur Nicolas Clavier et à Monsieur le Professeur Gérard Cote d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, ainsi qu'à Monsieur Philippe Moisy, et Messieurs les professeurs Frederico Garrido et Francis Abraham pour leur participation dans le jury de thèse.

Merci à Sylvie Delpech d'avoir accepté de prendre en thèse la physicienne que j'étais, malgré le sujet très éloigné de mes précédentes études, et de m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années. Merci pour sa disponibilité malgré ses nombreux projets en cours, et son ouverture d'esprit.

Merci à mes encadrants Nicole Barré pour ses conseils et connaissances sur la synthèse des oxydes et le fonctionnement du laboratoire, Claire Le Naour grâce à qui je suis venue à l'IPN et réapprit la chimie, Romuald Drot pour ses conseils sur les solides et les surfaces et le temps passé pour la compréhension du mécanisme, et Vladimir Sladkov pour ses conseils sur la chimie des solutions. Merci à tous mes encadrants pour l'intérêt qu'ils ont montré à ma thèse. Merci aussi pour leur capacité à toujours s'étonner des résultats obtenus avec patience, et d'avoir su rester enthousiastes même dans les mauvais moments. Merci à eux aussi pour leur grande disponibilité et nos nombreuses discussions toujours très intéressantes.

Merci à toutes les personnes extérieures au laboratoire qui ont participé au projet par leur aide technique et leurs conseils, Nicolas Dacheux et Nicolas Clavier pour leurs conseils sur la synthèse et la caractérisation des oxydes, Franck Fortuna et Laurent Delbecq pour les mesures MEB et Diana Dragoe pour les mesures XPS. Certains membres du laboratoire, bien que n'ayant pas pris part à l'encadrement de ma thèse, n'ont pas hésité à apporter leurs connaissances pour que ce projet puisse aller à son terme : merci à Duval MBongo et Jérôme Roques pour les calculs DFT, merci à Aurélie Jeanson et à Samir Safi pour les mesures EXAFS et les réponses à mes questions, et merci à Christophe Bajan qui m'a beaucoup avancée dans les mesures BET lors de son stage de L3. Merci aussi aux membres du service de radioprotection, toujours prêts à rendre service, d'avoir toujours su trouver des solutions pour que les manipulations puissent se faire dans les meilleures conditions possibles.

Merci à Areva et au CNRS pour le soutien financier apporté à ma thèse.

Merci à tous les membres du service de radiochimie pour ces trois années. Merci aux doctorants/post-doctorants/stagiaires du service d'avoir agrémenté ces trois années de fous rires

et d'activités diverses et variées. Un merci particulier à Marie Lucas, Servando Lopez et Gerardo Hernandez de m'avoir supportée dans le même bureau, ainsi que pour les discussions passionnées et les fous rires partagés. Merci à Marie Lucas, Aurélie Jallat, Diane Martaire et Marie Boer pour nos soirées « râlages » qui ont aidé à surmonter les aléas de la thèse. Merci enfin à tous les doctorants de l'IPN pour les bons moments passés ensemble.

Merci à ma famille qui m'a soutenue pendant ces trois années. Merci aux Verso l'Altiens et aux Rayonneux d'avoir rendu ma vie à Orsay plus attrayante, tout particulièrement à Claire, Théo, Cooki, Aurore et François qui ont souvent été les premières victimes de ma mauvaise humeur. Merci aux membres de l'USBY. Merci aux Grenoblois, tout particulièrement les Brunes et les GIGN, merci à Jules la Science pour ses conseils éclairés sur la langue française, merci à toutes celles et tous ceux qui m'ont, de près ou de loin, soutenue pendant ces années de thèse.

Merci enfin à Emmanuel Billy et Laurent Davoust qui ont su me donner goût à la recherche lors de mon stage de 2ème année d'école d'ingénieur et grâce à qui je me suis lancée dans cette aventure.

Sommaire

Introduction ***3***

I- Paramètres de dissolution de l'oxyde de thorium ***17***

I- 1. Le solide **17**
I- 1. 1. Effet de la substitution du thorium dans ThO_2 18
I- 1. 2. Les différentes voies de synthèse 20
I- 1. 3. Caractérisation des oxydes 23
I- 1. 4. Pastillage et frittage 28

I- 2. Méthode de dissolution **33**
I- 2. 1. Agitation 33
I- 2. 2. Chauffage 35
I- 2. 3. Mise sous pression 36
I- 2. 4. Micro-ondes et ondes infra-rouges 36
I- 2. 5. Ultrasons de puissance [33, 34, 35] 37

I- 3. Milieu de dissolution **45**
I- 3. 1. Dissolution en milieu non THOREX 48
I- 3. 2. Acide nitrique – acide fluorhydrique 52
I- 3. 3. Effet de la présence de cations métalliques en solution sur la dissolution 58

Conclusion **61**

II- Cinétique, mécanisme et optimisation de la dissolution ***73***

II- 1. Cinétique de dissolution de ThO_2 ..... **77**
II- 1.1. Modèle cinétique empirique de Lasaga 77
II- 1.2. Modèles proposés dans la littérature 89
II- 1.3. Modèle cinétique développé et retenu dans cette étude 95

II- 2. Optimisation de la dissolution de ThO_2 ..... **105**

Conclusion **111**

Conclusion générale ***119***

Annexes ***125***

A) Protocole de synthèse **127**

B) Caractérisation des échantillons solides **129**

C) Les ultrasons de puissance : définition, principe et application **130**

D) Protocole de dissolution **135**

E) Protocoles d'analyse **141**

Index des figures

Introduction

Figure 1 : Réactions nucléaires en chaîne du cycle thorium-uranium **4**
Figure 2 : Comparaison du rapport de distribution entre la phase organique et la phase aqueuse pour l'extraction de plusieurs actinides et lanthanides par 30% TBP dans du kérosène, Choppin *et al.* [20] **8**

Partie I

Figure I-1 : Structure cristalline de l'oxyde de thorium **17**
Figure I-2 : Valeurs de la surface spécifique en fonction de la masse de poudre ThO_2 utilisée **24**
Figure I-3 : Diagramme DRX d'une poudre d'oxyde de thorium (en noir) comparé à la fiche JCPDS 042-1462 ..... **26**
Figure I-4 : Evolution de la largeur de la raie à 54,3° en fonction de la température de calcination des oxydes : 400°C pendant 10h (noir), 1000°C pendant 5h (bleu), 1000°C pendant 10h (rouge), 1200°C pendant 10h (vert), 1400°C pendant 10h (orange) et 1600°C pendant 10h (magenta) **27**
Figure I-5: Images MEB (microscope à double faisceau SEM/FIB du CSNSM à Orsay) de deux pastilles réalisées dans des conditions différentes, même grossissement x4000, tension de 5 kV en électrons secondaires a) Pastille chauffée à 1700°C, frittage important, pas de porosité ouverte b) Pastille chauffée à 1400°C, frittage faible, porosité ouverte importante (27%) **30**
Figure I-6 : Pourcentage de masse de poudre de ThO_2 dissoute en fonction du temps sur des poudres synthétisées à différentes températures de calcination, 130 mg dans 20 mL, 50°C, 5 M HNO_3, 5 mM HF **31**
Figure I-7 : Evolution du taux de dissolution avec la temps avec et sans agitation magnétique, 1 M HNO_3, 3 mM HF, surface spécifique de 1,5 m²/g, 130 mg dans 20 mL **33**
Figure I-8 : a) Photo du turbula b) Photo du montage utilisé pour l'agitation magnétique **34**
Figure I-9 : Comparaison du pourcentage de dissolution obtenu par turbula et par agitation magnétique ; conditions utilisées pour les deux techniques d'agitation : C_{HNO3} 5 M, C_{HF} 25 mM, température voisine de 20°C non régulée, surface spécifique de 6,77 m²/g, 130 mg dans 20 mL **35**
Figure I-10 : Pourcentage d'oxyde de thorium dissous en fonction du temps pour quatre températures différentes ; C_{HNO3} 10 M, C_{HF} 5 mM, surface spécifique de 1,5 m²/g, 130 mg dans 20 mL **36**
Figure I-11 : Passage d'une onde longitudinale dans un ressort (déplacement en 2D) **37**
Figure I-12 : Explication de l'accroissement du diamètre des bulles jusqu'à leur implosion avec le passage de l'onde ultrasonore **38**
Figure I-13 : Evolution du rayon moyen (en µm) d'une bulle de cavitation au cours du temps, http://faculty.olin.edu/bstorey/sonochem/ **39**

Figure I-14 : a) Photo de l'implosion d'une bulle au voisinage d'une surface *(Crum, L.A.)* b) Effets de la cavitation sur des particules solides dans un liquide (T. J. Mason, Summer school in high energy processing : ultrasound and microwaves technologies, Turin 2013) **40**
Figure I-15 : Exemple de système « cup-horn », avec utilisation d'un tube à essai en verre contenant le milieu étudié **41**
Figure I-16 : Sonolyse directe avec le sonoréacteur Hielscher **42**
Figure I-17 : Comparaison des taux de dissolution obtenus selon les techniques de dissolution utilisées ; milieu de dissolution 1 M HNO_3 3 mM HF, surface spécifique de 1,5 m²/g, 130 mg dans 20 mL **44**
Figure I-18 : Chaîne de désintégration du ^{232}Th **49**
Figure I-19 : Spectre PERALS correspondant à l'expérience effectuée en milieu H_2SO_4 3 M avec agitation pendant 5h30 au turbula, dissolution 100 mg dans 10 mL, comparé à une courbe d'étalonnage effectuée à C_{Th} 10^{-5} M **50**
Figure I-20 : Pourcentage de masse dissoute en fonction du temps sous irradiation ultrasonore à quatre concentrations en acide nitrique différentes ; surface spécifique de 6,8 m²/g, C_{HF} 50 mM, système cup-horn, 130 mg dans 20 mL **52**
Figure I-21 : Spectres XPS d'oxydes mixtes uranium – thorium avant (rouge) et après (bleu) dissolution à forte concentration en fluorures (50 mM) **53**
Figure I-22 : Photos MEB à 3 grossissements différents (x26, x500, x17510) du précipité obtenu après dissolution dans 10 M HNO_3 35 mM HF **54**
Figure I-23 : Résultats de l'étude de Smith *et al.* [53] sur la solubilité de ThF_4 en milieu acide nitrique concentré **55**
Figure I-24 : Pourcentage de masse de ThO_2 dissoute en fonction du temps dans le milieu HNO_3 5 M HF, surface spécifique de 1,5 m²/g, 130 mg dans 20 mL, 70°C **57**

Partie II

Figure II-1 : Taux initial de dissolution en fonction de la surface spécifique, dissolution à C_{HNO3} 5M, C_{HF} 5mM et 50°C, 130 mg dans 20 mL **78**
Figure II-2: Variation du taux initial de dissolution en fonction de l'inverse de la température pour quatre concentrations en acide nitrique à 5 mM HF, surface spécifique de 1,5 m²/g **80**
Figure II-3 : Comparaison de l'effet des nitrates et des protons sur la dissolution, C_{HF} 5 mM, température ambiante, 6,77 m²/g, 130 mg dans 20 mL **83**
Figure II-4 : Comparaison entre la variation du taux initial de dissolution en fonction de la concentration en acide nitrique obtenue dans cette étude à 5 mM HF, 70°C, 130 mg dans 20 mL avec une poudre de surface spécifique 2,5 m²/g et celle de l'étude de Farrel *et al.* [5] à 50 mM HF, 115°C, 1 g dans 500 mL avec une poudre de surface spécifique 0,375 m²/g **85**
Figure II-5 : Taux initial de dissolution en fonction de la concentration initiale en acide fluorhydrique à différentes concentrations en acide nitrique à 75°C, 1 m²/g, 130 mg dans 20 mL **86**
Figure II-6 : Evolution du taux initial de dissolution en fonction de la concentration en acide nitrique pour différentes concentrations en acide fluorhydrique allant de 0,5 mM à 15 mM, 70°C, 1 m²/g, 130 mg dans 20 mL **87**
Figure II-7 : Détermination de l'ordre de réaction relatif à la concentration en acide nitrique en traçant *log*($\boldsymbol{d\%Thdt0}$) en fonction de *log*(C_{HNO3}) à différentes concentrations en acide fluorhydrique . **88**

Figure II-8 : Détermination de l'ordre de réaction relatif à l'acidité en traçant *log*($\boldsymbol{d\%Thdt0}$) en fonction de *log*(H^+) **89**
Figure II-9 : Modélisation proposée par Takeuchi *et al*. appliquée aux résultats obtenus dans cette étude à quatre concentrations en acide nitrique différente **95**
Figure II-10 : Simulation du taux initial de dissolution expérimental à l'aide de la relation (31) pour quatre concentrations en acide nitrique **99**
Figure II-11 : Comparaison entre les taux initiaux de dissolution versus la concentration en acide fluorhydrique obtenus par la modélisation (traits plein) et lors de trois sets de résultats expérimentaux (● expérience a, × expérience b, ▬ expérience c) en prenant en compte la formation du ThF_4 à quatre concentrations en acide nitrique (turquoise 1 M, orange 2,5 M, bleu 5 M et rouge 10 M) ; 70°C, 130 mg dans 20 mL, points expérimentaux normalisés par la surface spécifique initialement de 1 m²/g pour les expériences b et c et de 1,5 m²/g pour l'expérience a **101**
Figure II-12 : Variation du taux initial de dissolution en fonction du rapport masse/volume à 5 M HNO_3, 5mM HF, 50°C **107**
Figure II-14 : Variation du taux de dissolution en fonction de la concentration à différents rapports masse/volume à 5 M HNO_3, 5 mM HF, 50°C **108**
Figure II-15 : Taux initial de dissolution des pastilles broyées, masse spécifique de 0,8 m²/g, comparé aux résultats de dissolution sur poudre divisés d'un facteur 5, masse spécifique 1 m²/g, 70°C, 130 mg dans 20 mL **109**
Figure II-16 : Résultats de dissolution obtenus par Takeuchi *et al*. sur des pastilles calcinées à différentes concentrations en acide nitrique (2 M, 3 M, 4 M et 5 M) ; les résultats sont normalisés par la surface spécifique de la poudre, la température et le rapport masse/volume **110**

Annexe

Figure 1 : Schéma d'un sonoréacteur (T. J. Mason [2] p 280) **131**
Figure 2 : Photo du turbula **135**
Figure 3 : Sonolyse directe avec le réacteur Hielscher **137**
Figure 4 : Calibration du sonoréacteur cup-horn sur 3 béchers en téflon de contenance 100 mL différents **137**
Figure 5 : Calibration à 40% P_{max} du sonoréacteur Fisher, sonolyse directe, trois essais différents réalisés sur un même bécher en téflon **138**
Figure 6 : Système de chauffage pour l'agitation magnétique **140**

Index des tableaux

Introduction

Tableau 1 : Concentrations des espèces constitutives du milieu de dissolution du procédé THOREX, couramment appelé milieu THOREX **6**

Partie I

Tableau I-1 : Variation de la surface spécifique en m^2/g en fonction de la température de calcination en °C **25**

Tableau I-2 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination ; tous les traitements thermiques sont effectués pendant 10 h ; les trois derniers lots ont subi des traitements successifs. **27**

Tableau I-3 : Constantes cumulatives des constantes thermodynamiques de formation pour plusieurs anions à 25°C ; [a] OCDE vol. 11, force ionique nulle [1] [b] Wickleder, Fourest et Dorhout, force ionique de 0,35 M [50], [c] Wickleder, Fourest et Dorhout, force ionique nulle, [d] Wickleder, Fourest et Dorhout, force ionique non précisée, [e] L. Bonin *et al.* [51], force ionique 1 M **47**

Tableau I-4 : Résultats en pourcentage de masse dissoute après 5h30 au turbula pour différentes concentration en acide nitrique, surface spécifique 6,8 m^2/g, 150 mg dans 10 mL, comparés avec la valeur de Zimmer *et al*. sur des oxydes frittés très denses (pas de porosité ouverte), 10 g dans 100 mL après 140h en contact avec le milieu de dissolution **51**

Partie II

Tableau II-1: Valeurs d'énergie d'activation en fonction a) de la concentration en acide nitrique à C_{HF} 5mM et b) de la concentration en acide fluorhydrique à C_{HNO3} 5M ; surface spécifique de 1,5 m^2/g ; 130 mg dans 20 mL c) données de la littérature **80**

Tableau II-2 : Concentrations et coefficients d'activité de l'acide nitrique à différentes concentrations [10] **83**

Tableau II-3 : Données relatives à la régression linéaire de la Figure II-6 ..... **87**

Tableau II-4 : Données relatives à la régression linéaire de la Figure II-7 ..... **88**

Tableau II-5 : Données relatives à la régression linéaire de la Figure II-8 ..... **89**

Tableau II-6 : Résultats de la variation de K_1 en fonction de la concentration en acide nitrique à 50°C par Takeuchi *et al.* **94**

Tableau II-7 : Résultats de la variation de K_1 en fonction de la température à 3 M HNO_3 par Takeuchi *et al.* **94**

Tableau II-8 : Résultats de la variation de K_2 en fonction de la concentration en acide fluorhydrique, 50°C par Takeuchi *et al* **94**

Tableau II-9 : Résultats de la variation de K_2 en fonction de la température à 0,035 M HF par Takeuchi *et al*. **94**
Tableau II-10 : Valeurs des constantes du meilleur ajustement des points expérimentaux **98**
Tableau II-11 : Valeurs des constantes pour un très bon ajustement en prenant en compte la formation du précipité **101**

Index des notations

C_i : Concentration initiale du composé i

[i] : Concentration en solution de l'espèce i

R : Constante des gaz parfaits, égale à 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\frac{d\%Th}{dt}$ (0) : Taux initial de dissolution en min^{-1}

K_n : constante thermodynamique de l'équilibre n

k_n : constante cinétique de la réaction n

Introduction

Introduction

Etre capable de fournir de l'énergie à l'ensemble de la population mondiale en prenant en compte la démographie en hausse et la nécessité de diminuer les émissions de gaz à effets de serre est l'un des défis majeurs de ce XXI^{ème} siècle. Pour ce faire, de nouvelles sources énergétiques doivent être exploitées, ou bien celles déjà utilisées améliorées.

Dans ce contexte, l'industrie nucléaire cherche des alternatives aux réacteurs avec combustible uranium (ou uranium-plutonium, couramment appelés MOX) actuellement en exploitation. L'un des axes de recherche actuel concerne un autre radioélément naturel, le thorium, pour pallier la diminution des ressources en uranium. Le thorium se trouve dans l'écorce terrestre en quantité environ 3 fois supérieure à celle de l'uranium. Il est généralement co-extrait avec les terres rares, éléments fréquemment utilisés dans l'électronique. Des quantités importantes de thorium ont donc déjà été extraites et sont en attente d'utilisation.

Dans les premiers temps de la recherche nucléaire, la filière thorium avait été envisagée pour la production d'énergie au même titre que l'uranium. Cependant, le thorium naturel contient seulement l'isotope ^{232}Th, qui est un noyau fertile, c'est-à-dire qu'il a besoin de deux neutrons pour fissionner : l'absorption du premier neutron le transforme en ^{233}Th qui se désintègre en ^{233}Pa, qui à son tour se désintègre en ^{233}U (Figure 1). Le ^{233}U étant fissile, il fissionne dès l'absorption d'un neutron. L'uranium naturel, quant à lui, est constitué majoritairement d'^{238}U, noyau fertile qui devient ^{239}Pu après absorption d'un neutron et désintégration radioactive, mais aussi d'une faible proportion de matériau fissile, ^{235}U (entre 0,5% et 1% de l'uranium naturel selon les mines). Contrairement à l'uranium, qui peut être directement enrichi en ^{235}U pour une utilisation en réacteur, le thorium a besoin d'un apport de matière fissile extérieur pour amorcer la réaction nucléaire en chaîne qui permet de démarrer le réacteur. Les isotopes envisagés sont ^{235}U, ^{233}U ou ^{239}Pu pour une production électrique classique [1]; des études portent aussi sur l'utilisation d'une matrice thoriée pour brûler les actinides mineurs, isotopes de forte radioactivité à temps de demi-vie longue, et donc problématiques dans les colis de déchets radioactifs. Le procédé de fabrication du combustible thorié étant plus long et plus coûteux que celui de l'uranium, la filière uranium-plutonium lui a finalement été préférée, malgré un meilleur comportement en cœur du combustible thorié. En effet, l'oxyde de thorium possède une conductivité thermique supérieure à celle de l'oxyde d'uranium, ce qui améliore le rendement thermique, ainsi que le point de fusion le plus élevé

des oxydes, vers 3300°C, ce qui accroît la sûreté en situation accidentelle en évitant la fusion du cœur [2, 3]. Au niveau neutronique, la section efficace de capture de ^{232}Th des neutrons thermalisés est trois fois plus grande que celle de ^{238}U, ce qui signifie que la probabilité d'obtenir un matériau fissile est plus importante [1]. Cet avantage est cependant limité par la section efficace de capture du ^{233}Pa qui est élevée, diminuant la quantité de ^{233}U obtenu (Figure 0-2). ^{233}U est par ailleurs le meilleur élément fissile [3] car sa section efficace de capture est quasi-nulle ; une absorption de neutron mène donc quasi-systématiquement à une fission.

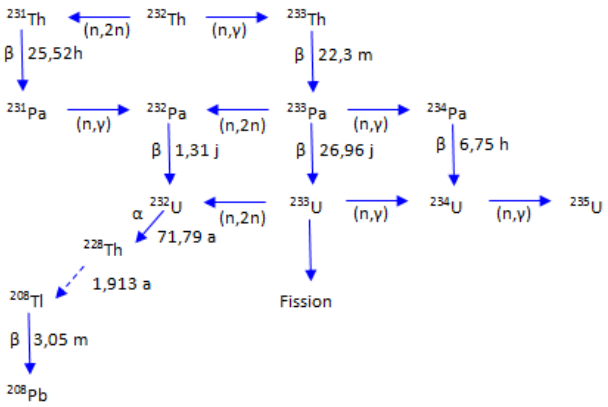


Figure 0-1 : Réactions nucléaires en chaîne du cycle thorium-uranium

Des essais sur des réacteurs expérimentaux au ^{232}Th ont été effectués dans plusieurs pays (dont les Etats-Unis et la Russie durant la Guerre Froide) avant l'abandon du projet, apportant les premiers retours d'expérience sur le comportement en cœur et le retraitement. Plus récemment, certains pays[1] se sont intéressés à nouveau au thorium et ont relancé leur programme de recherche [4]. Parmi eux, l'Inde est le pays le plus avancé dans son projet nucléaire, principalement dû à son intérêt économique pour le développement d'une telle technologie. En effet, ses sols sont riches en thorium, ce qui lui permettrait d'éviter l'importation d'uranium pour ses centrales, et d'exporter le thorium. L'Inde a déjà effectué des essais sur réacteurs expérimentaux et dimensionné une usine pilote de retraitement [5 8].

D'autres inconvénients liés à cette filière, au niveau de la radioprotection et du procédé de retraitement, sont aussi à l'origine de son abandon. En effet, des réactions parasites produisent ^{232}U. Or, cet isotope pose des problèmes de radioprotection, même en faible quantité, car parmi ses descendants (Figure 0-2) se trouvent plusieurs émetteurs γ de haute énergie, dont le ^{208}Tl

[1] Principalement l'Inde, la Chine, la Norvège, l'Angleterre, la France et les Etats-Unis

qui a une énergie de 2,6 MeV. La présence de ces émetteurs γ nécessite donc des protections renforcées pour les étapes de transport et de retraitement. De même que pour le cycle uranium actuellement utilisé, le procédé de retraitement servirait à récupérer les actinides présents dans le combustible usé. Cette étape est d'autant plus importante pour le combustible thorié que le ^{233}U produit peut ensuite être utilisé lors de l'étape de fabrication de nouveaux combustibles en tant qu'apport de matière fissile pour l'amorce de la réaction en chaîne. Cependant, les méthodes employées actuellement pour recycler les combustibles du cycle uranium requièrent des adaptations pour les combustibles du cycle thorium car ils sont plus difficiles à retraiter.

Le premier procédé industriel de retraitement du combustible ThO_2, appelé THOREX, a été breveté par A.T. Gresky en 1955 et présenté lors d'une conférence internationale à Genève [9]. Il s'agit d'un procédé hydrométallurgique proche du procédé PUREX, actuellement utilisé dans certains pays, dont la France, pour le retraitement des combustibles UO_2. Il consiste en 3 étapes principales [1, 4, 10, 11], et pour chacune d'entre elles des problèmes ont été rencontrés. En premier lieu, il faut dissoudre le combustible en milieu aqueux. Or, l'oxyde de thorium est très peu soluble, surtout lorsque, comme dans le cas des pastilles nucléaires, il est fritté à haute température pour obtenir une densité supérieure à 95%. Ensuite, l'extraction liquide-liquide dans le système TBP-dodécane-HNO_3 permet de séparer les actinides des produits de fission. Toutefois, le TBP a plus d'affinité pour l'uranium que pour le thorium, et le rendement d'extraction du thorium est généralement assez faible [12]. La dernière étape consiste à séparer les actinides entre eux par désextraction/précipitation sélectives.

Ces étapes du procédé de retraitement vont maintenant être décrites plus en détails.

- Dissolution

Dans le procédé PUREX, les pastilles d'UO_2 se dissolvent rapidement dans l'acide nitrique concentré grâce à la capacité oxydante des nitrates en milieu acide. L'oxydation U(IV) → U(VI) permet la solubilisation de l'uranium, créant des lacunes dans le réseau cristallin, ce qui facilite aussi l'attaque acide [13]. Au contraire, le thorium n'a qu'un seul degré d'oxydation stable, Th(IV). C'est pourquoi l'acide nitrique seul, même concentré, ne peut pas dissoudre ThO_2. Lors de la dissolution de solides peu solubles, il est possible d'utiliser un ou plusieurs complexants de l'espèce à solubiliser afin de faciliter la réaction. Le procédé THOREX utilise donc un mélange acide nitrique-acide fluorhydrique pour atteindre une dissolution totale [9]. Ce milieu étant très corrosif, du nitrate d'aluminium est ajouté en proportion environ équivalente à l'acide fluorhydrique. Les fluorures libres complexent alors les ions aluminium, limitant leur action

corrosive sur les matériaux de structure du contenant. Les concentrations finalement retenues pour le mélange dans la variante du procédé THOREX actuellement envisagé sont présentées dans le Tableau 1 [1, 4, 10, 11].

HNO_3	HF (ou NaF)	$Al(NO_3)_4$
13-15M	0,03-0,1M	0,03-0,1M

Tableau 1 : Concentrations des espèces constitutives du milieu de dissolution du procédé THOREX, couramment appelé milieu THOREX

A ce stade du procédé, certains problèmes apparaissent [1, 4, 11]. Tout d'abord, le mélange reste corrosif, même si l'effet est atténué par le nitrate d'aluminium. Les matériaux contenants sont attaqués par le milieu, ce qui augmente les risques de contamination par fuite et demande donc plus de surveillance et de maintenance. L'ajout de nitrate d'aluminium augmente le volume des déchets lors de la vitrification et peut créer des réactions parasites qui fragilisent la structure de la matrice vitrifiée. Sa présence diminue aussi le taux de dissolution en créant une compétition entre la complexation du thorium et la complexation de l'aluminium par les fluorures. Ensuite, bien que ce mélange soit agressif, la cinétique de dissolution de l'oxyde de thorium est étonnamment lente : la dissolution totale de 43 kg d'oxyde de thorium après irradiation dans 160 L du mélange HNO_3-HF est obtenue après 10 h à 36 h dans des conditions expérimentales optimales, c'est-à-dire sous agitation, dans l'acide bouillant et aux concentrations données dans le Tableau 1 [1]. Lors de certaines expériences, un précipité blanc est apparu à la surface des oxydes, considéré comme étant du ThF_4 par plusieurs auteurs [14, 15]. Ce composé s'avère être encore moins soluble que ThO_2. Sa formation est donc très probablement à l'origine de la présence d'indissous observés lors de dissolutions de combustibles irradiés à Oak Ridge [16]. Enfin, la présence des ions fluorure dans le mélange peut aussi poser des problèmes lors de l'étape d'extraction. En effet, le thorium dissous forme des complexes solubles avec les fluorures (ThF^{3+}, ThF_2^{2+}, ThF_3^{+}). Les complexes fluoro-thoriés étant extrêmement stables, il y a compétition entre la complexation du thorium par les fluorures en phase aqueuse et par la molécule extractante en phase organique, ce qui peut mener à la diminution du rendement global d'extraction [1]. Une solution pour remédier à ce problème est d'ajouter une étape d'évaporation entre la dissolution et l'extraction pour éliminer les ions fluorure libres.

L'amélioration de l'étape de dissolution du procédé paraît donc un axe de recherche intéressant, dans le but de trouver une méthode qui augmente la vitesse de dissolution et réduit la corrosion, par exemple en supprimant ou en diminuant la concentration de fluorure.

- Extraction et séparation

Le principe de l'extraction liquide-liquide est de mettre en contact une phase aqueuse et une phase organique pour transférer les éléments d'intérêt d'une phase à l'autre. Dans le cas présent, la phase aqueuse contient les combustibles dissous. Elle est mise en contact avec une phase organique, généralement du dodécane, qui contient un extractant qui va servir de lien entre les deux phases. L'extractant actuellement utilisé dans le procédé PUREX pour extraire l'uranium et le plutonium est le tri-butylphosphate (TBP) à 30%. Il permet le transfert de cations métalliques de la phase aqueuse à la phase organique en solvatant des nitrates d'actinides. Par exemple, pour le thorium on a [17] :

$$Th_{aq}^{4+} + 4\ NO_3^- + nTBP_{org} \leftrightarrow (Th(NO_3)_4,nTBP)_{org} \text{ avec } n = 2 \text{ ou } 3$$

L'ajout de nitrates permet donc d'améliorer le rendement d'extraction ; ils servent alors d'agents relarguants. Dans le procédé PUREX, un rendement global d'extraction de 99% en uranium et plutonium est atteint en réalisant l'extraction avec plusieurs étages, chacun permettant d'enrichir la phase organique en actinides.

Le TBP est aussi l'extractant choisi dans le procédé THOREX [10, 17, 18] ; certaines des variantes proposent une concentration de 5% [6, 19, 10] au lieu de 30% comme dans le procédé PUREX. Cependant, le rendement d'extraction du thorium par le TBP est plus faible que pour l'uranium (Figure 0-2). Pour conserver un rendement global d'extraction en actinides de 99%, il faut donc réaliser des étages d'extraction supplémentaires. Le plus faible rendement d'extraction du thorium implique aussi la nécessité d'avoir une concentration plus élevée en nitrates que pour le procédé PUREX [12]. La première variante du procédé THOREX utilisait un ajout de nitrate d'aluminium comme agent relarguant dans de l'acide nitrique modérément dilué, requérant une étape de désacidification entre la dissolution et l'extraction. La variante « acid thorex » actuellement envisagée utilise directement l'acide nitrique concentré, milieu dans lequel se trouve déjà le combustible dissous. L'ajout du nitrate d'aluminium, sel problématique lors de l'étape de vitrification à la fin du retraitement, devient donc superflu – ainsi que la nécessité d'une étape de désacidification après la dissolution. Parallèlement, l'augmentation de la concentration en agent relarguant diminue le facteur de purification par co-extraction de certains produits de fission (par exemple Zr et Nb) [1, 10].

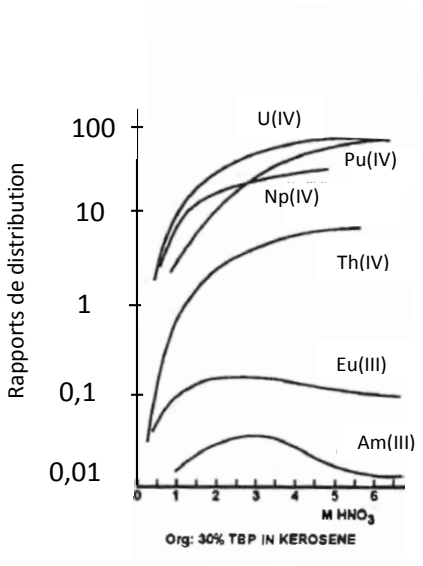


Figure 0-2 : Comparaison du rapport de distribution entre la phase organique et la phase aqueuse pour l'extraction de plusieurs actinides et lanthanides par 30% TBP dans du kérosène, Choppin *et al.* [20]

En outre, des problèmes de 3ème phase peuvent apparaître [18, 21]. Lors d'une extraction liquide-liquide, il est effectivement possible que la phase organique se sépare en deux, la première phase contenant principalement le solvant et la seconde principalement l'extractant. Cette 3ème phase pose généralement problème car elle diminue l'interface de contact entre les phases principales, et conserve en son sein la majorité des éléments d'intérêt. Dans le cas du TBP - dodécane, plusieurs configurations peuvent conduire à la formation d'une 3ème phase. Si la concentration en thorium dans la phase organique dépasse 35 g/L, il se forme des micelles d'un complexe polynucléaire TBP-Th qui vont s'agréger jusqu'à l'apparition d'une 3ème phase [21]. Le TBP peut aussi être dégradé par radiolyse, phénomène amplifié lorsque la concentration en acide est élevée [10]. Si le produit de dégradation est en quantité suffisante, il peut se séparer de la phase organique principale. Pour résoudre ce problème, d'autres extractants, tels le TOPO [22], la TTA [23], la TOA et l'Aliquat 336 [24] ont aussi fait l'objet de recherches mais n'ont encore jamais été utilisés industriellement. De plus, certains oxydes d'amines et des amides ont été étudiés car ils sont plus écologiques que les hydrocarbures ; leur capacité d'extraction est cependant bien plus faible que les extractants cités ci-dessus [25, 26]. Des recherches plus récentes utilisent des procédés de séparation différents en milieu non-aqueux, tels que la pyrochimie [27, 28] ou le dioxyde de carbone supercritique [29].

L'étape de séparation des éléments d'intérêt se fait par désextraction/précipitation successives en modifiant certains paramètres comme le pH ou l'état d'oxydation de certains éléments. Généralement, lorsqu'il est présent, le plutonium est le premier élément séparé, puis

l'uranium pour ne laisser que le thorium, qui n'a qu'un seul état de valence en solution aqueuse et ne peut donc pas être facilement extrait de la solution aqueuse [30, 31].

Pour que les étapes d'extraction et de séparation soient optimales, il est essentiel que le combustible soit entièrement dissous. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons donc à déterminer les conditions pour lesquelles une dissolution totale est systématiquement atteinte. Il est ensuite possible d'optimiser ces conditions de manière à minimiser le temps de dissolution et à limiter la corrosion des matériaux structuraux. La méthodologie utilisée consiste à synthétiser du dioxyde de thorium, à le caractériser, puis à le dissoudre en faisant varier certains paramètres influant sur la dissolution. L'avancée de la dissolution est ensuite caractérisée en mesurant la concentration en thorium solubilisé au cours du temps.

De nombreux paramètres peuvent influer sur la dissolution. Dans une première partie, nous allons définir les conditions expérimentales dans lesquelles la dissolution totale peut être atteinte rapidement. Trois des principaux paramètres de dissolution vont être étudiés : l'état morphologique du solide, la méthode utilisée et le milieu de dissolution. En effet, certaines caractéristiques du solide, telles que sa composition, sa surface spécifique, la taille de ses cristallites et sa densité, impactent la vitesse de dissolution. Certaines méthodes de dissolution comme le chauffage, l'agitation, la mise sous pression et les ultrasons de puissance peuvent aussi modifier la vitesse de dissolution. Enfin, les paramètres chimiques du milieu de dissolution tels que la nature et la concentration des constituants sont essentiels à l'obtention d'une dissolution totale. L'observation de l'effet de chacun de ces paramètres sur la vitesse de dissolution permet ensuite de définir un protocole expérimental afin d'étudier la cinétique initiale de dissolution de l'oxyde de thorium dans le milieu THOREX, présentée dans une seconde partie. Après avoir cherché les ordres partiels de réaction associés à chacun des paramètres présentés dans la première partie, les différents mécanismes proposés par la littérature seront présentés. Nous pourrons alors établir un mécanisme réactionnel, et la cinétique qui en découle, cohérents avec nos résultats. Cette étude nous permettra aussi de définir l'optimum de dissolution en fonction des différents paramètres étudiés.

Références bibliographiques

[1] M. Lung, "A present review of the thorium nuclear fuel cycles," Nuclear Science and Technology, EUR 17771 EN, 1997.

[2] J. Belle and R. M. Berman, "Thorium dioxide -- Properties and nuclear applications," US department of Energy, DOE/NE-0060, 1981.

[3] M. Lung and O. Gremm, "Perspectives of the thorium fuel cycle," *Nucl. Eng. and Des.,* vol. 180, pp. 133-146, 1998.

[4] IAEA, «Thorium fuel cycle-potential benefits and challenge,» 2005.

[5] K. Anantharaman, V. Shivakumar and D. Saha, "Utilisation of Thorium in reactors," *J. Nucl. Mater.,* vol. 383, pp. 119-121, 2008.

[6] P. Dhami et al., "Reprocessing of Thoria-based fuels-Reprocessing chemistry," BARC HIGHLIGHTS Nuclear fuel cycle, http://www.barc.gov.in/publications/eb/golden/nfc/toc/Chapter%209/9.4.pdf, 2003.

[7] P. Dey and N. Bansal, "Spent fuel reprocessing: a vital link in India nuclear power program," *Nucl. Eng. and Des.,* vol. 236, pp. 723-729, 2006.

[8] P. Rodriguez and C. V. Sundaram, "Nuclear and materials aspects of the thorium fuel cycle," *J. Nucl. Mater.,* vol. 100, pp. 227-249, 1981.

[9] A. Gresky, "Solvent extraction separation of U233 and Thorium from fission products by mean of TBP," *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy,* vol. 9, pp. 505-510, August 8-20,1955.

[10] H. Gruppelaar and J. Schapira, "Thorium as a waste management option," Nuclear science and technology, EUR 19142 EN, 2000.

[11] R. Blanco, L. M. Ferris and D. E. Ferguson, "Aqueous processing of Thorium fuels, part II," Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-420, 1962.

[12] R. Blanco, C. A. Blake, W. J. Davis and R. H. J. Rainey, "Survey of recent developments in solvent extraction with TBP," Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-527, 1963.

[13] M. Shabbir and R. G. Robins, "Kinetics of dissolution of UO_2 in nitric acid," *J. Appl. Chem.,* vol. 18, pp. 129-134, 1968.

[14] M. Farrel and S. Isaacs, "Dissolution of Urania - Thoria fuel particles in nitric acid solutions," Australian Atomic Energy Commission Research Establishment Lucas Heights, Sydney, 1965.

[15] M. Akabori et T. Shiratori, «Dissolution of ThO_2-based oxides in nitric acid solutions at elevated temperatures,» *J. of Nucl. Sci. and Techno.,* vol. 31, pp. 539-545, 1993.

[16] R. L. Moore, C. A. Goodall, J. L. Hepworth and R. A. Watts, "Nitric acid dissolution of thorium: kinetics of fluoride-catalized reaction," *Ind. Eng. Chem.,* vol. 49, pp. 885-887, 1957.

[17] S. Michaud, "Modelling of Thorium extraction by TBP," *Proc. Chem.,* vol. 7, pp. 251-257, 2012.

[18] A. J. Weinberger, J. L. Marley and D. A. Costanzo, "Solvent extraction study of the thorium nitrate, nitric acid, and tributyl phosphate-dodecane system: density and acidity relationships," *DOI: 10.2172/710838,* 1980.

[19] P. Dhami, P. Jagasia, S. Panja, P. W. Naik, P. V. Achuthan, S. C. Tripathi, S. K. Munshi and P. K. Dey, "Validation of the flow-sheet proposed for reprocessing of AHWR spent fuel: counter-current studies using TBP," *Desalination and water treatment*, vol. 18, pp.193-198, 2012

[20] G. Choppin, J. Liljenzin and J. Rydberg, Radiochemistry and nuclear chemistry, Butterworth-Heinemann, 2002, third edition.

[21] N. Kumari and P. Pathak, "Dynamic light scattering studies on the aggregation behavior of TBP and straight chain dialkyl amides during thorium extraction," *J. Ind. Eng. Chem.,* 2013.

[22] K. Watanabe, "Extraction of Thorium and Uranium from chloride solutions by TBP and TOPO," *J. Nucl. Sci. Tech.,* vol. 5, pp. 155-162, 1964.

[23] S. Patil, V. V. Ramakrishna, M. S. Sajun and R. Thiagarajan, "Studies on synergestic extraction of Thorium by mixtures of HTTA and TBP," *J. Radioanal. Chem.,* vol. 54 , pp. 159-169, 1979.

[24] M. Nasab, "Solvent extraction separation of uranium(VI) and thorium(IV) with neutral organophosphorous and amine ligands," *Fuel,* vol. 116, pp. 595-600, 2014.

[25] M. Ejaz and D. Carswell, "Amine oxides as solvents for U, Th and some fission products," *J. Inorg. Nucl. Chem.,* vol. 37, pp. 233-237, 1975.

[26] C. Musikas, "Solvent extraction for the chemical separations of the 5f elements," *Inorg. Chim. Acta.,* vol. 140, pp. 197-206, 1987.

[27] N. Sato and A. Kirishima, "Separation of Thorium and Uranium by sulfide method," *Energy Procedia,* vol. 7, pp. 444-448, 2011.

[28] N. Sato and A. Kirishima, "Sulfurization behavior of Thorium dioxide with carbon disulfide," *J. Nucl. Mater.,* vol. 414, pp. 324-327, 2011.

[29] T. I. Trofimov, M. D. Samsonov, S. C. Lee, B. F. Myasoedov and C. M. Wai, "Dissolution of Uranium oxides in supercritical carbon dioxide containing TBP and thenoyltrifluoroacetone," *Mendeleev. Commun.,* vol. 11, pp. 129-130, 2001.

[30] P. Govindan, A. Palamalai, K. S. Vijayan, M. Raja, S. Parthasarathy, S. V. Mohan and R. V. Subba Rao, "Purification of ^{233}U from thorium and iron in the reprocessing of irradiated thorium oxide rods," *J. Radioanal. Nucl. Chem.,* vol. 246, pp. 441-444, 2000.

[31] P. Govindan, A. Palamalai, K. S. Vijayan, K. Dhamodharan, S. Subbuthai, S. V. Mohan and R. V. Subba Rao, "Development of a method for recovery of ^{233}U from thorium oxalate cake in reconversion step of reprocessing of irradiated thorium rods," *J. Radioanal. Nucl. Chem.,* vol. 256, pp. 571-574, 2003.

Partie I :

Paramètres de dissolution de l'oxyde de thorium

I- Paramètres de dissolution de l'oxyde de thorium

Le but de ce travail est de définir un protocole permettant d'obtenir systématiquement une dissolution totale de ThO_2 tout en limitant la quantité de réactifs utilisés, le temps de dissolution et la corrosion. Dans cette première partie, nous cherchons donc les conditions expérimentales pour lesquelles la dissolution totale du combustible est rapidement atteinte. Les différents paramètres de dissolution ont été identifiés à l'aide d'une étude bibliographique. Il a été montré que les paramètres de dissolution les plus influents sont les caractéristiques du solide, la méthode de dissolution utilisée et le milieu de dissolution. Nous avons donc regardé l'effet de chacun de ces paramètres sur la dissolution.

I- 1. Le solide

L'oxyde de thorium est un composé cristallin cubique face centrée, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et de type fluorine. Les mesures du paramètre de maille donnent des valeurs comprises entre 5,5925 Å à 5,5997 Å [1]. Les cations sont situés aux sommets et au centre des faces et les anions dans les sites tétraédriques ainsi formés (Figure I-1). Chaque thorium du cristal est donc octa-coordonné et les oxygènes tétra-coordonnés.

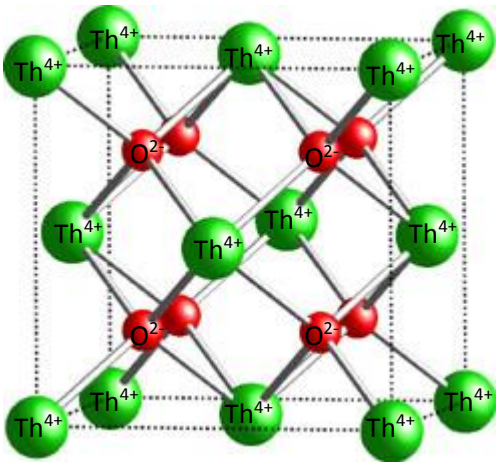


Figure I-1 : Structure cristalline de l'oxyde de thorium

L'oxyde de thorium est l'un des oxydes les moins solubles, avec un produit de solubilité compris entre 10^{-57} et 10^{-45} suivant les auteurs [3]. En effet, de nombreuses études ont été effectuées sur sa solubilité en milieu aqueux mais des divergences importantes apparaissent dans les résultats [1, 2, 3]. Deux études ont montré que l'état morphologique des oxydes étudiés différait selon les auteurs [2, 3]. Vandenborre *et al.* [3] ont aussi observé en milieu acide (pH = 0 à pH = 5,2) la formation d'un composé amorphe $ThO_x(OH)_y(H_2O)_z$ aux joints de grain qui se dissout bien plus rapidement que ThO_2(cr). Or, les joints de grain dépendent du nombre et de la taille des grains. Ces deux caractéristiques modifient donc la solubilité du solide.

D'autres caractéristiques du solide peuvent aussi impacter sa solubilité. Les principaux paramètres sont sa composition (ThO_2 pur ou oxyde mixte), ses caractéristiques de surface (rugosité, porosité ouverte, présence de défauts bidimensionnels, surface spécifique) et son état cristallin (taille des grains, présence de défauts tridimensionnels). Or, l'état de surface et l'état cristallin dépendent de la méthode de synthèse choisie. A la suite d'une étude bibliographique sur l'effet de l'inclusion d'éléments dans la matrice ThO_2, seront donc présentées les différentes voies de synthèse de poudre de ThO_2 proposées par la littérature, suivies des caractérisations des poudres d'oxydes qui ont été synthétisées en laboratoire. Une étude sur la fabrication de pastilles frittées, forme sous laquelle le combustible est utilisé dans l'industrie nucléaire, et l'importance de la densité sur la dissolution seront ensuite montrées.

I- 1. 1. Effet de la substitution du thorium dans ThO_2

Comme précédemment évoqué dans l'introduction, les combustibles thoriés ne peuvent pas être composés d'oxyde de thorium pur. Une faible proportion de matière fissile dans la matrice thorium est en effet nécessaire pour amorcer la réaction nucléaire en chaîne dans les réacteurs. Celle-ci est ensuite entretenue par formation et fission de ^{233}U, ce qui maintient une proportion constante de matériau fissile dans le combustible tout au long du fonctionnement du réacteur. Lors de l'arrêt du cœur, les neutrons retardés continuent de produire ^{233}U. Les combustibles irradiés, à leur sortie de refroidissement en piscine, comportent ainsi environ 5% d'uranium et 4% de produits de fission lorsqu'ils arrivent à l'usine de retraitement. Or, il a été montré dans la littérature que la présence d'éléments inclus dans l'oxyde de thorium accélère sa dissolution [4, 5, 6].

Parmi les éléments présents dans le combustible irradié, l'effet de l'uranium a été le plus étudié parce qu'il est l'élément substitué majoritaire, mais aussi parce que les réseaux cristallins de ThO_2 et d'UO_2 sont suffisamment proches pour que la substitution de l'un par l'autre se fasse sans création de lacunes ou d'interstitiels. Il n'en demeure pas moins que la présence d'uranium substitué dans la matrice d'oxyde de thorium modifie la structure cristalline, puisque les paramètres de maille pour Th-O est de 5,59 Å [7] et pour U-O de 5,46 Å [8]. G. Heisbourg [9] et N. Hingant [6] ont déterminé que le paramètre de maille moyen *a* décroît linéairement avec le taux de substitution du thorium par l'uranium. Tous les deux trouvent une relation quasi identique : $a(Å) = 5{,}598(9) - 0{,}126(4)\ x$ et $a(Å) = 5{,}598(4) - 0{,}123(5)\ x$ avec x la fraction molaire d'uranium.

Lors de la dissolution, la présence de nitrates dans le milieu de dissolution favorise l'oxydation de U(IV) en U(VI) à la surface du solide, ce qui facilite la rupture des liaisons U-O et la solubilisation du cation métallique. Il a de plus été observé que l'uranium présent dans la matrice thoriée se solubilise plus rapidement que le thorium dans le milieu acide nitrique [6, 10]. La solubilisation rapide de l'uranium permet à la fois une plus grande attaque de la surface par le milieu de dissolution et une plus grande mobilité des cations Th^{4+} dans le solide en créant des lacunes, accélérant sa solubilisation. Zimmer et Merz [10] ont étudié le comportement des oxydes mixtes thorium-uranium dans l'acide nitrique seul. Ils observent une dissolution quasi totale dès 40% de substitution. Ainsi, pour des taux de substitution inférieurs à 40%, la cinétique de dissolution de l'oxyde mixte est limitée par la cinétique de solubilisation du thorium.

Considérant la nette augmentation du taux de dissolution des solutions solides d'oxydes mixtes uranium-thorium par rapport à l'oxyde de thorium pur, l'effet de l'inclusion d'autres éléments dans la matrice thoriée sur le taux de dissolution a aussi fait l'objet de recherches. J. Pickett *et al*. [5] ont étudié l'inclusion de MgO et CaO dans une matrice $Th_{0,8}U_{0,2}O_2$. Ils observent que MgO forme une phase à part de la solution solide $(Th,U)O_2$; il ne peut donc pas être utilisé pour constituer un combustible nucléaire. Au contraire, l'introduction de 0,5% de CaO dans 79,6% de ThO_2 et 19,9% de UO_2 a permis d'obtenir une solution solide $Th_{0,786}U_{0,192}Ca_{0,022}O_{1,978}$. Cette proportion de CaO, bien que faible, permet d'augmenter la dissolution de 10% à 15% après 6 h de contact entre le solide et la solution. Il a été de plus observé que l'inclusion de CaO permet de diminuer la température nécessaire au frittage des pastilles [11]. De manière plus générale, à l'exclusion du calcium, inclure des cations métalliques mono- ou di-valents dans une matrice thoriée ou mixte thorium-uranium rend l'obtention d'une solution solide homogène difficile à cause de la différence du rayon ionique et des charges. En effet, ils ne peuvent pas se lier au même nombre d'atomes d'oxygène que le

thorium et l'uranium qui sont tétravalents. Leur présence crée donc des défauts dans la structure cristalline qui la rendent rapidement trop instable pour rester cohérente. C'est pourquoi ces cations forment le plus souvent des clusters ou sont plus concentrés en surface. C'est d'ailleurs aussi l'une des raisons pour laquelle le combustible irradié se dissout plus facilement que le combustible non-irradié, car la présence des produits de fission aide à la dissolution. D'autres effets peuvent aussi améliorer la dissolution de combustibles usés par rapport aux combustibles non-irradiés, tels que la radiolyse ou les noyaux de recul issus de la fission, qui perturbent très fortement la structure cristalline.

Dans le cadre de cette thèse, il nous a paru important d'étudier le système le plus simple, c'est-à-dire l'oxyde de thorium pur, pour différencier les effets provenant des cations substitués de ceux des autres paramètres. De plus, d'après la littérature [4, 5, 12], pour un oxyde substitué à 5% en uranium, la cinétique de dissolution suit celle de la solubilisation du thorium. C'est pourquoi nous présenterons ici seulement les méthodes de synthèse de l'oxyde de thorium pur. D'autres méthodes ont toutefois été développées pour la formation d'oxydes mixtes homogènes, dont la plupart ont été compilées dans la thèse de L. Claparède [13].

I- 1. 2. Les différentes voies de synthèse

Le thorium naturel s'extrait de la monazite, minerai de l'écorce terrestre. Après plusieurs étapes de purification, il est possible d'obtenir du nitrate de thorium, forme sous laquelle il est finalement conservé et utilisé.

Il existe plusieurs procédés pour transformer le nitrate de thorium en dioxyde de thorium. La majorité des méthodes de synthèse proposées dans la littérature commencent par la formation de précurseurs par l'ajout d'anions complexants tels que les ions carbonate, hydroxyle, nitrate ou oxalate [6, 9, 13, 14] pour précipiter Th(IV), suivie d'un traitement thermique en deux étapes pour décomposer le précurseur et cristalliser l'oxyde. A part dans le cas où le précurseur souhaité est un hydroxyde, le milieu doit rester acide pour éviter la formation de complexes stables $Th(OH)_n$, qui ne sont plus négligeables dès pH=1,5 et qui pourraient diminuer le rendement de précipitation du précurseur. D'après la littérature [6, 9, 13, 14, 15], les précurseurs oxalates mènent aux oxydes avec les meilleurs taux de cristallinité et à la taille de particules la plus homogène après traitement thermique. De plus, les taux de densité

obtenus lors de la préparation du combustible sous forme de pastilles frittées atteignent 94% à 99% [13, 16], valeurs qui correspondent aux taux recherchés dans l'industrie nucléaire.

Différentes techniques de préparation des précurseurs sont envisageables. La plus simple consiste à le précipiter directement par ajout goutte-à-goutte d'une solution contenant l'anion complexant sur une solution concentrée en nitrates de thorium [6, 9, 13]. Le précipité est ensuite lavé et filtré. Cette méthode, simple à mettre en œuvre, permet aussi de travailler sur de grandes quantités en boîte à gants. Une autre technique, la synthèse hydrothermale, a aussi été étudiée à différentes températures : 130°C-180°C [6] et 450°C [17]. Dans le second cas, cela permet de réaliser directement la décomposition de l'oxalate en oxyde, et de s'affranchir de l'ajout d'un palier thermique supplémentaire. Dans les deux cas, les particules solides obtenues ont une plus grande surface spécifique que lors de la précipitation directe, ce qui permet entre autres d'améliorer la fabrication de pastilles en abaissant la température de frittage après le pastillage. Une autre technique, le procédé sol-gel [18, 19, 20, 21], consiste à injecter une solution de thorium en fines gouttelettes dans une solution organique dans laquelle elle va se gélifier par hydrolyse, tout en gardant sa forme de goutte. Le gel ainsi formé est récupéré, lavé et solidifié par évaporation d'eau en chauffant à faible température. Les précurseurs ainsi obtenus sont microsphériques – voire nanosphériques, et d'excellente homogénéité. Ce procédé montre de plus des avantages du point de vue de l'automatisation des étapes de la fabrication du combustible et de l'absence de formation de poussière radioactive. Plus récemment, une étude a été effectuée sur l'utilisation de rayons ultraviolets pour améliorer la synthèse de précurseurs [22]. Les auteurs obtiennent des nanoparticules d'oxydes de thorium de grande surface spécifique dès 450°C.

Après synthèse, le précurseur, formé par l'une de ces méthodes, subit un traitement thermique à température médiane (300°C à 500°C) qui le décompose en ThO_2 et un traitement thermique à haute température (1000°C à 1800°C) qui le cristallise [6]. Il a été observé qu'une grande réactivité de la surface du précurseur fournit un oxyde de thorium avec une meilleure cristallinité. L'état de cristallisation de l'oxyde de thorium est généralement contrôlé par le choix de la température et de la durée de calcination [6, 13]. En effet, la cristallinité d'un solide s'améliore avec l'augmentation de la température de calcination [6, 13], ce qui signifie aussi que le solide devient moins soluble. Des lots d'oxyde de thorium issus d'oxalates différents, bien que synthétisés avec le même protocole, présentent de légères variations sur la taille des cristallites et la valeur de la surface spécifique. L'historique de la préparation du précurseur peut donc aussi avoir un impact sur l'état de l'oxyde de thorium obtenu, bien que celui-ci reste

faible devant celui de la température de calcination. Il faut donc systématiquement vérifier expérimentalement les caractéristiques des oxydes pour chaque synthèse, même si le protocole utilisé est strictement identique.

Dans le cadre de notre étude, nous avons préféré la synthèse par le précurseur oxalate. Ce choix a pour origine la meilleure cristallinité des oxydes obtenus après traitement thermique, menant donc à un oxyde moins soluble. Or, étudier le système le plus réfractaire est important pour notre problématique car cela permet de supposer les conditions d'une dissolution totale pour tous les solides thoriés. Quant au choix de la technique utilisée, nous avons préféré en choisir une dont le protocole a déjà été mis en œuvre au laboratoire, ce qui en laisse deux : la précipitation directe, qui consiste à ajouter la solution oxalique goutte-à-goutte sur une solution de nitrates de thorium à l'aide d'une pompe péristaltique, et la synthèse hydrothermale. Ces procédés ont été développés et optimisés dans le laboratoire lors de précédents travaux de thèse [6, 9]. Cela permet donc de gagner du temps sur l'établissement du protocole. De plus, la qualité des oxydes obtenus par ces procédés est suffisante pour qu'il ne soit pas nécessaire de changer de méthode. La précipitation sous autoclave permet d'obtenir des oxydes mieux cristallisés pour une même température de calcination. Cependant, la quantité de $Th(C_2O_4)$ qu'il est possible de synthétiser par cette méthode est limitée car elle requiert l'utilisation de bombe étanche de volume fixe. Dans notre laboratoire, ces bombes permettent la formation d'1 g à 2 g d'oxalates.

Or, notre étude est multiparamétrique ; elle se base sur la variation d'un seul paramètre de dissolution à la fois. Afin de pouvoir comparer les résultats de dissolution obtenus sous différentes conditions expérimentales, il est donc nécessaire d'avoir un solide identique dans chaque expérience. Comme évoqué précédemment, les caractéristiques de l'oxyde sont définies par le procédé de synthèse, et peuvent varier d'une synthèse à l'autre. Nous avons donc choisi de synthétiser les oxydes de thorium par lots de 8 g à 10 g d'oxydes de thorium, correspondant à 15 g d'oxalates. Cette quantité permet de réaliser entre 25 et 75 expériences par lot. Les bombes hydrothermales du laboratoire ne permettent de synthétiser qu'environ deux grammes d'oxalates, ce qui exclut la synthèse d'oxydes par ce protocole. Par ailleurs, les quantités de matière radioactive à manipuler étant importantes, les synthèses sont réalisées en boîte à gants, ce qui est facilement adaptable avec le système de précipitation par pompe péristaltique.

Nous avons tout d'abord choisi d'étudier la cinétique de dissolution en travaillant sur de la poudre de ThO_2 car ses caractéristiques sont plus aisément reproductibles que celles des pastilles. De plus, plusieurs auteurs précisent que les pastilles frittées sont extrêmement

insolubles. Or, pour comparer les paramètres de dissolution, il est nécessaire de solubiliser un minimum de thorium. Les paramètres de dissolution choisis après optimisation sur la poudre pourront alors être testés sur des pastilles frittées pour vérifier que les résultats sont transposables.

I- 1. 3. Caractérisation des oxydes

Le protocole de synthèse utilisé dans ce travail et décrit en annexe A a été établi par N. Hingant [6] lors de sa thèse dans le laboratoire. Certaines caractérisations effectuées sur le solide, telles que l'analyse ATD/ATG, qui ont servi à la définition du protocole expérimental, n'ont donc pas été reproduites dans le cadre de cette étude. Comme précédemment évoqué, le solide peut avoir des variations morphologiques en fonction des paramètres de synthèse. Deux caractérisations ont donc été systématiquement effectuées après chaque synthèse : la mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (BET) et la détermination de la taille des cristallites par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre.

I- 1. 3. a. Caractérisation de la surface spécifique par BET

La surface spécifique est l'aire superficielle réelle d'un solide, qui prend en compte les déformations de la surface. Dans notre étude de dissolution, elle permet de quantifier l'interface liquide-solide, lieu où se produit la dissolution. Elle est donc l'un des paramètres de dissolution dont on cherchera à évaluer l'influence dans la partie cinétique. De plus, la plupart des études sur la dissolution des oxydes de thorium [12, 23, 24] fournissent cette grandeur pour caractériser leurs oxydes. Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, il est donc essentiel de connaître la surface spécifique des oxydes synthétisés ici.

Les mesures ont été effectuées par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) [25] basée sur l'adsorption d'azote sur des masses de poudre comprises entre 0,2 g et 8 g. La limite de détection donnée par le fournisseur précise que pour une masse spécifique d'environ 1 m^2/g, il est nécessaire d'introduire entre 3 g et 10 g de poudre (donc une limite de détection à une surface d'environ 3 m^2). Or, ces quantités sont relativement grandes et nous avons parfois été forcés à prendre des mesures en dessous de cette limite. Pour vérifier la validité de ces résultats, nous avons effectué une étude de la limite de détection par l'appareil de la surface spécifique de

l'oxyde de thorium. Des mesures ont été réalisées à plusieurs masses inférieures à cette limite sur un même échantillon de poudre d'oxydes. La Figure I-2 montre que pour une poudre de surface spécifique d'environ 2,5 m²/g, la limite de détection de l'appareil a été déterminée pour une masse de 0,5 g. A une masse inférieure, la surface spécifique est surestimée. On observe aussi des résultats très reproductibles pour des masses comprises entre 0,5 et 4 g.

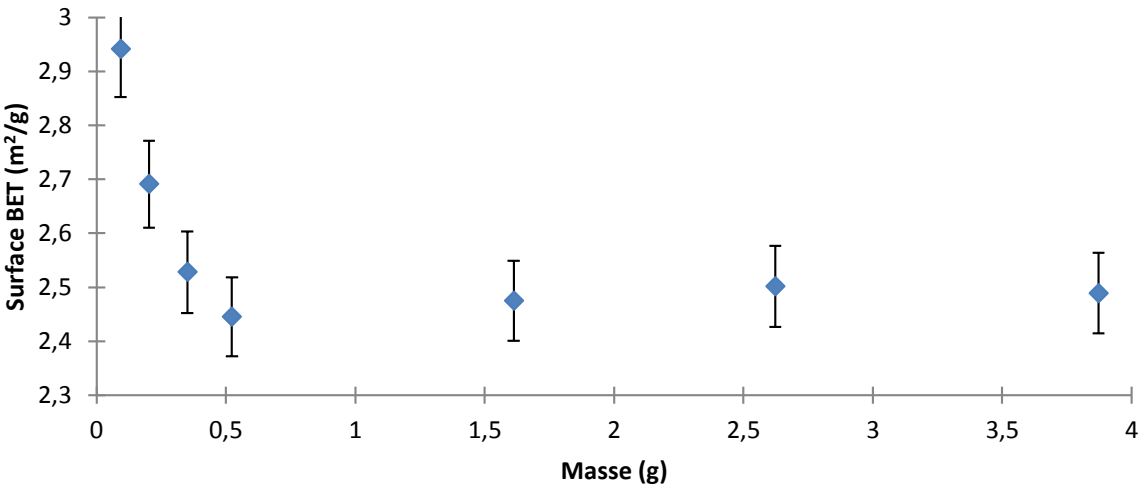


Figure I-2 : Valeurs de la surface spécifique en fonction de la masse de poudre ThO_2 utilisée

D'après le fournisseur, la limite de détection dépend de la surface mesurée, qui prend ici une valeur d'environ 0,5*2,5 = 1,3 m². Nous avons donc utilisé des masses de poudre comprises entre 1,5 g et 8 g pour des surfaces spécifiques attendues entre 6,5 m²/g et 0,8 m²/g. Par la suite, chaque mesure a été réalisée plusieurs fois, puis la valeur moyenne est conservée.

Les valeurs de la surface spécifique d'oxydes calcinés à différentes températures de calcination sont présentées dans le

Tableau I-1. On observe une grande dispersion des valeurs de surface spécifique reportées dans la littérature [3, 6, 15, 23, 24]. Celles-ci dépendent des conditions expérimentales de synthèse utilisées et il est donc difficile d'effectuer une comparaison.

Température (°C)	Surface spécifique (m²/g)
1000	2,6
1100	2,1

1300	1,6
1400	1,3
1500	0,95

Tableau I-1 : Variation de la surface spécifique en m^2/g en fonction de la température de calcination en °C

On observe cependant que, en accord avec la littérature [16, 24], la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la température de calcination.

I- 1.3.b. Détermination de la taille des cristallites par DRX

Une cristallite a la même structure qu'un monocristal, c'est-à-dire qu'elle est formée par la reproduction périodique en trois dimensions de la maille sans interruption. Les cristaux naturels sont généralement constitués par agglomération de cristallites orientées dans des plans différents. Le grain du cristal est constitué d'une ou plusieurs cristallites orientées dans la même direction. Les défauts cristallins se situent généralement à l'intersection de deux grains, appelée joints de grain. Un oxyde avec des cristallites de grande taille a peu de joints de grain ou des joints de grain de petite taille. Ainsi, plus la taille des cristallites est grande, moins le cristal comporte de défauts et plus il est stable. Un oxyde constitué de grandes cristallites est donc beaucoup moins réactif qu'un oxyde constitué de cristallites de petite taille. Afin d'estimer la taille des cristallites, nous avons effectué des mesures par diffraction aux rayons X sur chacune des poudres synthétisées.

La poudre d'oxyde est caractérisée à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS-D8 Advance (rayonnement K_α du cuivre, λ = 1,5418 Å) dont les conditions d'utilisation sont détaillées en annexe B. La Figure I-3 présente un exemple de diagramme d'oxyde de thorium obtenu, montrant la très bonne adéquation entre le diagramme expérimental (en noir) avec celui simulé à partir de la fiche JCPDS 00-042-1462 de la thorianite (en rouge).

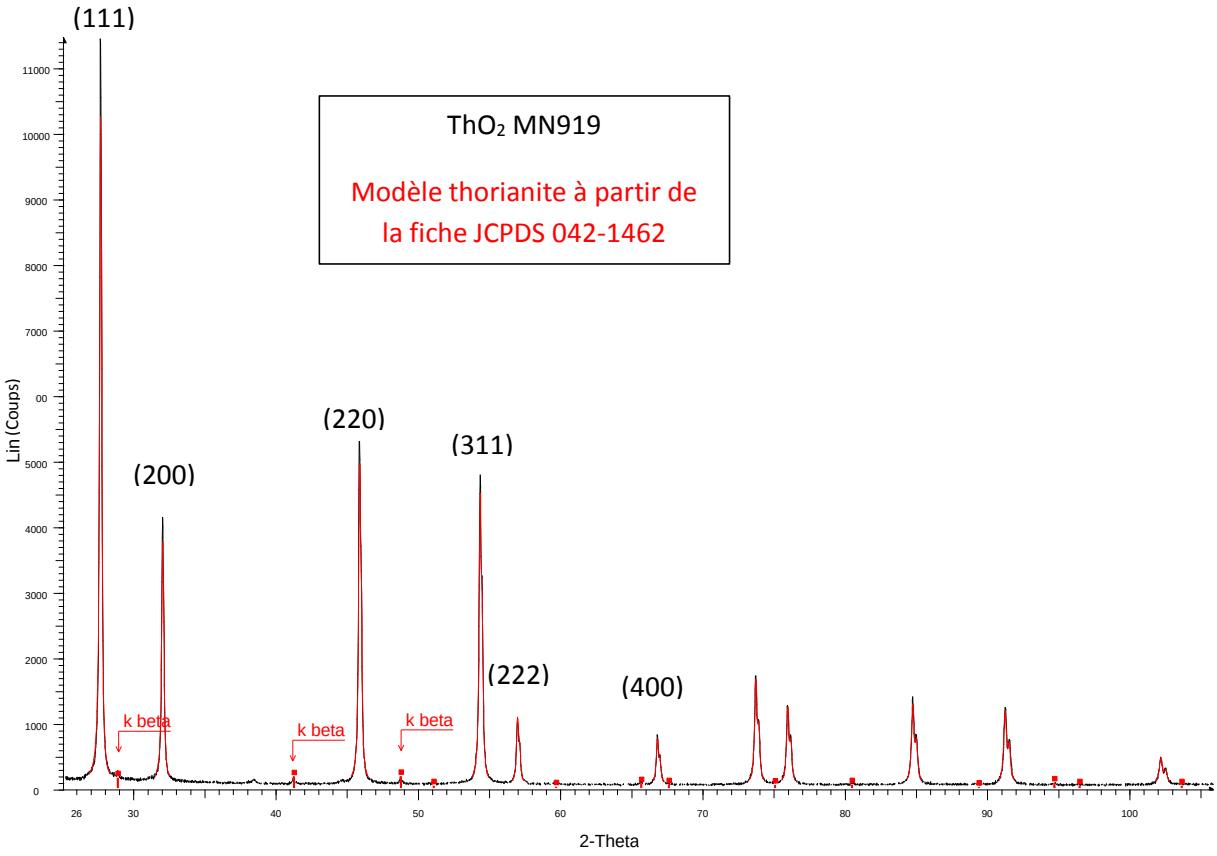


Figure I-3 : Diagramme DRX d'une poudre d'oxyde de thorium (en noir) comparé à la fiche JCPDS 042-1462

La Figure I-4 présente les diagrammes obtenus sur des oxydes calcinés à différentes températures. On observe que les largeurs des raies diminuent avec la température de calcination, caractéristique de la formation de cristallites plus gros et donc d'un oxyde plus réfractaire. Pour les grands angles, l'amincissement des raies s'accompagne de la séparation entre les raies de diffraction des émissions $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ car la résolution est meilleure aux grands angles. L'estimation de la taille des cristallites est effectuée à l'aide du logiciel DIFFRAC^{plus} (Bruker) par la formule de Scherrer $t \approx \frac{\lambda}{\sqrt{H^2 - s^2}\cos\theta}$ dans laquelle t est la taille moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X, 2θ l'angle de diffraction, H la largeur de la raie calculée par le rapport de sa surface et son intensité maximale et s un terme correctif provenant de caractéristiques intrinsèques à l'appareil. Il est aussi possible d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur (FWMH en anglais) plutôt que de la largeur à la base du pic. Dans ce cas, il faut multiplier la longueur d'onde par une constante k (généralement prise égale à 0,89). Les résultats que nous avons obtenus sur des oxydes calcinés à différentes températures sont regroupés dans le Tableau I-2.

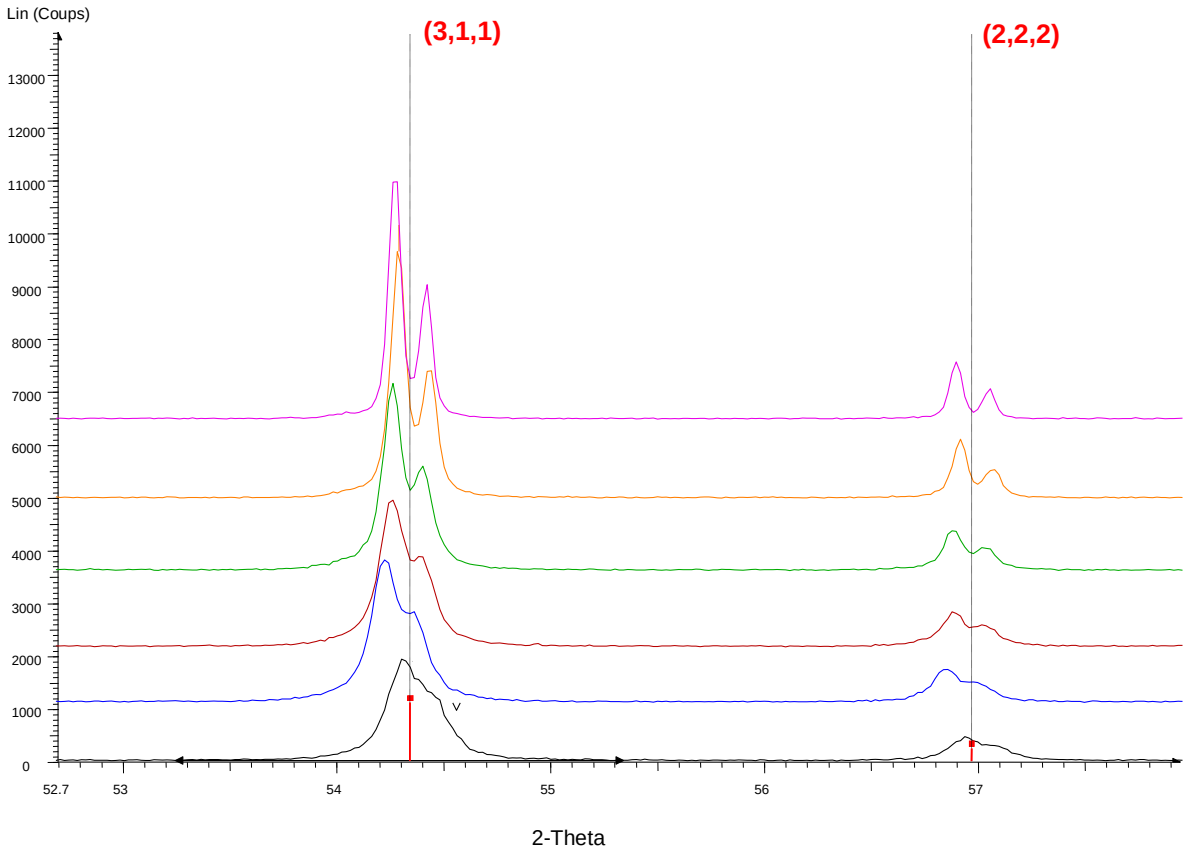


Figure I-4 : Evolution de la largeur de la raie à 54,3° en fonction de la température de calcination des oxydes : 400°C pendant 10h (noir), 1000°C pendant 5h (bleu), 1000°C pendant 10h (rouge), 1200°C pendant 10h (vert), 1400°C pendant 10h (orange) et 1600°C pendant 10h (magenta)

Température de calcination (°C)	1000	1200	1000 → 1200	1200 → 1400	1200→1400→1600
Taille cristallite (nm)	**74**	**105**	**105**	**109**	**231**

Tableau I-2 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination ; tous les traitements thermiques sont effectués pendant 10 h ; les trois derniers lots ont subi des traitements successifs.

La formule de Scherrer est une approximation, elle ne peut donc être utilisée que dans une gamme limitée de tailles de cristallites, de quelques nm à quelques centaines de nm.

Les tailles de cristallites obtenues sont comparables à celles de la poudre synthétisée par N. Hingant et G. Heisbourg avec le même protocole expérimental [6, 9] mais sont nettement plus faibles que les tailles de cristallites d'une pastille frittée (quelques µm). La taille des cristallites augmente avec la température de calcination. On observe que cette augmentation semble beaucoup plus importante après 1400°C, effet explicable par le début du phénomène de frittage, qui sera développé dans le paragraphe suivant. On observe aussi que l'oxyde synthétisé par

calcination à 1200°C pendant 10 h et l'oxyde préparé par calcination à 1000°C pendant 10 h puis à 1200°C pendant 10 h ont la même taille de cristallites. La présence de paliers thermiques intermédiaires semble donc ne pas avoir d'incidence sur la taille des cristallites, seule la température maximale utilisée impacte la taille des cristallites.

Ainsi, la température de calcination influe à la fois sur la taille des cristallites et sur la surface spécifique. Cependant, le phénomène de frittage n'apparaît pas ou très peu sur de la poudre. C'est pourquoi les valeurs des mesures effectuées sur la poudre d'oxyde sont plus faibles pour la taille des cristallites et plus grandes pour la surface spécifique que sur des pastilles frittées. Nous avons donc décidé de synthétiser quelques pastilles de ThO_2 pour comparer les résultats de dissolution de poudres et de pastilles d'oxydes.

I- 1. 4. Pastillage et frittage

Les combustibles nucléaires sont fabriqués sous forme de pastilles très denses d'oxydes (~ 95%). Cela apporte de nombreux avantages au niveau de la sûreté dans le cœur du réacteur : une bonne tenue mécanique sous pression, moins de fuite de matière en cas de rupture de la gaine, et une meilleure conductivité thermique. Il faut cependant laisser une porosité de quelques pourcents pour permettre l'évacuation des produits de fission gazeux.

La fabrication d'une pastille frittée comporte plusieurs étapes [13, 26]. La première est la mise en forme du solide, généralement réalisée par compactage de la poudre d'oxyde de thorium. La seconde est la réduction de la porosité grâce au frittage. Le frittage est un procédé thermique qui transforme un matériau pulvérulent en solide cohérent avec conservation de forme. Une poudre, composée de grains uniques, a une énergie superficielle importante car l'interface solide-gaz est maximisée. Le passage à l'état consolidé diminue cette interface, permettant d'atteindre un état plus stable. La réaction est donc thermodynamiquement favorable. L'énergie superficielle peut être abaissée par deux réactions concurrentes :

- Le mûrissement d'Ostwald : les plus petits grains diffusent vers les plus gros, diminuant le nombre de grains et entraînant un élargissement du rayon moyen des grains.
- La formation de ponts entre les grains : par attraction électrostatique ou par liaisons chimiques, les surfaces de deux grains vont entrer en contact, posant les fondations du pont. Celui-ci croît ensuite par différents mécanismes diffusifs de la matière provenant de la surface des grains ou du centre des joints de grains, permettant sa consolidation et

sa densification. Les grains vont finir par coalescer. Ce phénomène ne peut avoir lieu qu'à haute température.

Pour atteindre des hauts taux de densification, il est nécessaire que les deux réactions se produisent. Cependant, il est cinétiquement défavorable de commencer par faire grossir les grains pour ensuite les souder. En effet, les cinétiques de diffusion diminuent avec l'agrandissement du rayon des grains. Au contraire, une fois tous les ponts formés, les grains grossissent naturellement. Il faut donc favoriser le frittage au détriment du mûrissement d'Ostwald pour atteindre les densités exigées pour un combustible nucléaire.

Clavier *et al*. [27] ont récemment étudié les paramètres influant sur la qualité du frittage de l'oxyde de thorium. La poudre se fritte mieux pour une grande surface spécifique, car elle est alors très réactive. La meilleure densité est donc obtenue lorsque le précurseur est préalablement chauffé à 500°C-600°C, puis broyé, compacté et calciné à haute température. Le phénomène de frittage n'apparaît qu'à partir de 1400°C [27]. En deçà, on observe seulement un grossissement des grains.

Nous avons commencé par synthétiser des oxydes amorphes en effectuant un traitement thermique à 550°C sur des oxalates de thorium pour avoir une poudre de grande surface réactive. Ceux-ci sont ensuite compactés par pression hydraulique de 5 tonnes sous la forme de pastille de 13 mm et de 1,3 g. Les pastilles sont ensuite chauffées à haute température pendant 10 h pour les fritter. La gamme de température utilisée varie de 1000°C à 1600°C. La Figure I-5 montre des clichés MEB au même grossissement pour une pastille synthétisée lors de travaux de thèse précédemment effectués dans le laboratoire, chauffée à 1700°C, et une pastille synthétisée lors de cette étude et chauffée à 1400°C. On observe un taux de frittage et un grossissement des grains très différents. Une estimation de la porosité faite par pycnométrie hélium (descriptions techniques en Annexe B) montre une porosité de presque 30% pour la pastille calcinée à 1400°C, valeur nettement supérieure à celles des combustibles nucléaires (environ 5 %). Aucune porosité ouverte n'a par contre été détectée sur la seconde pastille traitée à 1700°C. Les grains de la pastille calcinée à 1400°C ont une taille moyenne de 1 µm, et sont environ 10 fois moins gros que ceux de l'oxyde calciné à 1700°C. La dissolution s'effectue préférentiellement au niveau des joints de grain et des défauts [13]. Or, une pastille frittée est constituée de grains de taille beaucoup plus importante que celle des poudres. De plus, la diminution de la porosité diminue la surface réactive disponible à la réaction. Ce solide sera donc très peu soluble. La température et le temps de frittage sont donc des paramètres

importants qui vont influer sur la vitesse de dissolution. En pratique, ils sont cependant définis par la physique des réacteurs, et ne sont donc pas modifiables.

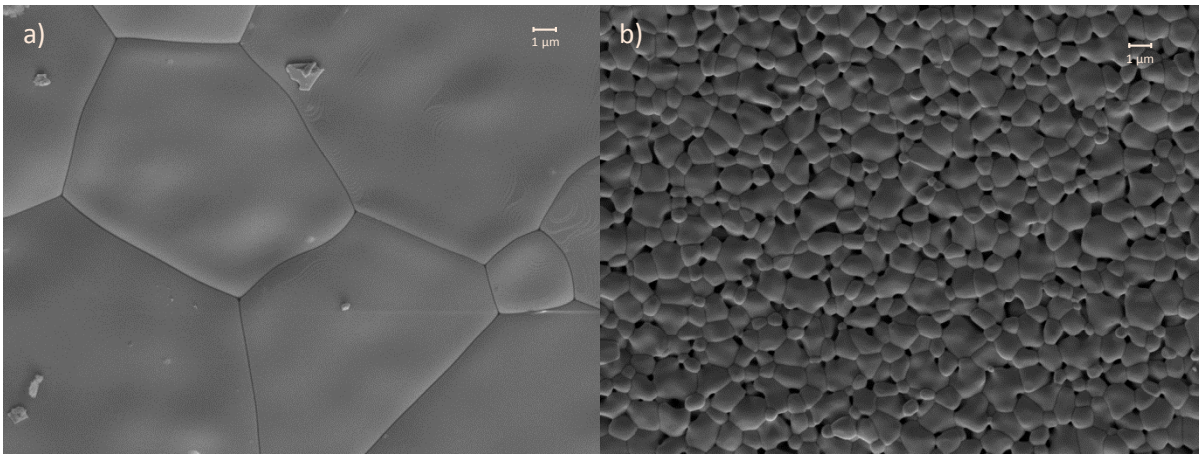


Figure I-5: Images MEB (microscope à double faisceau SEM/FIB du CSNSM à Orsay) de deux pastilles réalisées dans des conditions différentes, même grossissement x4000, tension de 5 kV en électrons secondaires a) Pastille chauffée à 1700°C, frittage important, pas de porosité ouverte b) Pastille chauffée à 1400°C, frittage faible, porosité ouverte importante (27%)

En conclusion, la température de calcination est un paramètre clé de la morphologie de l'oxyde et par conséquent de sa vitesse de dissolution. En effet, trois caractéristiques de l'oxyde de thorium, son taux de cristallinité, sa surface spécifique et la densité relative des pastilles, en dépendent. Il est donc important de les connaître pour étudier la dissolution. Toutefois, les combustibles irradiés subissent des dommages importants en réacteur qui peuvent modifier leurs caractéristiques initiales. Il serait donc intéressant de pouvoir mesurer l'influence de l'irradiation sur ces trois grandeurs pour déterminer les conditions expérimentales réellement adaptées au combustible concerné. Cependant, la caractérisation cristallographique de combustibles usés est compliquée à mettre en place à cause de leur radioactivité très élevée, ce qui pose donc des problèmes de radioprotection et d'usure prématurée des appareils de mesure. Dans notre étude, nous ne pouvons contrôler l'état du solide que par la température de calcination puisqu'aucune expérience sur des combustibles irradiés n'a pu être réalisée.

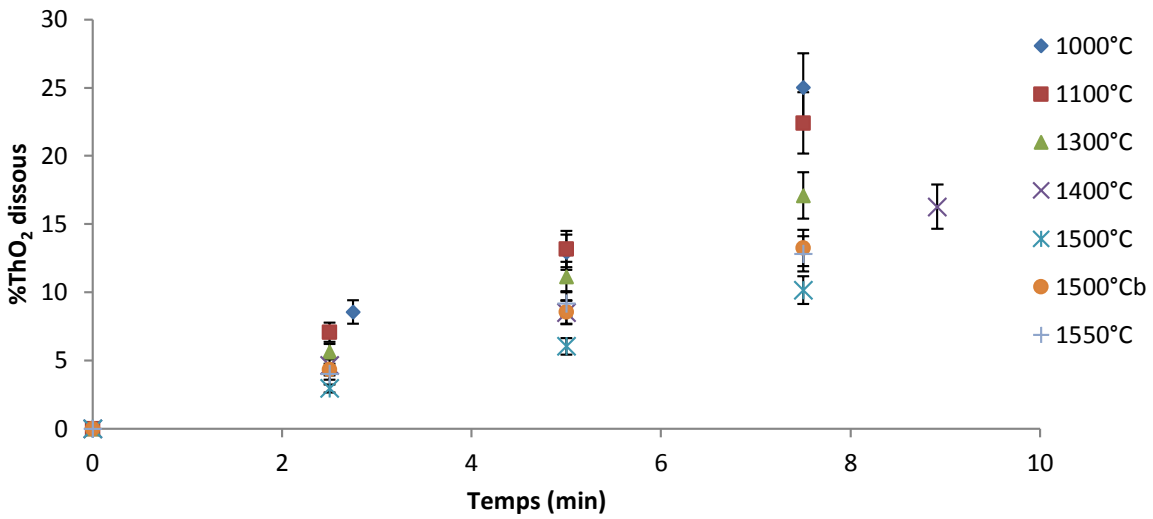


Figure I-6 : Pourcentage de masse de poudre de ThO_2 dissoute en fonction du temps obtenu sur des poudres synthétisées à différentes températures de calcination, 130 mg dans 20 mL, 50°C, 5 M HNO_3, 5 mM HF

Afin d'illustrer la relation entre la température de calcination et le taux de dissolution, la Figure I-6 montre le pourcentage de masse dissoute en fonction du temps pour différentes températures de calcination des poudres d'oxydes. On observe qu'effectivement la dissolution diminue avec l'augmentation de la température de calcination, mais cette variation est notable principalement pour des températures inférieures à 1400°C. En effet, on constate que pour les températures de calcination supérieures à 1400°C, les pourcentages de dissolution sont très proches. Deux oxydes calcinés à la même température, 1500°C, présentent un comportement légèrement différent. Il est donc envisageable que la température de calcination ne soit pas le seul paramètre à influencer la morphologie de l'oxyde. La vitesse de refroidissement peut par exemple avoir un impact : Bernache-Assolant et Bonnet [26] indiquent qu'un refroidissement trop rapide peut générer des contraintes mécaniques importantes et donc augmenter la porosité par des fissures.

Dans la suite de l'étude, seule l'influence de la surface spécifique sur la dissolution a été étudiée. En effet, puisque la température de calcination influe à la fois sur la taille des cristallites et la surface spécifique, ces paramètres sont corrélés. Il est donc logique de n'en étudier qu'un seul, et nous avons choisi la surface spécifique car, comme précisé dans le chapitre dédié, c'est un paramètre souvent donné dans la littérature et auquel nous pourrons nous référer.

La plupart des publications traitant de la dissolution de l'oxyde de thorium précisent qu'un oxyde fritté se dissout beaucoup moins bien que de la poudre d'oxyde, y compris lorsque les pastilles sont broyées finement. Blanco *et al*. [28] affirment qu'une augmentation de la densité

de 60% à 95% diminue le taux de dissolution d'un facteur 18. Claparède [13] observe quant à lui une diminution du taux de dissolution d'environ un ordre de grandeur avec une augmentation de la densité de 10% sur des oxydes mixtes. Curtis et Johnson ont aussi remarqué une diminution de la vitesse de dissolution avec la densité [11]. La densité est donc un paramètre qui influe fortement sur la dissolution. Néanmoins, l'étude paramétrique que nous avons réalisée sur la cinétique de dissolution, requérant une grande quantité de matière, a été réalisée sur des poudres d'oxyde de thorium. Dans le cadre de cette thèse, seules quelques études préliminaires ont pu être faites sur les pastilles frittées, mettant ainsi en évidence une nette diminution de la réactivité du solide par rapport à la poudre. Ces résultats seront présentés dans la seconde partie.

I- 2. Méthode de dissolution

Les essais de validation du procédé THOREX ont été faits sous agitation mécanique et à une température d'environ 120°C (acide nitrique bouillant) [29]. Il est intéressant d'étudier l'influence de l'agitation et de la température sur la dissolution. Récemment, de nouvelles techniques de dissolution ont aussi été proposées, telles que la mise sous pression en autoclave [4, 30] ou l'utilisation des micro-ondes [30, 31] et des ultrasons de puissance [32].

I- 2. 1. Agitation

Shying *et al.* [23] ont étudié la dissolution du dioxyde de thorium par agitation magnétique à deux vitesses différentes, l'une suffisamment lente pour qu'il y ait peu de poudre en suspension et l'autre de manière à ce que toute la poudre soit en suspension. Ils obtiennent alors un taux de dissolution identique malgré la variation de la vitesse d'agitation. De manière similaire, Takeuchi *et al*. [24] ont étudié l'influence de l'agitation sur la dissolution pour des vitesses de rotation allant de 250 rpm à 1000 rpm. A nouveau, aucune différence du taux de dissolution n'est observée.

La présence d'un système d'agitation est cependant important car on observe une diminution d'environ 10 à 15 unités sans agitation (Figure I-7).

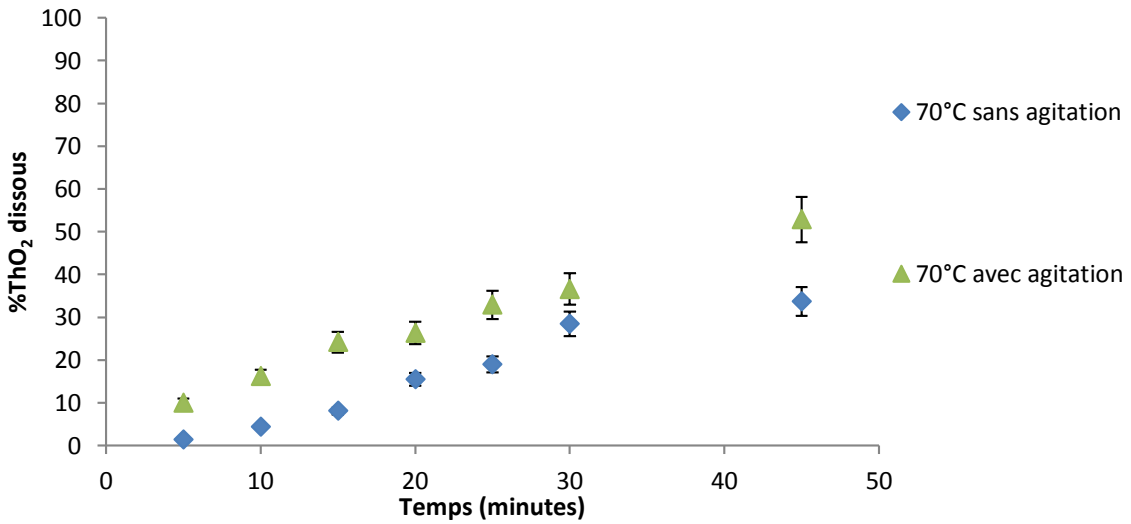


Figure I-7 : Evolution du taux de dissolution avec le temps avec et sans agitation magnétique, 1 M HNO_3, 3 mM HF, surface spécifique de 1,5 m^2/g, 130 mg dans 20 mL (notre étude)

Au cours de cette thèse, deux systèmes différents d'agitation mécanique ont été utilisés : le turbula, agitateur tridimensionnel et l'agitation magnétique couplée à un système de chauffage par circulation d'huile thermostatée dans un réacteur à double paroi (Figure I-8). Le protocole expérimental utilisé pour chacun de ces systèmes est détaillé en annexe.

Figure I-8 : a) Photo du turbula b) Photo du montage utilisé pour l'agitation magnétique

La comparaison des taux de dissolution obtenus à l'aide de ces deux techniques à température ambiante montre une vitesse de dissolution similaire (Figure I-9). Cependant, le turbula ne permettant pas de chauffer pendant la réaction, la méthode par agitation magnétique a été préférée.

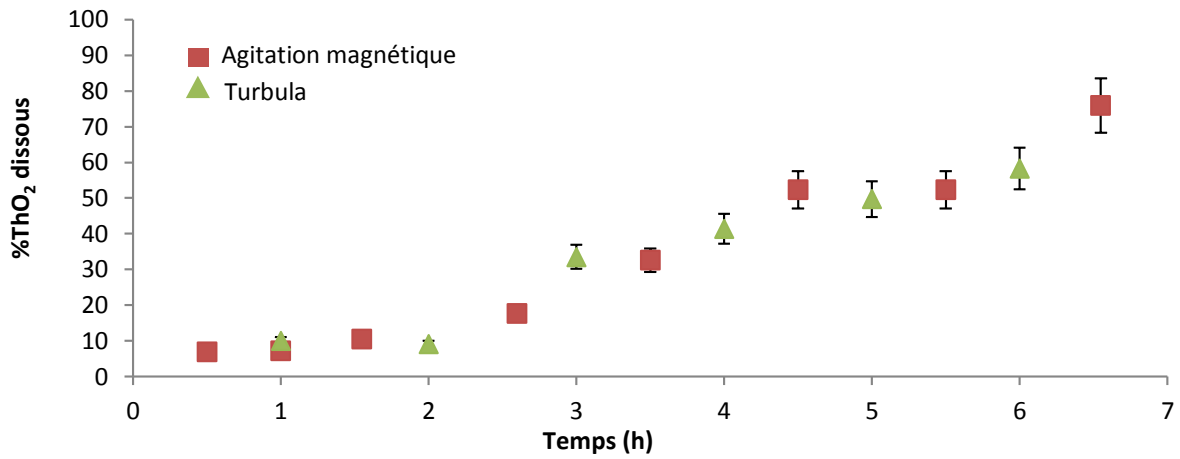


Figure I-9 : Comparaison du pourcentage de dissolution obtenu par turbula et par agitation magnétique ; conditions utilisées pour les deux techniques d'agitation : C_{HNO3} 5 M, C_{HF} 25 mM, température voisine de 20°C non régulée, surface spécifique de 6,77 m²/g, 130 mg dans 20 mL

I- 2. 2. Chauffage

La dissolution de ThO_2 se fait généralement dans l'acide nitrique bouillant car l'augmentation de la température favorise la réaction, effet observé par plusieurs auteurs [4, 12, 23, 24]. Cependant, cette élévation de la température peut entraîner des problèmes liés à l'évaporation des acides, provoquant des réactions de corrosion et un besoin de renouvellement continu du milieu de dissolution.

Au cours de la thèse, l'étude en température s'est effectuée en système ouvert pour une gamme de températures comprise entre 30°C et 80°C. En effet, une température trop importante risquait de modifier le volume étudié, relativement faible (20 mL), par évaporation. Les expériences effectuées à différentes températures dans un milieu de dissolution identique montrent une forte augmentation de la vitesse de dissolution avec l'augmentation de la température (exemple présenté en Figure I-10 pour une concentration de 10 M en HNO_3 et de 5 mM en HF), ce qui est en accord avec la littérature.

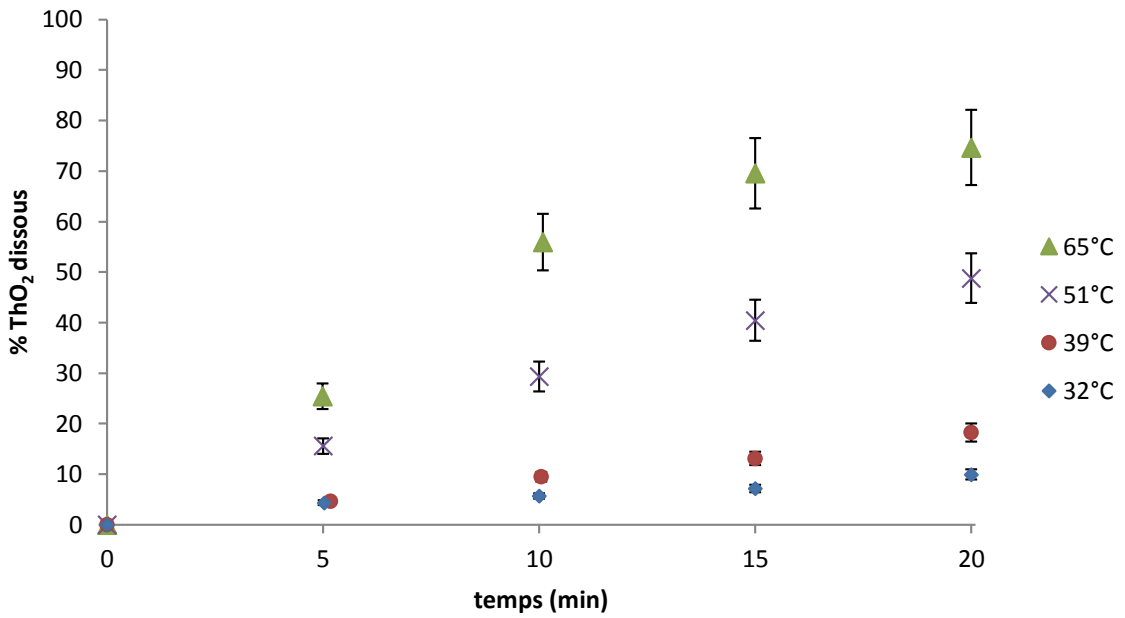


Figure I-10 : Pourcentage d'oxyde de thorium dissous en fonction du temps pour quatre températures différentes ; C_{HNO3} 10 M, C_{HF} 5 mM, surface spécifique de 1,5 m²/g, 130 mg dans 20 mL

I- 2. 3. Mise sous pression

Dans la littérature, les effets de la pression sur la dissolution ont été étudiés en utilisant un réacteur autoclave [4, 30]. Cependant, l'effet de de la pression est faible comparé à celui de la température. Comme il est de plus préférable de limiter les dispositifs sous pression dans les installations industrielles pour des raisons de sûreté nucléaire en situation accidentelle, ce paramètre n'a pas été étudié au cours de cette thèse.

I- 2. 4. Micro-ondes et ondes infra-rouges

Un protocole de dissolution moins conventionnel mettant en œuvre les micro-ondes a été étudié par Mirashi *et al*. [30] pour la dissolution de l'oxyde de thorium dans l'acide phosphorique concentré (88%) en autoclave. Une étude comparative de l'effet des micro-ondes et des ondes infrarouges sur la dissolution de divers oxydes d'actinides a aussi été réalisée par R. K. Malav *et al*. [31] en milieu acide-nitrique et acide fluorhydrique. La concentration en acide nitrique est fixée à 15,5 M, et la concentration en acide fluorhydrique est ajustée en fonction du volume de manière à ce que le nombre de moles de fluorures dans le milieu reste

constant. Dans les deux cas, ils observent que la dissolution par micro-onde est plus rapide que la méthode conventionnelle et requiert moins de solvant. Mirashi *et al*. observent une dissolution trois fois plus rapide dans un milieu dont la concentration en acide phosphorique est réduite d'un quart. R. K. Malav *et al*. observent que la dissolution totale est atteinte sept fois plus vite dans un volume réduit d'un facteur 15 sous micro-onde comparé à un chauffage infra-rouge. Cependant, les micro-ondes ne sont efficaces qu'en système clos, c'est-à-dire sous pression. Nous avons donc préféré ne pas nous intéresser à cette méthode. Une autre méthode fréquemment citée conjointement avec les micro-ondes, les ultrasons de puissance, n'a jamais fait l'objet d'étude sur la dissolution des oxydes de thorium. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'influence de cette méthode sur la cinétique de dissolution.

I- 2. 5. Ultrasons de puissance [33, 34, 35]

L'utilisation des ultrasons de puissance pour améliorer les procédés chimiques est appelée sonochimie. Les fréquences couramment utilisées sont comprises entre 20 kHz et 1,5 MHz.

Les ondes ultrasonores sont longitudinales ; elles se propagent dans le milieu par oscillation des particules. Les ondes étant sinusoïdales, les molécules suivent des cycles de rapprochement/éloignement des particules voisines, comme un ressort (Figure I-11). Cela crée donc périodiquement des zones faiblement peuplées et des zones fortement peuplées. Il se forme alors localement un gradient de pression. Lorsque la force induite par cette pression devient supérieure à la force de cohésion du milieu, des petites zones de vide sont créées, que l'on appelle cavités transitoires. La forte dépression dans la phase « d'éloignement » permet aussi d'atteindre localement le point de vaporisation, créant de petites bulles de gaz, plus stables que les cavités transitoires.

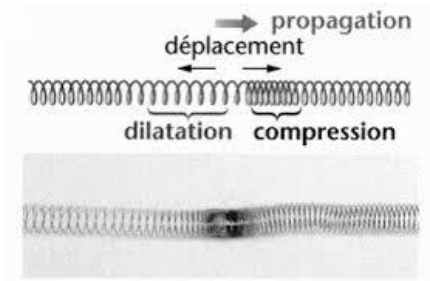
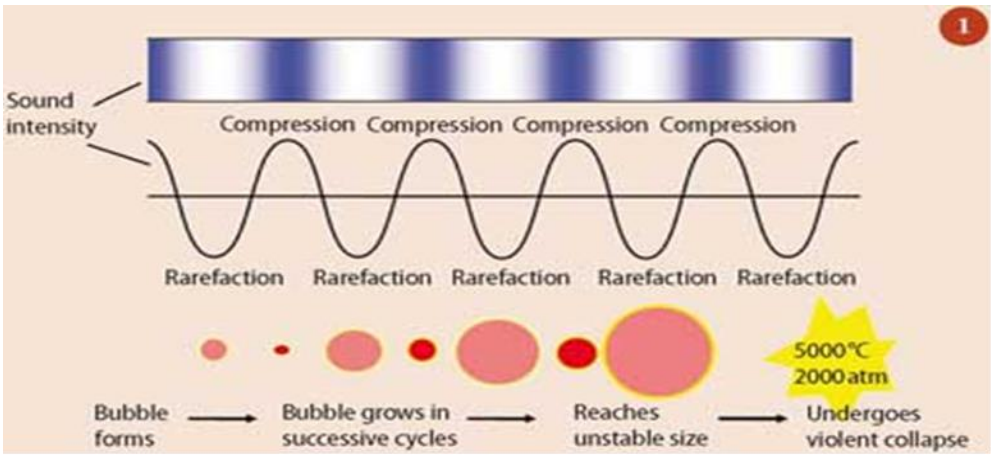


Figure I-11 : Passage d'une onde longitudinale dans un ressort (déplacement en 2D)

Ces cavités, ou bulles de cavitation, vont suivre, une fois formées, des cycles de compression/raréfaction au fil des ondes, si elles sont de taille suffisamment importante pour ne pas être directement dissoutes dans le liquide environnant. L'énergie transmise de l'onde à la cavité étant plus importante lors des phases de raréfaction, les bulles vont croître jusqu'à imploser (Figure I-12 et Figure I-13).



Theory of sonochemistry : bubble cycle
(http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2009Sept/SonochemistryBeyondSynthesis.asp)

Figure I-12 : Explication de l'accroissement du diamètre des bulles jusqu'à leur implosion avec le passage de l'onde ultrasonore

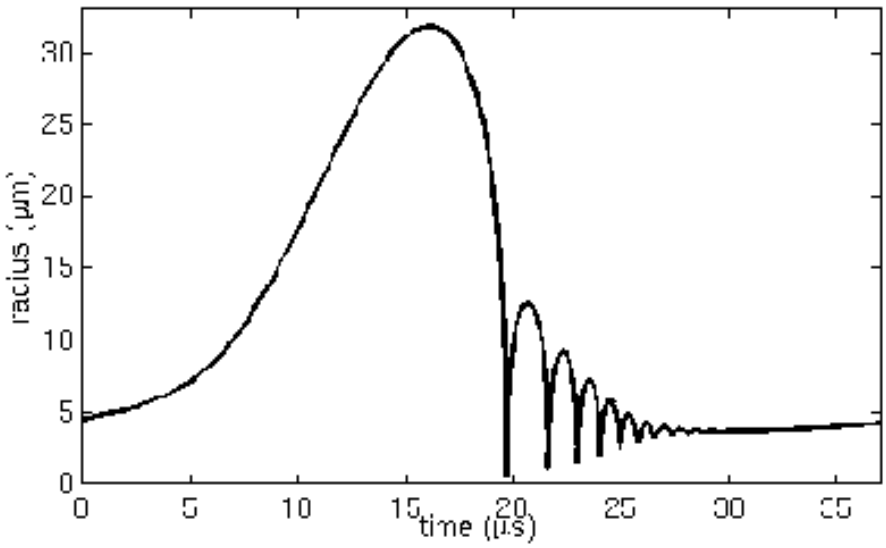


Figure I-13 : Evolution du rayon moyen (en µm) d'une bulle de cavitation au cours du temps, http://faculty.olin.edu/bstorey/sonochem/

Les cavités transitoires, très instables, implosent très rapidement après leur création (un ou deux cycles maximum). Le choc est alors très violent, provoquant une hausse brutale de la pression (quelques centaines de bars) et de la température (quelques milliers de °C) au voisinage de l'implosion (quelques micromètres). Quant aux cavités stables, emplies de vapeur sous pression, elles ont le temps de croître au fil des cycles jusqu'à implosion (entre 5 et 10 cycles environ). Lors de leur implosion, les mêmes effets de température et de pression que précédemment décrits sont observés, bien que de moindre importance. Il y a aussi formation d'une onde de choc (cisaillement) qui se propage ensuite dans le milieu.

Les effets produits par les ultrasons sont multiples et peuvent se combiner ou s'annuler. De manière générale, les ultrasons provoquent une excellente agitation du milieu et un apport de chaleur important, bien que la température globale de la solution ne s'élève que de quelques dizaines de degrés. De plus, les conditions extrêmes dans la bulle vont permettre la création d'espèces radicalaires, qui se recombinent ensuite pour former de nouveaux réactifs, ou diffuser dans la solution avec laquelle elles peuvent ensuite directement interagir.

Les ultrasons ont un impact à la fois sur des réactions homogènes et des réactions hétérogènes [33]. Il existe différents types de réaction hétérogène. Dans le cas liquide aqueux-liquide organique, le principal effet va être une émulsion stable. En présence de gaz dans un liquide, on va observer un dégazage rapide. Lorsqu'un solide est placé dans un liquide, l'implosion d'une bulle à proximité de la surface va être asymétrique, créant un jet de liquide qui va venir percuter violemment la surface du solide (Figure I-14a). Si la surface est nettement

plus large que la bulle de cavitation, le jet va éroder la surface, permettant par exemple de nettoyer le solide. Le jet peut parvenir à fractionner une particule de taille moyenne (quelques fois la taille de la bulle). Quant aux petites particules, de taille équivalente ou inférieure à une bulle de cavitation (quelques µm), le jet de liquide peut les projeter les unes contre les autres avec suffisamment de puissance pour les faire fusionner (Figure I-14b).

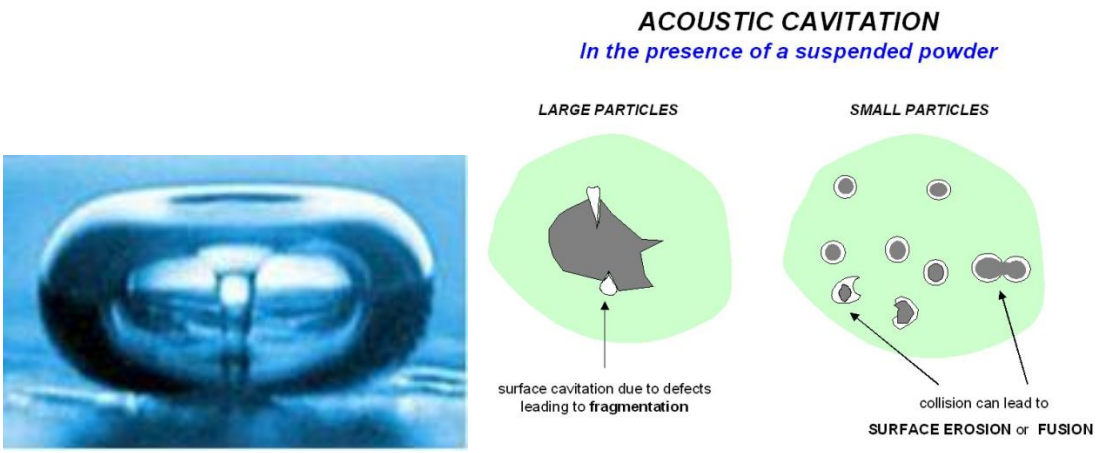


Figure I-14 : a) Photo de l'implosion d'une bulle au voisinage d'une surface *(Crum, L.A.)* b) Effets de la cavitation sur des particules solides dans un liquide (T. J. Mason, Summer school in high energy processing : ultrasound and microwaves technologies, Turin 2013)

La dissolution est une réaction hétérogène. La taille des grains de la poudre ThO_2 ici utilisée est supérieure à celle des bulles de cavitation : le rayon des cristallites est environ 10 fois plus grand, et un grain est généralement composé de plusieurs cristallites. L'effet mécanique principal attendu est donc une érosion de la surface ou une fragmentation.

Il existe différents appareils qui produisent les ultrasons. Le plus connu est le bain à ultrasons, souvent utilisé en chimie pour le nettoyage. Les puissances fournies par ce type d'appareil sont généralement faibles, et les ondes peu localisées. C'est pourquoi, pour des applications plus spécialisées, les sonoréacteurs sont préférés [36]. Ils permettent d'obtenir un faisceau d'onde avec une puissance surfacique nettement supérieure. Une description de ce type d'appareil est donnée en annexe.

Pour des solutions qui ne doivent pas être contaminées (par exemple dans l'industrie agroalimentaire) ou dangereuses (par exemple dans l'industrie pharmaceutique ou nucléaire), le système cup-horn a été créé. Cela fonctionne comme un bain-marie : la sonde ultrasonore est placée sous une cellule qui contient de l'eau. Celle-ci transmet les ondes au milieu étudié, qui est lui-même introduit dans un tube ou dans un becher situé dans la cellule (Figure I-15). Il y a

cependant des pertes énergétiques importantes à cause de l'absorption partielle de la puissance ultrasonore par l'eau, puis par le contenant.

Figure I-15 : Exemple de système « cup-horn », avec utilisation d'un tube à essai en verre contenant le milieu étudié

Au cours notre étude, 3 réacteurs différents à 20 kHz ont été utilisés, dont les caractéristiques techniques précises sont indiquées en annexe. Le premier est un système cup-horn Bioblock, de puissance 750W. Les deux autres utilisent la sonolyse directe avec une sonde de diamètre de 13 mm. Le premier a une puissance de 750 W (Bioblock) ; le second a une puissance de 500 W (Hielscher). Toutes les expériences ont été effectuées sous air, sans bullage de gaz, et avec un refroidissement par circulation d'eau à 6°C dans la double enveloppe de la cellule (Figure I-16). La puissance utilisée dans les expériences a été fixée à 250W. A cette puissance, on observe une augmentation de la température pendant les 5 premières minutes, puis celle-ci se stabilise. Dans le cas du système cup-horn, elle s'élève à environ 50°C contre 80°C pour les systèmes directs. La température est contrôlée à l'aide d'une sonde reliée directement au générateur pour le sonoréacteur Hielscher et avec un thermomètre manuel pour les sonoréacteurs Bioblock. Les calibrations de chacun de ces réacteurs sont donnés en annexe.

Figure I-16 : Sonolyse directe avec le sonoréacteur Hielscher

Différentes études ont été réalisées à l'aide de cette technique. Les résultats obtenus ont montré une nette amélioration de la dissolution sous ultrasons par rapport à un système sous agitation mécanique (Figure I-17).

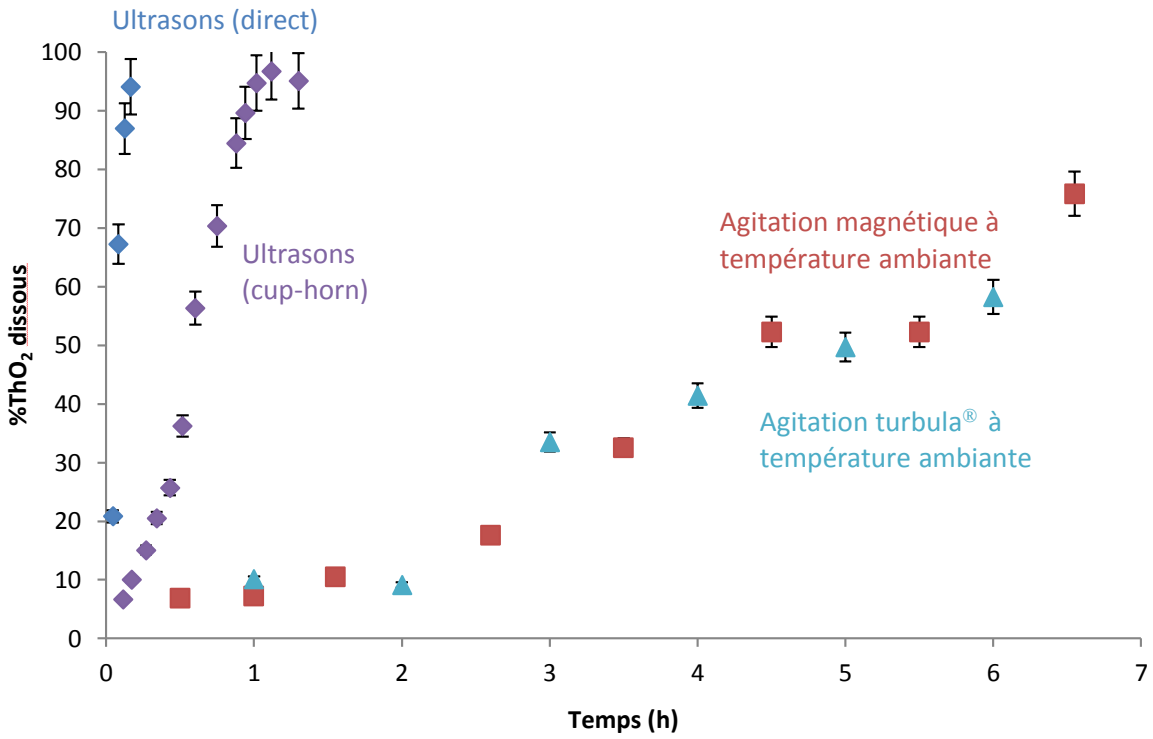


Figure I-17 : Pourcentage de masse dissoute en fonction du temps pour quatre procédés de dissolution différents : ultrasons en sonolyse directe, ultrasons en cup-horn, agitation magnétique et agitation au turbula®, HNO_3 5 M, HF 25 mM, surface spécifique de 2,5 m^2/g

Comme précisé précédemment, les ultrasons de puissance peuvent avoir différentes influences sur une réaction chimique. Par la suite, différentes expériences ont donc été effectuées dans le but de découpler ces effets pour comprendre l'origine de cette accélération de la réaction. Il a alors été observé que la dissolution sous ultrasons et à l'aide d'un système avec agitation magnétique et chauffage à la même température ont la même tendance (Figure I-18). Cette constatation semble surprenante, car l'érosion et la fragmentation des particules induites par les ultrasons augmentent habituellement l'interface liquide-solide et donc la réactivité de la surface. Nous avions donc initialement supposé que l'accélération de la dissolution sous ultrasons observée provenait de cet effet. Or, les résultats de la Figure I-18 montrent clairement que les ultrasons (rouge) et l'agitation couplée au chauffage à la même température que celle induite par les ultrasons (vert) ont un effet identique sur la dissolution. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène. Tout d'abord, il est possible qu'une ou plusieurs réactions induites par les ultrasons entrent en compétition avec la dissolution et compensent l'amélioration fournie par l'augmentation de la surface réactive. Il est connu que les ultrasons favorisent la réduction des nitrates en nitrites (le mécanisme est donné en annexe) [35]. Cette réaction parasite peut donc diminuer la concentration d'un des réactifs du milieu de dissolution. Cette hypothèse paraît cependant peu probable car les concentrations en acide nitreux obtenues restent faibles comparées aux concentrations en acide

nitrique du milieu de dissolution [35]. Le milieu acide fluorhydrique n'a jamais été étudié sous ultrasons. Il est donc difficile d'appréhender l'ensemble des effets des ultrasons sur le milieu de dissolution. Il est toutefois envisageable que des espèces fluorées radicalaires formées se recombinent en produits qui ne réagissent pas avec le solide, diminuant ainsi la quantité d'espèces réactives nécessaires à la dissolution. Il est aussi possible que les implosions de bulles à proximité de la surface dispersent les réactifs avant qu'ils n'interagissent avec l'oxyde. Enfin, si la dissolution induite par le milieu de dissolution est rapide devant l'érosion produite par les ultrasons, cet effet sera négligeable et nous ne pourrons pas en voir les conséquences sur le taux de dissolution. Cette dernière hypothèse a été considérée comme la plus vraisemblable.

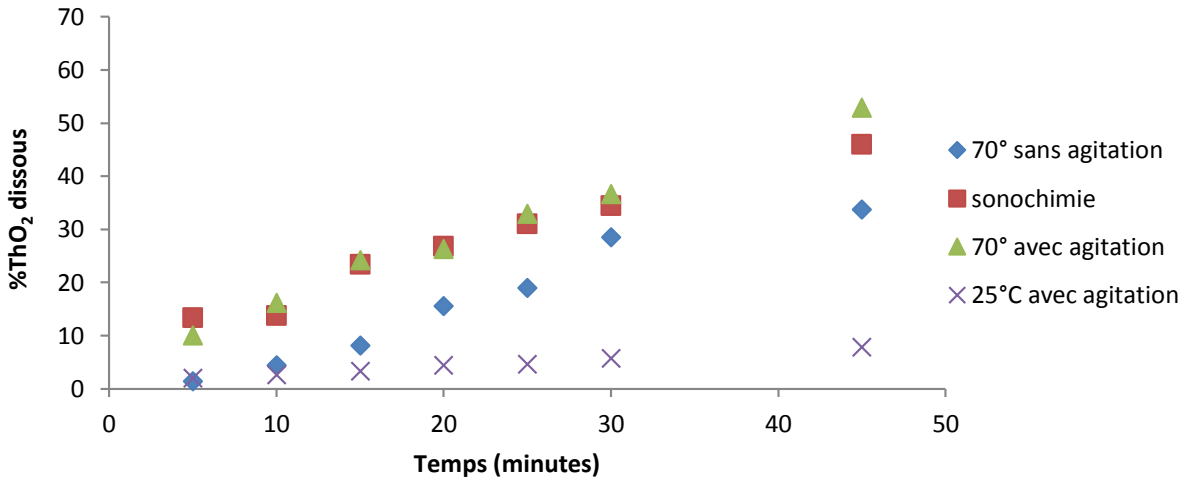


Figure I-18 : Comparaison des taux de dissolution obtenus selon les techniques de dissolution utilisées ; milieu de dissolution 1 M HNO_3 3 mM HF, surface spécifique de 1,5 m^2/g, 130 mg dans 20 mL

La Figure I-18 montre aussi clairement que la température est le paramètre le plus influent sur la vitesse de dissolution. En effet, on observe un facteur 5 environ entre le système à 25°C et le système à 70°C.

La technique finalement retenue pour l'étude cinétique est donc l'agitation magnétique avec chauffage, car bien que la sonochimie fournisse le même résultat, ce procédé est plus sensible au milieu utilisé : le mélange HF-HNO_3 étant très corrosif, les sondes plongées dans le milieu s'usent prématurément, et les résultats obtenus peuvent être faussés par des réactions avec le titane de la sonde ou par une diminution de l'énergie fournie au milieu au cours de la réaction.

I- 3. Milieu de dissolution

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées sur la solubilité de l'oxyde de thorium en milieu aqueux. Le milieu choisi, et particulièrement son acidité, dépend de la finalité de l'étude. En effet, le thorium(IV), comme beaucoup d'actinides, est un élément qui forme des complexes très stables avec les ions hydroxydes. Si le but est d'étudier la solubilité du thorium [2, 3] pour simuler le comportement du combustible en couche géologique profonde ainsi que sa diffusion [37], ou encore la mobilité de l'ion Th^{4+} en milieu aqueux [38, 39], alors les interactions avec les ions hydroxydes sont importantes et les études se feront en milieu neutre ou faiblement acide. Si, au contraire, l'étude porte sur le retraitement du combustible nucléaire, le milieu doit être fortement acide, car il est préférable d'éviter la formation d'hydroxydes de thorium qui vont passiver ThO_2 et empêcher sa dissolution.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux études menées sur l'amélioration du procédé THOREX et sur son mécanisme, procédé qui utilise essentiellement un milieu acide nitrique [10] ou un milieu acide nitrique - acide fluorhydrique [4, 12, 24, 40, 28]. L'ensemble de la littérature portant sur la dissolution de l'oxyde de thorium rappelle que l'acide nitrique seul très concentré (10 M à 15 M) ne peut pas dissoudre quantitativement ThO_2. L'ajout de fluorure, complexant fort du thorium, sous forme d'acide fluorhydrique ou de fluorure de sodium en faible concentration (0,01 M à 0,1 M) permet une dissolution totale ou quasi-totale avec une durée variant de 6 h à 72 h selon les conditions expérimentales, et notamment la composition du milieu de dissolution [4, 5, 10, 23, 41]. En effet, il est généralement observé une accélération de la dissolution avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique. L'augmentation de la concentration en acide fluorhydrique (C_{HF}) permet dans un premier temps d'améliorer la cinétique de dissolution jusqu'à l'obtention d'un palier à partir duquel le taux de dissolution devient indépendant de C_{HF} [4, 12]. Certains auteurs observent même une diminution du taux de dissolution si la concentration en HF est trop élevée [4, 12, 24, 40], expliquée par la formation d'un précipité qui passive la surface et sur lequel nous reviendrons par la suite.

Le mélange acide nitrique – acide fluorhydrique étant cependant très corrosif, les études les plus anciennes [29, 42] recommandent d'ajouter du nitrate d'aluminium en proportion équivalente aux fluorures pour diminuer la corrosion des matériaux de structure. Cependant la présence de ce sel augmente le volume des effluents, et donc des déchets à traiter. Une étude

récemment publiée [43] présente une alternative au nitrate d'aluminium. Il a été proposé de ne pas séparer le combustible irradié de la gaine avant la dissolution, étape effectuée dans le procédé actuel, afin que le zirconium contenu dans la gaine neutralise les ions fluorure par complexation. Par la suite, la quantité de thorium dissous en solution est suffisante pour rendre négligeable la corrosion des contenants par l'acide fluorhydrique. L'ajout de sels d'aluminium devenant inutile, ce réactif ne sera pas pris en considération dans notre travail.

Récemment, d'autres milieux aqueux ont été explorés tels que l'acide tri-fluoro-méthanesulfonique [44], l'acide phosphorique [30] et l'acide chloro-sulfurique [45] pour remplacer le milieu HNO_3-HF du procédé THOREX. Ces milieux sont toutefois soit plus coûteux à produire que l'acide nitrique, soit donnent de moins bons résultats. D'autres procédés en milieux non aqueux, tels que la sulfuration et l'utilisation de CO_2 supercritique, [46 48] ont aussi été envisagés comme alternative à la méthode de dissolution en milieu aqueux/séparation liquide-liquide. Toutefois, ces nouveaux procédés n'ont été testés que dans un laboratoire, et certaines avancées techniques vont être nécessaires pour les rendre fonctionnels à l'échelle industrielle, contrairement au mélange HNO_3-HF qui a déjà permis de dissoudre totalement plusieurs centaines de kilogrammes de combustible irradié ThO_2.

La quantité d'acide fluorhydrique nécessaire à l'obtention de la dissolution totale est faible, ce qui indique qu'il est probablement régénéré en fin de réaction. En effet, les différentes expériences menées sur la dissolution des oxydes de thorium mettent en œuvre généralement plus de moles de thorium que de moles de fluorures. Par exemple, selon le procédé utilisé à Hanford pour le retraitement de combustibles irradiés, environ 43 kg de thorium ont été solubilisés dans 160 L d'une solution HNO_3 13 M – KF 0,025 M [42], soit un rapport molaire donné par la relation :

$$\frac{n_{Th}}{n_{HF}} = \frac{{}^{m_{Th}}/_{M_{Th}}}{C_{HF} * V} = 40$$

Dans laquelle $\frac{n_{Th}}{n_{HF}}$ est le rapport molaire du thorium et de l'acide fluorhydrique, m_{Th} et M_{Th} sont respectivement la masse et la masse molaire de l'oxyde de thorium et V le volume du milieu de dissolution. La masse totale de thorium est en net excès par rapport à l'acide fluorhydrique. Or, une dissolution totale est atteinte, ce qui prouve que les fluorures sont libérés après la solubilisation du thorium. Etant donné que les fluorures forment des complexes très

stables avec le thorium, on peut faire l'hypothèse que la présence d'un complexant du thorium est nécessaire à la dissolution. Il est aussi observé dans la littérature que l'acide fluorhydrique seul, même concentré, ne permet pas d'atteindre une dissolution quantitative de l'oxyde de thorium [49], contrairement au mélange HNO_3-HF. L'acide fluorhydrique étant un acide faible et l'acide nitrique un acide fort, on suppose que c'est le couplage d'un acide fort et d'un complexant qui permet la dissolution de l'oxyde de thorium. C'est pourquoi nous avons envisagé de remplacer l'acide nitrique par d'autres acides forts et l'acide fluorhydrique par d'autres complexants du thorium. Une étude bibliographique (Tableau I-3) a permis d'obtenir les constantes thermodynamiques de complexation avec le thorium de certains complexants organiques et inorganiques.

Anion	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$
F^-	8,87 ± 0,15 [a]	15,63 ± 0,23 [a]	20,67 ± 0,16 [a]	25,58 ± 0,18 [a]
NO_3^-	1,3 ± 0,2 [a]	2,3 ± 0,4 [a]	3,0 ± 0,5 [a]	-
SO_4^{2-}	6,17 ± 0,32 [a]	9,69 ± 0,27 [a]	-	-
HPO_4^{2-}	10,8 [b]	22,8 [b]	31,3 [b]	-
$H_2PO_4^-$	4,52 [c]	8,88 [c]	-	-
$C_2O_4^{2-}$	9,8 ± 0,8 [d]	18,5 ± 1,5 [d]	25,73 ± 0,7 [d]	29,6 [d]
$HC_2O_4^-$	11,0 [d]	18,13 [d]	-	-
$HEDTA^+$	17 [d]	-	-	-
NTA	14,6 ± 0,3 [e]	11,7 ± 0,8 [e]	-	-

Tableau I-3 : Constantes cumulatives des constantes thermodynamiques de formation pour plusieurs anions à 25°C ; [a] OCDE vol. 11, force ionique nulle [1] [b] Wickleder, Fourest et Dorhout, force ionique de 0,35 M [50], [c] Wickleder, Fourest et Dorhout, force ionique nulle [50], [d] Wickleder, Fourest et Dorhout, force ionique non précisée, [e] L. Bonin *et al.*, force ionique 1 M [51]

Notre choix pour la nature de l'acide fort s'est porté sur le maintien de l'acide nitrique, car c'est un composé largement utilisé dans l'industrie nucléaire et qui, de plus, est facilement dégradable, ainsi que sur l'acide sulfurique, utilisé dans l'industrie minière pour l'extraction de l'uranium, du thorium et des terres rares. Concernant les complexants forts du thorium, seul l'acide oxalique a été étudié. En effet, les complexants organiques usuels tels que l'EDTA ou le NTA n'ont pas été considérés car, de par leur grande taille, ils sont particulièrement sensibles à la radiolyse et s'approchent plus difficilement d'une surface. Ils sont aussi plus coûteux que l'acide oxalique. L'acide phosphorique a aussi été évité car il peut y avoir une perte de rendement d'extraction s'il y a compétition entre les fonctions phosphates de la solution

aqueuse et celles de l'extractant, le tri-butyl-phosphate, lors de la phase d'extraction liquide/liquide.

Dans le but de remplacer le mélange acide nitrique/acide fluorhydrique du procédé THOREX, trois milieux différents ont finalement été étudiés dans ce travail : l'acide sulfurique seul, l'acide nitrique seul (expérience témoin) et le mélange $HNO_3/H_2C_2O_4$. Par la suite, le milieu acide nitrique – acide fluorhydrique est à son tour étudié.

I- 3. 1. Dissolution en milieu non THOREX

I- 3. 1. a. Acide sulfurique

Des expériences ont été effectuées à trois concentrations différentes en acide sulfurique : 0,5 M, 1 M et 3 M. La concentration en thorium dissous a été mesurée par une méthode de spectrométrie α par scintillation liquide, le PERALS (Photon-Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation). Le fonctionnement de la scintillation liquide et le protocole expérimental utilisé sont décrits en annexe. La spectrométrie α mesure les émissions de particule α qui accompagnent la désintégration radioactive de certains isotopes. L'énergie de la particule α dépend de la nature de l'isotope émetteur uniquement. Il est donc possible de l'utiliser comme signature de l'isotope désintégré. Le but est ensuite de compter le nombre de particules α émises en fonction de leur énergie car le nombre de coups est proportionnel à la concentration. L'isotope que nous cherchons à analyser est le ^{232}Th, qui a une période de demi-vie très longue et produit donc peu de rayonnements α. Cet isotope est généralement accompagné par ses descendants à demi-vie plus courte (Figure I-19), qui, bien que présents en très faibles concentrations, ont une activité suffisamment importante pour être détectée.

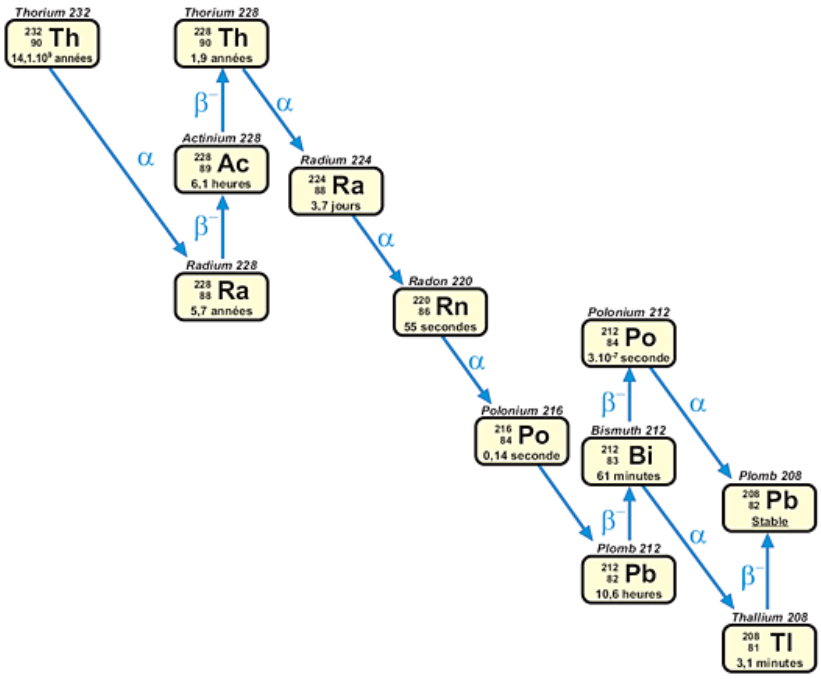


Figure I-19 : Chaîne de désintégration du ^{232}Th

La Figure I-20 présente un spectre d'émission de particule α typique donnant le nombre de coups en fonction de l'énergie. On observe différents pics, qui correspondent chacun à un ou plusieurs isotopes issus de la chaîne de désintégration du thorium. Seul le pic du ^{232}Th est pris en compte, car les isotopes ^{230}Th et ^{228}Th, bien que clairement apparents à cause de leur forte radioactivité, sont en réalité en concentrations de l'ordre respectivement de 10^{-9} M et 10^{-13} M.

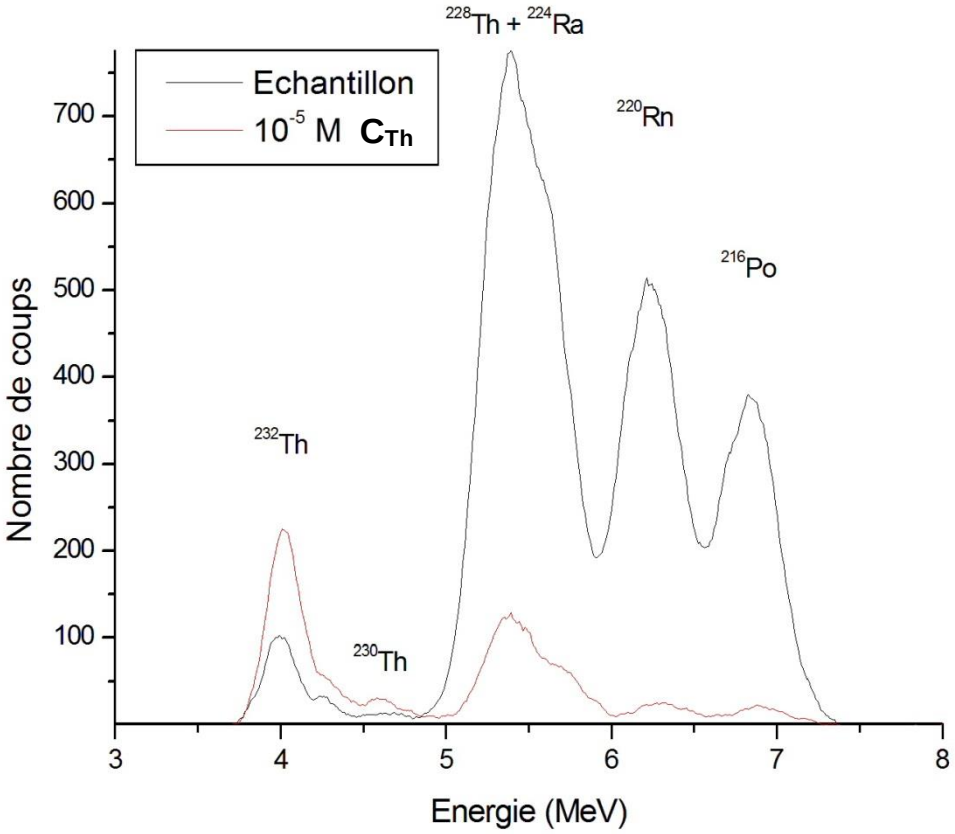


Figure I-20 : Spectre PERALS correspondant à l'expérience effectuée en milieu H_2SO_4 3 M avec agitation pendant 5h30 au turbula, dissolution 100 mg dans 10 mL, comparé à une courbe d'étalonnage effectuée à C_{Th} 10^{-5} M

Dans le milieu sulfurique, le meilleur résultat de dissolution est obtenu pour une concentration de 3 M. On peut voir sur la Figure I-20 les spectres d'émission α d'une solution étalon concentrée à 10^{-5} M en thorium, diluée à partir d'une solution standard de nitrates de thorium, et de l'échantillon correspondant à l'expérience de dissolution dans le milieu 3 M H_2SO_4. Les coups ont été normalisés par le temps de comptage ; la ligne de base, prise dans le liquide scintillateur seul, a été retirée des spectres. On observe qu'il y a plus de produits de désintégration dans notre échantillon que dans l'étalon. Cette différence peut provenir du fait que le thorium de la solution standard et celui du solide ne proviennent pas de la même source ; de plus, le thorium du solide synthétisé en laboratoire a été séparé de ses produits de fission lors de la précipitation oxalique et n'a donc probablement pas encore eu le temps d'atteindre l'équilibre séculier.

Le nombre de coups mesuré correspond à une dissolution inférieure à 0,1% en masse. Au vu de ces résultats, il a été conclu que l'acide sulfurique, même concentré, ne peut pas dissoudre ThO_2. Nous n'avons donc pas poursuivi les recherches sur l'utilisation de l'acide sulfurique pour la dissolution de l'oxyde de thorium.

I- 3. 1. b. Acide nitrique

L'intégralité de la littérature sur le sujet indique que l'acide nitrique concentré ne peut pas dissoudre quantitativement l'oxyde de thorium. Afin d'avoir une référence sur les oxydes synthétisés ici et notre protocole expérimental, des expériences témoins pour trois concentrations en acide nitrique différentes ont été effectuées. Les résultats des analyses, obtenus après des mesures spectrométriques UV-Visible avec complexation du thorium par l'arsenazo III (une description de cette méthode d'analyse est donnée en annexe), sont rassemblés dans le Tableau I-4. On observe moins de 1% de dissolution après 5h30 au turbula. La valeur obtenue par Zimmer *et al*. [10] est nettement inférieure aux nôtres, cependant les conditions expérimentales utilisées sont différentes : les solides utilisés par Zimmer provenaient de pastilles frittées très denses sans porosité ouverte, et les quantités utilisées étaient plus importantes : 10 g dans 100 mL. Cette comparaison montre que l'état morphologique du solide a une forte influence sur la dissolution, y compris dans des milieux où le solide est faiblement soluble.

C_{HNO3} (M)	%ThO_2 dissous
5	0,3 (5h30)
3	0,3 (5h30)
1	0,2 (5h30)
14 [10]	0,01 (140h)

Tableau I-4 : Résultats en pourcentage de masse dissoute après 5h30 au turbula pour différentes concentrations en acide nitrique, surface spécifique 6,8 m^2/g, 150 mg de ThO_2 dans 10 mL, comparés avec la valeur de Zimmer *et al*. sur des oxydes frittés très denses (pas de porosité ouverte), 10 g dans 100 mL après 140h en contact avec le milieu de dissolution

D'autres expériences ont été menées pour trois concentrations en acide nitrique (0,1 M ; 1 M et 3 M) en ajoutant de l'acide oxalique (0,01 M ; 0,1 M et 0,9 M) afin d'observer l'effet de ce complexant sur la dissolution. Les taux de dissolution obtenus, inférieurs à 0,1%, ont été considérés comme nuls étant données les incertitudes associées à la méthode d'analyse utilisée (spectrométrie UV avec complexation du thorium par l'arsenazo III). Il n'y a donc pas de dissolution quantitative de l'oxyde de thorium dans le milieu acide nitrique - acide oxalique.

Les essais réalisés dans les milieux sulfurique, nitrique et nitrique-oxalique n'ont pas permis d'observer une dissolution quantitative de l'oxyde de thorium. Nous en avons donc conclu que le remplacement du milieu de dissolution du procédé THOREX par d'autres composés ne permet pas d'obtenir d'aussi bons résultats que le mélange HF/HNO_3. Nous avons donc choisi

d'étudier ce milieu afin de comprendre le rôle, visiblement essentiel, de la présence d'ions fluorure dans la dissolution de l'oxyde de thorium.

I-3.2. Acide nitrique – acide fluorhydrique

Les études sur le milieu THOREX utilisent un mélange acide nitrique – acide fluorhydrique de concentrations variables. Les concentrations optimales en HF et HNO_3 proposées par la littérature sont respectivement de 0,05 M et 13 M. Lors de nos premiers tests, nous avons donc commencé par fixer la concentration en fluorures à 0,05 M, et à faire varier la concentration en acide nitrique.

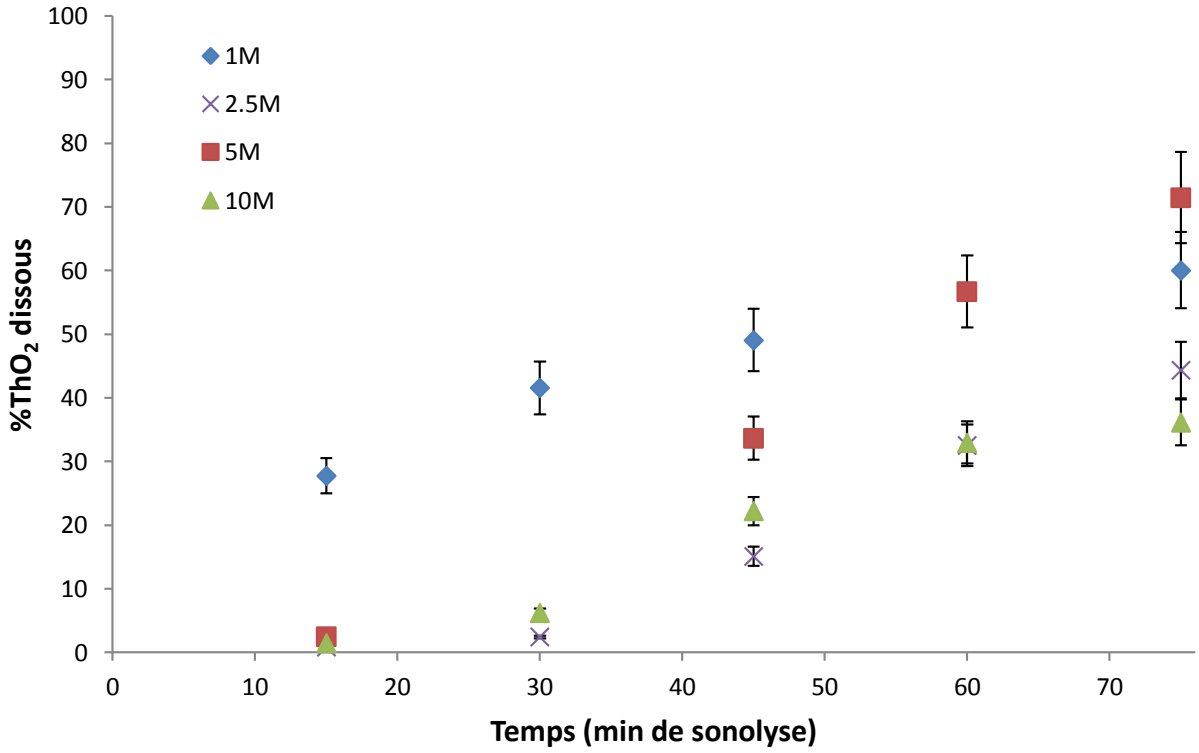


Figure I-21 : Pourcentage de masse dissoute en fonction du temps sous irradiation ultrasonore à quatre concentrations en acide nitrique différentes ; surface spécifique de 6,8 m²/g, C_{HF} 50 mM, système cup-horn, 130 mg dans 20 mL

La Figure I-21 montre les résultats de dissolution obtenus sous ultrasons pour quatre concentrations en acide nitrique. On observe que la dissolution dans la solution est plus rapide à 1 M HNO_3 qu'à 10 M HNO_3, constatation en désaccord avec la littérature, qui reporte un meilleur taux de dissolution quand la concentration d'acide nitrique augmente [12, 23, 24]. Le meilleur taux de dissolution obtenu pour une faible concentration en acide nitrique peut être expliqué par l'observation à la surface du solide d'un précipité blanc, d'apparence et de densité

différentes du ThO_2 initialement placé dans le bécher, et dont la formation dépend de la concentration en acide nitrique. Un solide similaire a déjà été observé à la surface de l'oxyde [4, 12, 52] et décrit dans la littérature comme étant du ThF_4, bien qu'aucune technique de caractérisation de cette espèce n'ait permis de l'identifier. La formation de ce précipité est assimilable à une couche de passivation qui bloque la dissolution.

Dans le cas présent, des études XPS et MEB ont été réalisées pour essayer de déterminer s'il s'agit en effet d'une couche passivante de ThF_4 ou bien, étant donné l'aspect gélatineux observé dans certains cas, d'un oxyfluorure de thorium.

L'étude XPS, présentée en Figure I-22, confirme la présence de fluorures dans le précipité formé après dissolution dans un milieu concentré en HF (50 mM). En effet, on observe un pic supplémentaire sur la courbe bleue correspondant au fluor. Malheureusement, les données ne sont pas suffisantes pour conclure quant à la nature de l'espèce formée.

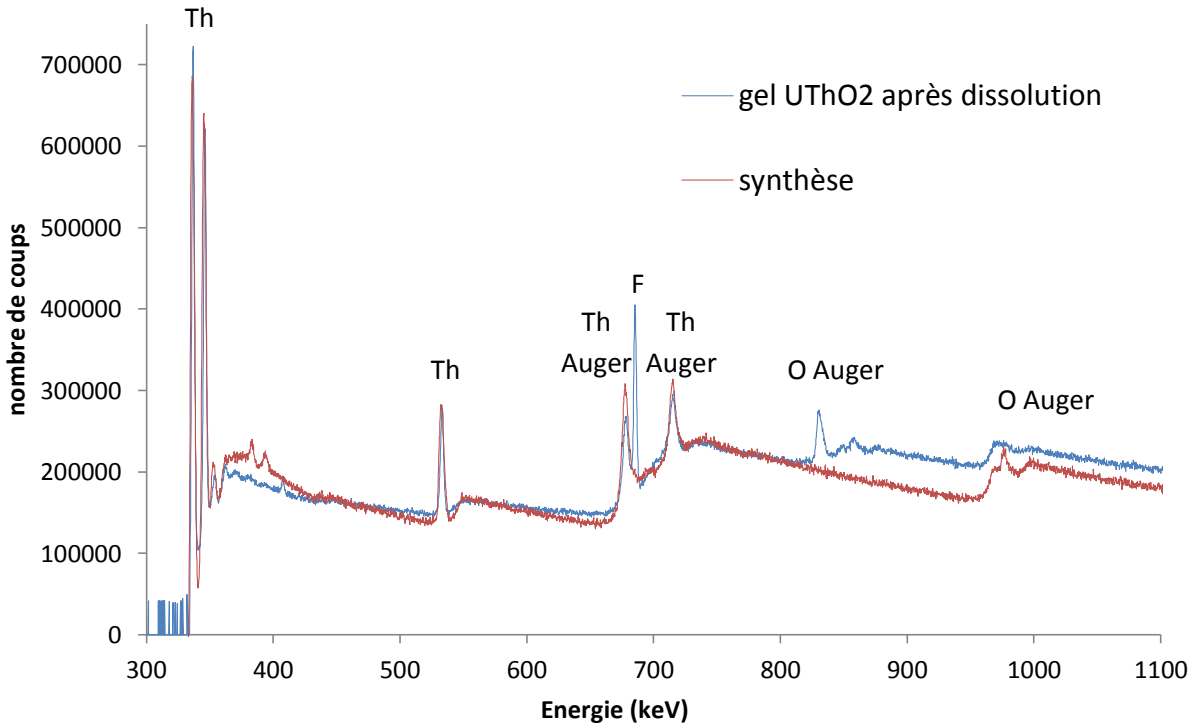


Figure I-22 : Spectres XPS d'oxydes mixtes uranium – thorium avant (rouge) et après (bleu) dissolution à forte concentration en fluorures (50 mM)

Des clichés MEB ont été réalisés sur l'un de ces précipités. On observe sur la Figure I-23 un solide peu cristallisé, ce qui est cohérent à la fois avec la vitesse de décantation beaucoup plus lente de ces précipités comparée à celle des oxydes de thorium. De plus, l'aspect craquelé et poreux est caractéristique d'un solide déshydraté Cependant, les données obtenues par MEB-

EDX n'ont pas permis de réaliser une étude élémentaire sur le composé et il n'a pas été possible d'en déduire sa nature.

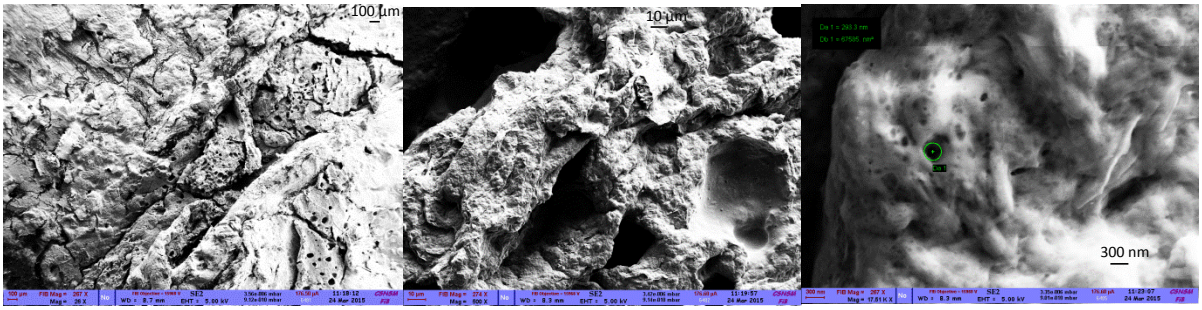


Figure I-23 : Photos MEB à 3 grossissements différents (x26, x500, x17510) du précipité obtenu après dissolution dans 10 M HNO_3 35 mM HF

Il a finalement été supposé qu'à partir d'une trop grande concentration d'acide fluorhydrique, il y a formation d'une couche passivante, probablement du ThF_4, qui empêche d'atteindre la dissolution totale. De manière à pouvoir établir la cinétique et le mécanisme de dissolution, nous allons considérer dans la suite du manuscrit que ce précipité est bien du ThF_4, bien que nous n'ayons pas réussi à le prouver avec certitude.

Smith *et al*. [53] ont cherché à mesurer la solubilité de ThF_4 dans l'acide nitrique en déterminant ses conditions de formation. Pour ce faire, ils ont ajouté des quantités différentes de nitrates de thorium au mélange HNO_3-HF dont les concentrations ont été préalablement choisies respectivement entre [4 M ; 13 M] et [10^{-3} M ; 1 M]. Leurs résultats sont présentés Figure I-24.

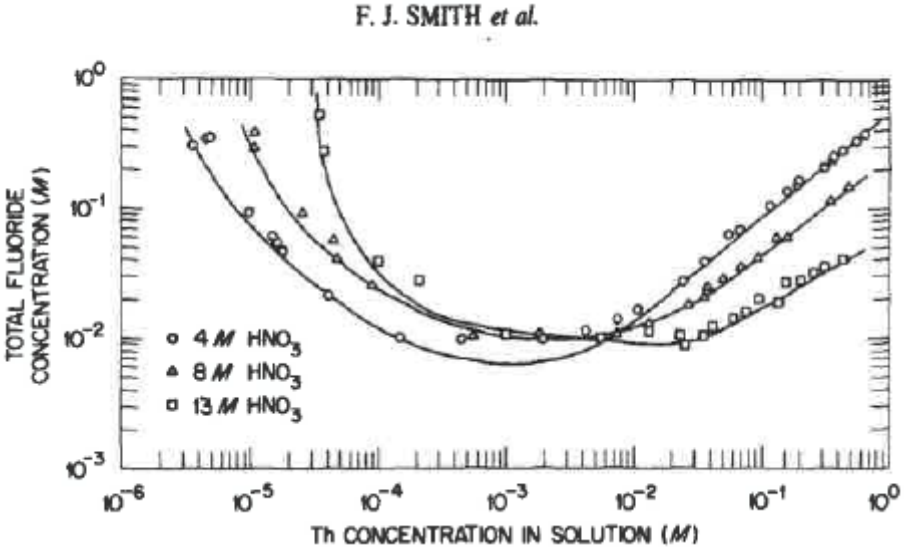


Figure I-24 : Résultats de l'étude de Smith *et al.* [53] sur la solubilité de ThF_4 en milieu acide nitrique concentré

Ils n'observent pas de précipitation du ThF_4 pour une concentration en fluorures inférieure à 10^{-2} M. Pour de faibles concentrations de thorium ajouté (<10^{-4} M), la quantité de fluorures nécessaire à la formation du précipité augmente avec la diminution de la concentration en thorium. Ce phénomène peut être expliqué par une probabilité d'interaction qui augmente avec la concentration de thorium. Pour une concentration en fluorures de 10^{-2} M, on observe l'existence d'un plateau pour lequel la solubilité reste constante entre 10^{-4} M et 10^{-2} M en $[Th^{4+}]$. Au-delà de 10^{-2} M en $[Th^{4+}]$, la solubilité augmente linéairement avec la concentration en thorium, ThF_4 étant formé pour un rapport molaire n_{HF}/n_{Th} supérieur à 1 pour une concentration de 4 M en HNO_3 et supérieur à 0,1 pour 13 M en HNO_3. Cette augmentation de la solubilité est expliquée par les réactions de formation de complexes solubles $ThF_n^{(4-n)+}$ qui sont en compétition avec celle de la formation de ThF_4. Le plateau provient donc d'un équilibre entre ThF_4 solide et les complexes solubles.

La concentration en acide nitrique n'a pas d'influence sur le minimum de solubilité, qui reste à 10^{-2} M en C_{HF} pour les trois concentrations étudiées. Par contre, pour une concentration en thorium fixée, une concentration en acide nitrique plus faible induit une diminution de la concentration en fluorures nécessaire à la fois à la formation et à la resolubilisation du précipité. En effet, la concentration en fluorures nécessaire à la formation de ThF_4 est plus élevée à 13 M en HNO_3 qu'à 4 M en HNO_3 pour de faibles concentrations en thorium, mais le phénomène est inversé pour les concentrations élevées en thorium. Les auteurs proposent une explication de

cette variation de la solubilité en fonction de la concentration en acide nitrique par une forte complexation du thorium par les nitrates. Cependant, si leur explication s'avère exacte, l'activité des nitrates serait plus importante à 4 M qu'à 13 M, bien que la concentration en nitrates soit plus faible. Il est aussi possible que la présence de l'espèce HNO_3 non-dissociée, espèce majoritaire à 13 M, stabilise le précipité.

Ils observent aussi qu'aux faibles concentrations en thorium, l'élévation de la température augmente la solubilité jusqu'à ce que la concentration de thorium atteigne environ 10^{-3} M. Au-delà, la solubilité est similaire pour 25°C, 50°C et 100°C.

Il est possible de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans notre étude et précédemment présentés sur la Figure I-21, donnant le pourcentage de dissolution en fonction du temps à différentes concentrations d'acide nitrique et à 0,05 M en HF. On observe que le premier prélèvement, effectué après 15 minutes, montre une faible dissolution d'environ 2% pour des concentrations d'acide nitrique de 2,5 M, 5 M et 10 M, indiquant ainsi la formation de ThF_4. Au contraire, à 1 M en HNO_3, une dissolution d'environ 25% est obtenue, et l'oxyde continue de se dissoudre régulièrement par la suite. Il n'y a donc pas (ou très peu) de précipité formé à cette concentration. Pour les concentrations en acide nitrique de 2,5 M, 5 M et 10 M, on observe une solubilisation du thorium pour des temps supérieurs à 20 minutes. On peut donc supposer qu'une partie du ThF_4 est solubilisée, libérant ainsi la surface et permettant à la dissolution de se produire.

Nous n'observons pas de formation de ThF_4 à faible concentration d'acide nitrique. Notre système se situerait donc dans la partie droite de la courbe (Figure I-24), c'est-à-dire à une concentration de thorium supérieure à 10^{-2} M. Les résultats surprenants de la Figure I-21, pour lesquels la dissolution est plus rapide à 1 M qu'à 10 M, pourraient alors s'expliquer par un équilibre entre la dissolution de l'oxyde, qui augmente avec la concentration en acide nitrique, et la formation de ThF_4 qui augmente aussi avec la concentration en acide nitrique. Il faudrait cependant atteindre une concentration en thorium en solution d'environ 10^{-2} M dès le début de la réaction, ce qui correspond à une solubilisation de 50% de la masse initiale d'oxyde de thorium, ce qui paraît fortement improbable. Il est par contre possible que les concentrations des éléments dans la double couche soient différentes de celles de la solution, déplaçant l'équilibre de solubilité. La formation de ThF_4 se fait donc dans la double couche, précipitant directement à la surface de ThO_2 et passivant la surface.

Considérant qu'il faut quatre fluorures pour former le précipité, nous avons ensuite diminué la quantité en acide fluorhydrique dans le milieu de dissolution. Dans ce cas, la dissolution totale a été rapidement atteinte. La Figure I-25 montre les résultats de dissolution obtenus dans une solution à 5 M HNO_3 pour différentes concentrations en acide fluorhydrique. La dissolution totale de 130 mg de ThO_2 dans 20 mL de solution est atteinte en 10 minutes pour une concentration de 25 mM en acide fluorhydrique à 70°C.

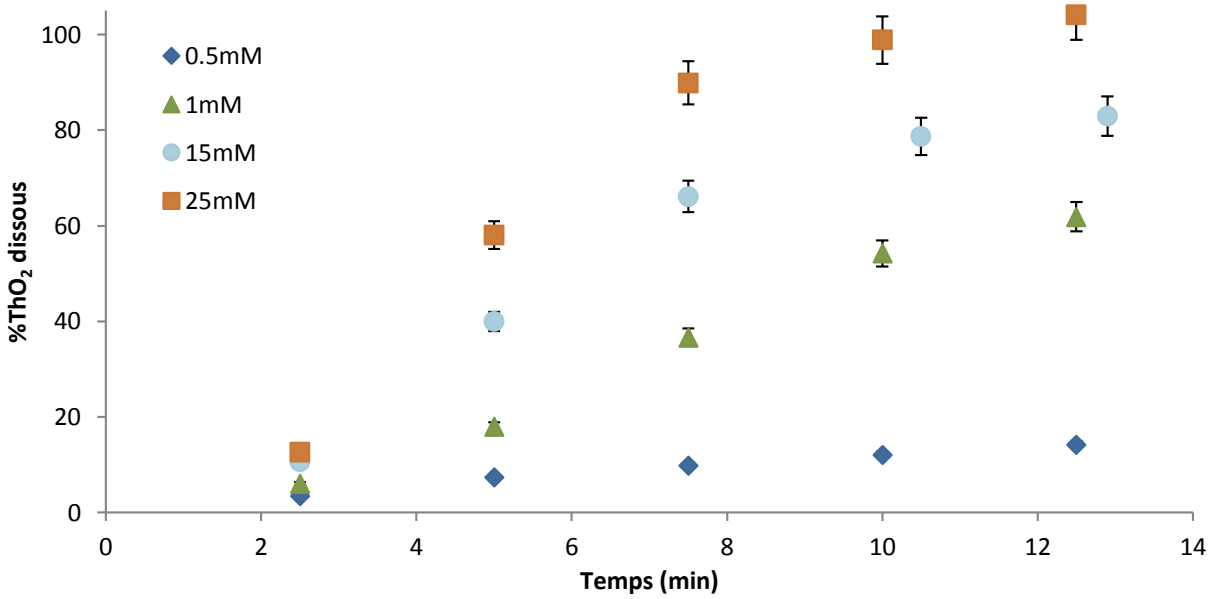


Figure I-25 : Pourcentage de masse de ThO_2 dissoute en fonction du temps dans le milieu HNO_3 5 M, surface spécifique de 1,5 m^2/g, 130 mg dans 20 mL, 70°C

Les courbes de la Figure I-25 sont représentatives de la plupart des résultats obtenus lorsqu'il n'y a pas formation de ThF_4 : une augmentation quasi-linéaire jusqu'à environ 60% de masse dissoute, puis un changement de pente correspondant à un ralentissement de la cinétique de dissolution jusqu'à la dissolution totale. Ce ralentissement a été observé précédemment dans la littérature [12, 28]. Une raison de cette inflexion est la diminution de la surface de ThO_2 au fur et à mesure de la dissolution, diminuant en même temps la probabilité d'interaction entre l'oxyde de thorium et le milieu de dissolution. Un autre phénomène pouvant aggraver ce ralentissement est la complexation en solution des cations solubilisés (en majorité Th^{4+}) par les ions fluorure, rendant les ions fluorures moins disponibles à l'attaque de la surface. L'effet des cations dissous sur la dissolution va maintenant être approfondi.

I-3.3. Effet de la présence de cations métalliques en solution sur la dissolution

Bien qu'initialement les produits de fission présents dans la matrice accélèrent la dissolution, ils ont l'effet inverse une fois solubilisés dans une solution contenant des fluorures. En effet, beaucoup d'actinides et de lanthanides forment des complexes stables avec les ions fluorure, entraînant une compétition entre l'attaque de la surface de l'oxyde et la complexation des éléments dissous [12]. La vitesse de dissolution diminue donc au cours du temps. Blanco *et al.* [28] observent que le taux de dissolution est divisé par 5 lorsque la concentration du thorium en solution passe de 0 à 0,9 M. Ils ont établi une formule empirique exprimant la proportion de masse dissoute en fonction de la concentration du thorium solubilisé [Th^{4+}] à une concentration en fluorures fixée à 0,04 M de NaF :

$$R = 0{,}627\left(\frac{C_{HNO3}}{10}\right)^3 - 0{,}336\left(\frac{C_{HNO3}}{10}\right)^4 - 0{,}12\left(\frac{C_{HNO3}}{10}\right)^3[Th^{4+}]$$

Où R est exprimé en ‰ masse dissoute /min et [Th^{4+}] la concentration de thorium dissous qui varie au cours du temps. Cette formule ne prend cependant pas en compte la diminution des fluorures libres en solution. Elle ne permet pas non plus d'estimer l'effet du thorium dissous sur le taux de dissolution en fonction de la concentration initiale en fluorures. Elle ne considère pas non plus la présence de produits de fission. Or, d'après Farrel *et al.* [12], la présence d'autres cations formant des complexes stables avec les fluorures diminue aussi la vitesse de dissolution. L'impact de chaque élément peut-être relié à la constante thermodynamique de formation de ces complexes [12]. Par exemple, le zirconium, qui possède la constante de complexation la plus élevée, est également un élément constitutif de la gaine du combustible. Il est donc particulièrement problématique car présent en quantité importante. Toutefois, la présence de ces éléments dans le milieu de dissolution peut aussi comporter des avantages : les cations métalliques en solution vont être complexés par les fluorures en solution. L'activité des fluorures en surface des oxydes va donc diminuer, limitant le risque de formation du précipité ThF_4. La concentration initiale en HF peut donc être augmentée [12]. De plus, comme précédemment évoqué, la diminution des fluorures libres en solution diminue aussi la corrosivité de l'acide fluorhydrique.

Comme précisé dans la littérature, seul le mélange HNO_3-HF permet une dissolution quantitative de l'oxyde de thorium dans les conditions classiques de dissolution. On observe cependant qu'une trop grande concentration en fluorures mène à la formation d'un précipité qui

passive la surface de réaction. Par ailleurs, une trop faible concentration ne permet pas d'atteindre la dissolution totale dans un temps raisonnable. Il existe donc un optimum de composition de la solution de dissolution qui permet d'atteindre rapidement une dissolution totale.

Conclusion

Différents paramètres ont été étudiés pour voir leur effet sur la dissolution de l'oxyde de thorium.

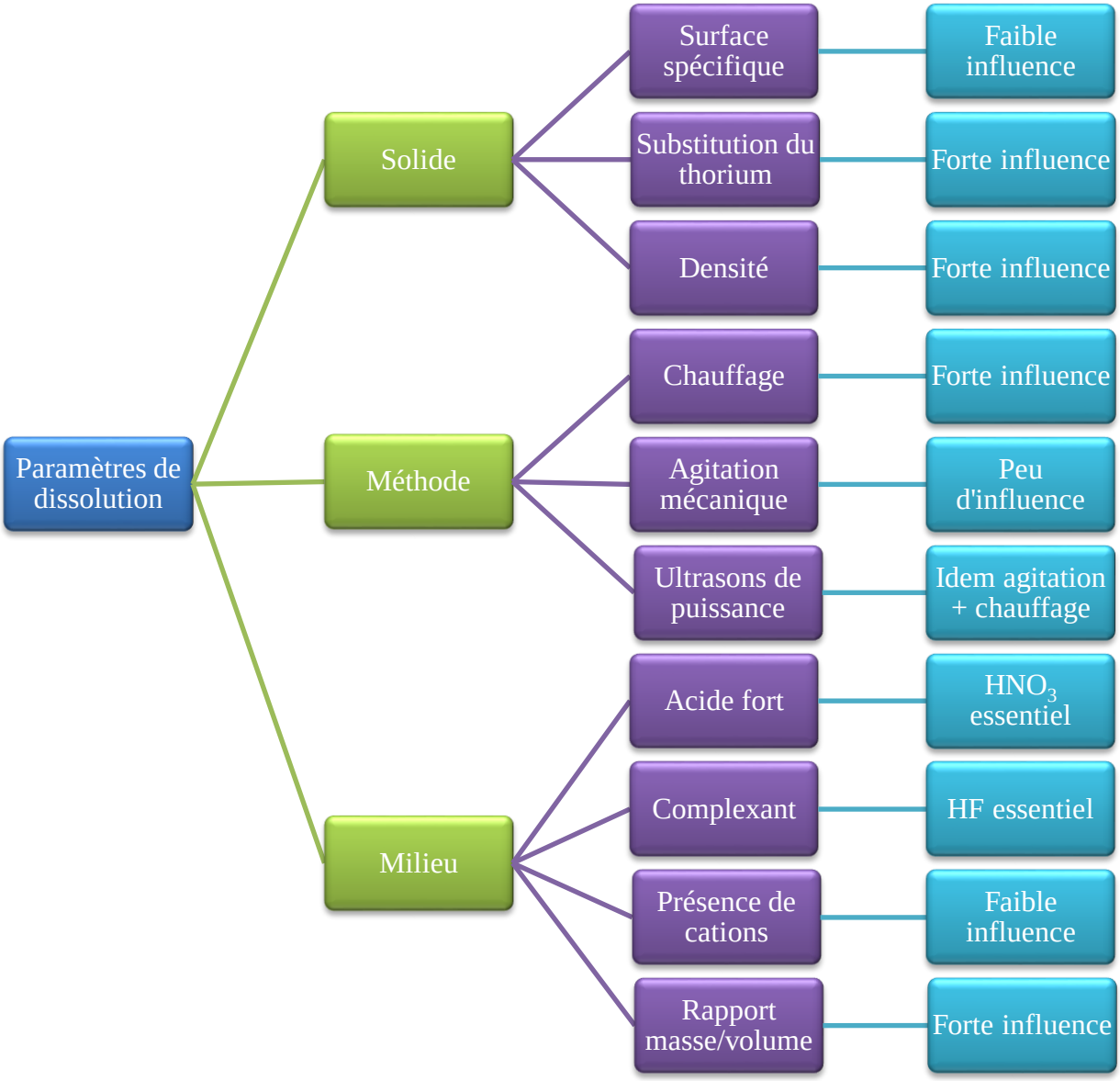
Le protocole de synthèse choisi consiste à former des précurseurs oxalate, puis par un traitement thermique d'obtenir de la poudre d'oxyde reproductible (paragraphe I-1.2.). Nous avons cependant observé de légères variations au niveau de la taille des cristallites et de la surface spécifique sur des oxydes synthétisés de manière identique mais provenant de lots différents. Ainsi, deux lots d'oxydes calcinés par le même traitement thermique peuvent malgré tout présenter des différences. Pour s'assurer qu'un paramètre du solide non identifié n'influe pas sur le taux de dissolution, il a été décidé de réaliser l'étude de chaque paramètre de dissolution sur de la poudre provenant d'un même lot. Lorsque ce n'est pas possible par manque de matière, une des expériences précédemment effectuée est reproduite dans les mêmes conditions expérimentales, mais sur le solide différent, pour comparer avec les résultats précédemment obtenus. Les poudres caractérisées ont une surface spécifique comprise entre 0,9 m^2/g et 6,8 m^2/g suivant les conditions de synthèse. Plusieurs pastilles calcinées à la même température ont été broyées et mélangées. La surface spécifique de la poudre résultante est de 0,8 m^2/g.

Les expériences de dissolution consistent à mettre la poudre d'oxyde en contact avec une solution et de mesurer la quantité de thorium solubilisé au cours du temps. Plusieurs méthodes pour augmenter les interactions liquide/solide ont été testées. Un système d'agitation magnétique est systématiquement utilisé puisque l'absence d'agitation diminue le pourcentage de dissolution d'environ 10% à 15%. Les ultrasons ne sont pas utilisés par la suite car un système d'agitation avec chauffage classique permet d'obtenir les mêmes résultats. Les résultats de la littérature ainsi que nos propres expériences ont montré que l'augmentation de la température permet d'accélérer la dissolution (paragraphe I-2.2.). Ainsi, le choix de la température à fixer lors des expériences dépend de la vitesse de dissolution recherchée. En effet, si le but est d'obtenir un maximum de dissolution, alors la température maximale sera choisie. Si, par contre, on cherche à comparer l'effet d'un paramètre par rapport à un autre, il est préférable de choisir une température plus faible afin d'exacerber les différences. Toutes nos expériences ont été réalisées à des températures comprises entre 30°C et 80°C.

Le rapport masse sur volume a été fixé à partir de l'étude de Shying et Florence [23], qui précisent que pour un rapport supérieur à 10 mg/mL, la vitesse de dissolution devient quasi nulle. Toutefois, un rapport trop faible créerait beaucoup d'effluents radioactifs à retraiter par la suite. Le rapport de 6,5 g/L nous a semblé être un bon compromis. C'est pourquoi, dans la majorité des expériences, une masse de 130 mg a été dissoute dans 20 mL de la solution choisie. Lors de l'étude de l'influence du rapport masse/volume sur la dissolution, ce paramètre est varié de 6,5 g/L à 65 g/L, en maintenant un volume constant de 20 mL.

Comme montré dans le paragraphe I-3., le taux de dissolution augmente avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique et de l'acide fluorhydrique jusqu'à la formation d'un précipité qui a été supposé être du ThF_4 dans la littérature. Nous avons observé, en accord avec la littérature, que le facteur essentiel est la présence de fluorures dans le milieu de dissolution. En effet, en son absence il n'y a pas de dissolution quantitative de ThO_2. Afin d'en comprendre la raison, une étude cinétique a été effectuée dans le milieu acide nitrique – acide fluorhydrique afin de quantifier l'influence sur le taux de dissolution de chacun des paramètres étudiés dans cette première partie. Pour réaliser une étude multiparamétrique, il est nécessaire de fixer chaque paramètre de dissolution et de laisser un seul paramètre variable pour chaque série d'expériences. Des concentrations intermédiaires en acide ont été préférées pour assurer que la dissolution se produise rapidement sans risque de formation du précipité. Nous avons donc choisi des concentrations fixées à 5 M en acide nitrique et 5 mM en acide fluorhydrique pour l'étude des paramètres du solide et de la température. Le choix de l'intervalle des concentrations en acides pour étudier leur influence sur la dissolution a été fait en fonction de la littérature et des expériences déjà effectuées. Nous avons en effet observé l'apparition du ThF_4 à 50 mM, il n'est donc pas nécessaire d'essayer d'augmenter la concentration en HF. De plus, il est indiqué dans la littérature que la dissolution s'améliore avec l'augmentation de la concentration en HNO_3. Nous avons donc restreint notre étude à une échelle en acidité. Nous avons décidé de ne pas utiliser une concentration en acide nitrique de 13 M, concentration utilisée dans THOREX, à cause de dégagements gazeux nocifs lors du chauffage du milieu de dissolution. Une étude sur le taux de dissolution à 13 M HNO_3 a de plus montré peu d'amélioration par rapport à 10 M HNO_3. Les concentrations finalement retenues sont comprises entre 1 M à 10 M pour l'acide nitrique et entre 0,5 mM à 50 mM pour l'acide fluorhydrique.

Fiche résumée de la partie I



Paramètres choisis pour l'étude de la cinétique				
Surface spécifique	Température	C_{HNO3}	C_{HF}	Rapport m/V
0,8 m^2/g – 3,5 m^2/g	30°C – 80°C	1 M – 10 M	0,5 mM – 50 mM	6,5 g/L – 65 g/L

Références bibliographiques

[1] OECD, Chemical Thermodynamics of Thorium, vol. 11.

[2] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, T. Fanghänel and J. Kim, "Solubility of crystalline thorium dioxide," *Radiochim. Acta.,* vol. 91, pp. 253-262, 2003.

[3] J. Vandenborre, A. Abdelouas and B. Grambow, "Discrepancies in thorium oxide solubility values: a new experimental approach to improve understanding of oxide surface at solid/solution interface," *Radiochim. Acta.,* vol. 96, pp. 515-520, 2008.

[4] M. Akabori and T. Shiratori, "Dissolution of ThO_2-based oxides in nitric acid solutions at elevated temperatures," *J. Nucl. Sci. Technol.,* vol. 31, pp. 539-545, 1993.

[5] J. Pickett, J. R. Fowler and W. J. Clanton Mosley, "Roasting and dissolution studies on nonirradiated Thorium dioxide/Uranium dioxide pellets," E. I. du Pont de Nemours. & Co., Savannah River Laboratory, Aiken. SC 29808, DP-1590, 1982.

[6] N. Hingant, Synthèse, frittage et caractérisation de solutions solides d'oxydes mixtes de Thorium et d'Uranium(IV) : Influence de la méthode de préparation du précurseur, Thèse Université Paris Sud, 2008.

[7] P. Pascal, P. Albert, A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.-P. Langeron and P. Lehr, Nouveau traité de chimie minérale, vol. IX, Masson & Cie, 1963.

[8] L. Grainger, Uranium and Thorium, Newnes Technical Survey, 1958.

[9] G. Heisbourg, Synthèse, caractérisation et études cinétique et thermodynamique de la dissolution de ThO_2 et des solutions solides $Th_{1-x}M_xO_2$ (M=U,Pu), Thèse Université Paris Sud, 2003.

[10] E. Zimmer and E. Merz, "Dissolution of Thorium-Uranium mixed oxides in concentrated nitric acid," *J. Nucl. Mater.,* vol. 124, pp. 64-67, 1984.

[11] C. E. Curtis et J. R. Johnson, «Properties of thorium oxide ceramics, Oak Ridge National Laboratory, W-7405-eng-26,» 1954.

[12] M. Farrel and S. Isaacs, "Dissolution of Urania - Thoria fuel particles in nitric acid solutions," Australian Atomic Energy Commission Research Establishment Lucas Heights, Sydney, 1965.

[13] L. Claparède, Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$, $Th_{1-x}Ce_xO_2$ et $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, Thèse Université Montpellier 2, 2011.

[14] T. Kutty, K. B. Khan, P. V. Achuthan, P. S. Dhami, A. Dakshinamoorthy, P. S. Somayajulu, J. P. Panakkal, A. Kumar and H. S. Kamath, "Characterization of ThO_2-UO_2 pellets made by co-precipitation process," *J. Nucl. Mater,* vol. 389, pp. 351-358, 2009.

[15] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux and N. Baglan, "Influence of the precursor and the calcination temperature on the dissolution of thorium dioxide," *J. Nucl. Mater.,* vol. 297, pp. 206-213, 2001.

[16] P. Balakrishna, "ThO_2 and $(U,Th)O_2$ processing -- a review," *Natural Science,* vol. 4, pp. 943-949, 2012.

[17] M. Moeini, A. Malekzadeh, S. J. Ahmadi and M. Hosseinpour, "Synthesis of thoria nanoparticles via the hydrothermal method in supercritical condition," *Mater. Lett.,* vol. 81, pp. 99-101, 2012.

[18] H. Kamath, "Recycle fuel fabrication for closed fuel cycle in India," *Energy Procedia,* vol. 7, pp. 110-119, 2011.

[19] H. Tel, M. Eral and Y. Altas, "Investigation of production conditions of ThO_2-UO_3 microspheres via the sol-gel process for pellet type fuels," *J. Nucl. Mater.,* vol. 256, pp. 18-24, 1998.

[20] S. Yamagishi and Y. Takahashi, "Preparation of ThO_2 pellets by sol-gel microsphere pelletization," *J. Nucl. Mater,* vol. 189, pp. 72-78, 1992.

[21] N. Kumar, R. V. Pai, J. K. Joshi, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya and V. Venugopal, "Preparation of $(U,Pu)O_2$ pellets through sol-gel microsphere pelletization technique," *J. Nucl. Mater,* vol. 359, pp. 69-79, 2006.

[22] T. Pavelkova, V. Cuba and F. Sebesta, "Photo-induced low temperature synthesis of nanocrystalline UO_2, ThO_2 and mixed UO_2-ThO_2 oxides," *J. Nucl. Mater.,* vol. 442, pp. 29-32, 2013.

[23] M. Shying and T. Florence, "Oxide dissolution mechanisms," *J. Inorg. Nucl. Chem.,* vol. 32, pp. 3493-3508, 1970.

[24] T. Takeuchi, K. C. Hanson and M. E. Wadsworth, "Kinetics and mechanism of the dissolution of thorium oxide in hydrofluoric acid and nitric acid mixtures," *J. Inorg. Nucl. Chem.,* vol. 33, pp. 1089-1098, 1971.

[25] S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc,* vol. 60(2), pp. 309-319, 1938.

[26] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, "Frittage en phase solide," *Techniques de l'ingénieur,* AF6620.

[27] N. Clavier, R. Podor, L. Deliere, J. Ravaux and N. Dacheux, "Combining in situ HT-ESEM observations and dilatometry: an original and fast way to the sintering map of ThO_2," *Mat. Chem. Phys,* vol. 137, pp. 742-749, 2013.

[28] R. Blanco, L. M. Ferris and D. E. Ferguson, "Aqueous processing of Thorium fuels, part II," Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-420, 1962.

[29] A. Gresky, «Solvent extraction separation of U233 and Thorium from fission products by mean of TBP,» *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy,* vol. 9, pp. 505-510, August 8-20,1955.

[30] N. Mirashi, S. Chaudhury and S. Aggarwal, "Dissolution of sintered thorium dioxide in phosphoric acid using autoclave and microwave methods with detection by gamma spectroscopy," *Microchem. J.,* vol. 94, pp. 24-27, 2010.

[31] R. Malav, N. Save, A. Prakash, M. Afzal and J. Panakkal, "Use of indigenous microwave system for dissolution and treatment of waste nuclear materials," *J. Radioanal. Nucl. Chem.,* vol. 295, pp. 425-430, 2013.

[32] S. I. Nikitenko, L. Venault, R. Pflieger, T. Chave and P. Moisy, "Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: a short review," *Ultrason. Sonochem.,* vol. 17, pp. 1033-1040, 2010.

[33] T. J. Mason and J. P. Lorimer, Applied Sonochemistry, Wiley-VCH, 2002.

[34] N. Gondrexon, P. Boldo and C. Pétrier, "Ultrasons et sonochimie," *Techniques de l'ingénieur,* AF6310.

[35] L. Venault, De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'uranium U(IV)/U(VI) et du plutonium Pu(III)/Pu(IV) en solution aqueuse nitrique, Thèse de l'université Paris Sud, 1998.

[36] E. Loranger, M. Paquin, C. Daneault and B. Chabot, "Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor," *Chem. Eng. J.,* vol. 178, pp. 359-365, 2011.

[37] S. Hubert, G. Heisbourg, N. Dacheux and P. Moisy, "Effect of inorganic ligands and hydrogen peroxide on ThO_2 dissolution. Behavior of $Th_{0.87}Pu_{0.13}O_2$ during leaching test," *Inorg. Chem.,* vol. 47, pp. 2064-2073, 2008.

[38] P. Santschi, J. Murray, M. Baskaran, C. Benitez-Nelson, L. Guo, C.-C. Hung, C. Lamborg, S. Moran, U. Passow and M. Roy-Barman, "Thorium speciation in seawater," *Mar. Chem.,* vol. 100, pp. 250-268, 2006.

[39] D. Langmuir and J. Herman, "The mobility of thorium in natural waters at low temperatures," *Geochim. Cosmochim. Acta.,* vol. 44, pp. 1753-1766, 1980.

[40] R. L. Moore, C. A. Goodall, J. L. Hepworth and R. A. Watts, "Nitric acid dissolution of thorium: kinetics of fluoride-catalized reaction," *Ind. Eng. Chem.,* vol. 49, pp. 885-887, 1957.

[41] P. Dhami and al., "Reprocessing of Thoria-based fuels-Reprocessing chemistry," BARC HIGHLIGHTS Nuclear fuel cycle, http://www.barc.gov.in/publications/eb/golden/nfc/toc/Chapter%209/9.4.pdf, 2003.

[42] M. Lung, "A present review of the thorium nuclear fuel cycles," Nuclear Science and Technology, EUR 17771 EN, 1997.

[43] C. Srinivas, V. Yalmali, A. S. Pente, P. K. Wattal and S. D. Misra, "Studies on Improvements in Thoria Dissolution Process for Reprocessing Application," *BARC newsletter,* vol. 326, 2012.

[44] K. Lyczko, M. Lyczko, M. Walo and J. Lipkowski, "Conversion of Th(IV) oxide into Th(IV) trifluoromethanesulfonate: crystal structure of Th(IV) trifluoromethanesulfonate dihydrate," *Inorg. Chem. Com.,* vol. 24, pp. 234-236, 2012.

[45] J. K. Puri, "Solution chemistry of some Ce(IV), Th(IV) and La(III) Compounds in chlorosulphuric acid," *Inorg. Chim. Acta,* vol. 74, pp. 139-142, 1983.

[46] N. Sato and A. Kirishima, "Separation of Thorium and Uranium by sulfide method," *Energy Procedia,* vol. 7, pp. 444-448, 2011.

[47] N. Sato and A. Kirishima, "Sulfurization behavior of Thorium dioxide with carbon disulfide," *J. Nucl. Mater.,* vol. 414, pp. 324-327, 2011.

[48] T. I. Trofimov, M. D. Samsonov, S. C. Lee, B. F. Myasoedov and C. M. Wai, "Dissolution of Uranium oxides in supercritical carbon dioxide containing TBP and thenoyltrifluoroacetone," *Mendeleev Commun.,* vol. 11, pp. 129-130, 2001.

[49] T. Takeuchi and K. Kawamura, "The kinetic study of the reaction of thorium oxide with hydrofluoric acid," *J. Inorg. Chem.,* vol. 34, pp. 2497-2503, 1972.

[50] M. S. Wickleder, B. Fourest and P. Dorhout, The chemistry of the actinides and transactinides, chapter 3, 2006, pp. 52-160.

[51] L. Bonin, D. Guillaumont, A. Jeanson, C. Den Auwer, M. Grigoriev, J.-C. Berthet, C. Hennig, A. Scheinost and P. Moisy, "Thermodynamics and structure of actinide(IV) complexes with nitrilotriacetic acid," *Inorg. Chem.,* vol. 48, pp. 3943-3953, 2009.

[52] J. Belle and R. M. Berman, "Thorium dioxide -- Properties and nuclear applications," US department of Energy, DOE/NE-0060, 1981.

[53] F. Smith, R. E. Mesmer and D. R. McTaggart, "The solubility of thorium fluoride in nictric acid-hydrofluoric acid solution between 25 and 100°C," *J. Inorg. Nucl. Chem,* vol. 43, pp. 541-547, 1981.

Partie II :

Cinétique, mécanisme et optimisation de la dissolution

II- Cinétique, mécanisme et optimisation de la dissolution

La dissolution en milieu aqueux est fréquemment utilisée, par exemple en géochimie ou en hydrométallurgie. La compréhension des mécanismes réactionnels de dissolution a donc fait l'objet de nombreuses recherches, la plupart de ces études concernant la dissolution d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. Deux mécanismes différents sont proposés dans la littérature : un mécanisme réactionnel de surface et un mécanisme diffusif.

D'une manière générale, on distinguera ces deux types de mécanisme par l'analyse de plusieurs paramètres. Tout d'abord, une énergie d'activation supérieure à 40 kJ/mol correspond généralement à un mécanisme contrôlé par des réactions chimiques, et inférieur à 20 kJ/mol par la diffusion [1]. Ensuite, la variation de la concentration en élément dissous est linéaire en fonction du temps pour un mécanisme de surface, et proportionnelle à $t^{1/2}$ pour un mécanisme diffusif [2].

La majorité des réactions de dissolutions d'oxyde se font par un mécanisme de surface qui comporte trois étapes :

- Adsorption d'ions (ligands, protons, hydroxydes) sur les sites de surface du solide
- Réaction chimique entre les éléments de surface et les éléments adsorbés et/ou réorganisation électronique des atomes de surface qui conduit à la formation de complexes
- Désorption des complexes formés

L'étape la plus lente, qui contrôle la dissolution, est généralement la désorption.

Il existe plusieurs modélisations des phénomènes d'adsorption-désorption. Crundwell [1] et Claparède [3] ont répertorié les modèles les plus fréquemment utilisés. Le plus simple, appelé modèle d'adsorption, consiste à considérer la proportion de surface θ occupée par une espèce L. On note donc la proportion de surface libre (1 - θ). La vitesse d'adsorption r_{ads} est alors définie par :

$$r_{ads} = k_1[L](1-\theta) - k_{-1}\theta$$

Avec [L] la concentration de l'espèce en solution, k_1 la constante d'adsorption et k_{-1} la constante de désorption de l'espèce L seule, sans solubilisation d'éléments de la surface. A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est nulle. On peut donc écrire θ en fonction des constantes et de [L] :

$$\theta = \frac{k_1[L]}{k_{-1} + k_1[L]}$$

L'hypothèse de ce modèle est que la vitesse de dissolution V_d est proportionnelle à la proportion de sites occupés θ, et est donc fonction de la concentration en L et des constantes d'adsorption/désorption :

$$V_d = k\theta = \frac{kk_1[L]}{k_{-1} + k_1[L]}$$

Crundwell précise que si cette modélisation donne une bonne approximation pour des concentrations diluées en ligands, à forte concentration de ligands le taux de dissolution calculé atteint un palier qui n'a jamais été observé expérimentalement. De plus, cette modélisation prend en compte l'effet d'une seule espèce, généralement H^+, et ne parait donc pas adaptée dans le cas présent puisque, utilisant un mélange acide nitrique-acide fluorhydrique, plusieurs ions sont présents en solution et peuvent s'adsorber : H^+, F^- et NO_3^-.

D'après la théorie de l'état de transition, il est possible d'écrire, au voisinage de l'équilibre, la vitesse de dissolution en fonction de la surface en contact avec la solution *S*, des activités des éléments en surface a_i, des coefficients stœchiométriques $\nu_{i,k}$, de la température T, de l'affinité chimique A et du coefficient stœchiométrique moyen de la réaction globale σ :

$$V_d = k\,S \prod_i {a_i}^{\nu_{i,k}} \left(1 - e^{-\frac{A}{\sigma RT}}\right)$$

La théorie basée sur la chimie de coordination s'intéresse quant à elle à la nature du ligand adsorbé. En effet, la présence de certains éléments en surface peut accélérer ou inhiber la dissolution en modifiant l'environnement électronique du cation à solubiliser. Il a donc été postulé que la vitesse de dissolution peut s'écrire comme la somme des concentrations surfaciques des éléments de la solution aqueuse, chacun possédant un ordre partiel et une constante de réaction différents :

$$V_d = \sum_i k_i {C_i}^{\alpha_i}$$

Cependant, ces deux dernières modélisations se basent sur les concentrations surfaciques, difficilement mesurables par expériences : elles sont généralement obtenues en mesurant la différence entre la concentration initiale et la concentration des constituants en solution après que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Toutefois, les méthodes de mesure utilisées (titrages, sondes spécifiques) peuvent interférer avec d'autres espèces de la solution. Les quantités adsorbées sont aussi souvent tellement faibles qu'elles ne sont pas détectables par cette méthode. C'est pourquoi la plupart des expérimentateurs utilisent l'approche de A.C. Lasaga [2], souvent de manière simplifiée, qui propose une loi empirique à partir des concentrations en solution. Celle-ci a déjà été vérifiée sur de nombreux oxydes :

$$V_d = k_0 S_S e^{-\frac{Ea}{RT}} g(I) \prod_i (i)^{n_i} f(\Delta_R G) \qquad (1)$$

Avec k la constante de vitesse de dissolution, S_S la surface spécifique du solide en $m^2.g^{-1}$, E_a l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), (i) l'activité de l'espèce i en solution, n_i l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce i, g(I) une fonction de la force ionique du milieu et $f(\Delta_R G)$ une fonction de la variation d'enthalpie libre. Cette dernière est particulièrement difficile à obtenir de manière expérimentale et est souvent négligée dans les modélisations.

On remarque que, dans cette formule, l'hétérogénéité de la surface n'est pas considérée, de même que sa modification au cours du temps.

Dans un premier temps, nous avons essayé d'étudier la cinétique de dissolution de l'oxyde de thorium avec le modèle empirique de Lasaga.

II- 1. Cinétique de dissolution de ThO_2

Comme précisé dans la première partie (I- 1.2.3.), la vitesse de dissolution de l'oxyde de thorium diminue au fur et à mesure que la concentration en thorium augmente dans la solution. Le taux maximal de dissolution se mesure donc en début de réaction, c'est-à-dire dans les premiers instants de contact entre le solide et la solution. L'étude multiparamétrique a donc été effectuée en comparant les taux initiaux de dissolution de chacune des expériences. Le taux initial de dissolution est calculé en traçant la tangente à l'origine, prise sur les 3 premiers points (jusqu'à 5 minutes) des courbes donnant le pourcentage de masse dissoute en fonction du temps. Le taux initial de dissolution ainsi obtenu (noté $\frac{d\%Th}{dt}(0)$ dans la suite du manuscrit, en %Th solubilisé/min) est étudié en fonction du ou des paramètres variables.

II- 1.1. Modèle cinétique empirique de Lasaga

Afin d'obtenir une formule mathématique empirique qui prend en compte chacun des paramètres étudiés, l'hypothèse a été formulée qu'ils sont tous indépendants les uns des autres. On peut donc écrire :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = k * f(surface\ spécifique) * g(température) * h(C_{HNO3}) * i(C_{HF}) \quad (2)$$

Avec k une constante, produit de la constante de vitesse et des fonctions de paramètres non-étudiés ici mais considérés constants, tels que la rugosité de la surface des oxydes ou le rapport masse de dioxyde de thorium sur le volume du milieu de dissolution, et *f*, *g*, *h* et *i* des expressions mathématiques à établir en fonction des paramètres variables et indépendants. Les concentrations en acide nitrique et en acide fluorhydrique sont comprises respectivement dans les intervalles [1 M ; 10 M] et [0,5 mM ; 50 mM]. L'acide nitrique étant entre 20 et 10 000 fois plus concentré que l'acide fluorhydrique, il a été admis que la force ionique du milieu provient exclusivement de sa dissociation. Elle est donc prise en compte dans la fonction *h*.

II- 1.1.a. Surface spécifique : détermination de $f(S_S)$

L'état de surface est un paramètre important lors d'une réaction de dissolution. Il est probable que les surfaces des combustibles retraités présentent des propriétés physiques très différentes des nôtres, que ce soit à cause de la voie de synthèse différente ou de la période d'irradiation en réacteur. Cependant, le procédé de retraitement ne peut pas être adapté à chacune de ces surfaces industriellement. Il faut donc proposer un système qui puisse prendre en compte tous les types de surface rencontrés. Une étude exhaustive n'est pas possible car les combustibles irradiés ne sont généralement pas caractérisés en sortie de réacteur. Nous allons donc étudier la variation du taux initial de dissolution en fonction de la surface spécifique.

L'évolution du taux initial de dissolution en fonction de la surface spécifique a été déterminée à partir de plusieurs expériences sur des poudres calcinées à différentes températures. La Figure II-1 montre le comportement linéaire du taux initial de dissolution en fonction de la surface spécifique.

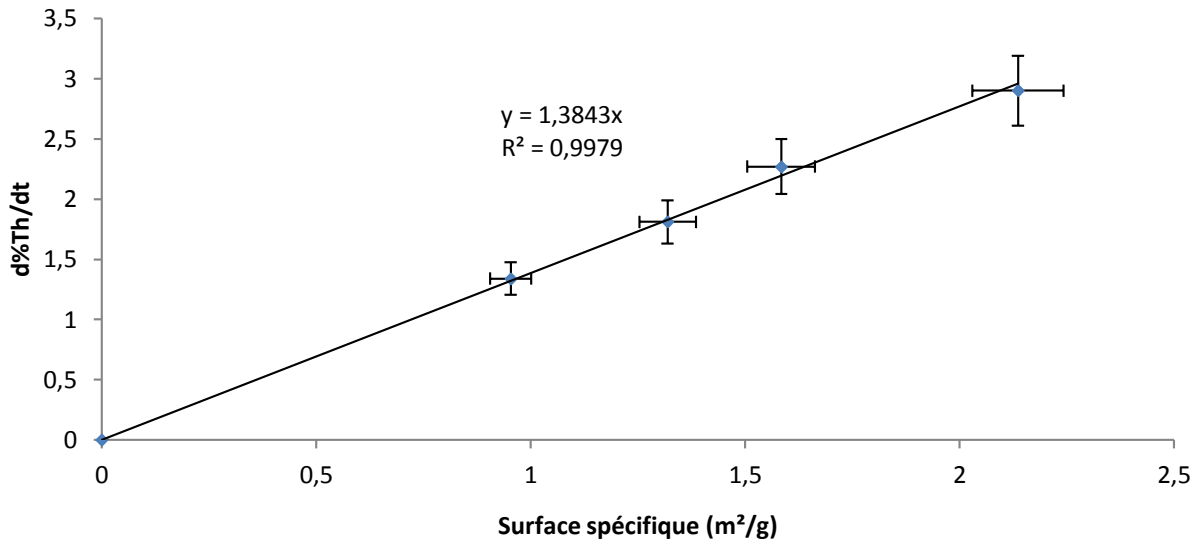


Figure II-1 : Taux initial de dissolution en fonction de la surface spécifique, dissolution à C_{HNO3} 5M, C_{HF} 5mM et 50°C, 130 mg dans 20 mL

La fonction *f*(surface spécifique) est linéaire, et on peut réécrire la formule globale (1) :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = A\, S_S \qquad (3)$$

Avec S_S la surface spécifique et A = k**g*(T)**h*(C_{HNO3})**i*(C_{HF}). Dans les conditions expérimentales fixées pour cette expérience, A vaut 1,4.

II- 1.1.b. Température : détermination de *g(T)*

Plusieurs études ont modélisé l'impact de la température sur la vitesse de dissolution par une loi d'Arrhenius [4, 5, 6], avec une énergie d'activation E_a comprise entre 33,5 kJ/mol et 108,9 kJ/mol [4]. Il est donc possible d'écrire :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = Be^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad (4)$$

Dans laquelle B = K S_S $h(C_{HNO3})$ $i(C_{HF})$, E_a est l'énergie d'activation en J/mol, R la constante des gaz parfaits en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et T la température en K.

Nous avons réalisé des expériences à différentes températures. Plusieurs milieux de dissolution ont été comparés pour vérifier l'hypothèse que les concentrations en acide et la température sont des paramètres indépendants. Afin de s'affranchir de différences morphologiques non contrôlées, un même lot d'oxydes a été utilisé.

La première série d'expériences a été effectuée pour une concentration en acide fluorhydrique constante, fixée à 5mM, et une concentration en acide nitrique variable de 1 M à 10 M. Pour la seconde série, nous avons maintenu la concentration en acide nitrique constante à 5 M, alors que la concentration en acide fluorhydrique variait de 1 mM à 50 mM. Pour chaque milieu, quatre expériences ont été réalisées à plusieurs températures comprises entre 30°C et 70°C.

L'énergie d'activation est déterminée en traçant le logarithme néperien du taux initial de dissolution en fonction de l'inverse de la température, la courbe obtenue est une droite dont le coefficient directeur est proportionnel à l'énergie d'activation :

$$\ln\left(\frac{d\%Th}{dt}\right) = \ln(B) - \frac{E_a}{RT} \qquad (5)$$

Nos résultats, présentés sur la Figure II-2, sont en accord avec ceux publiés dans la littérature : la cinétique de dissolution augmente avec la température selon une loi d'Arrhenius.

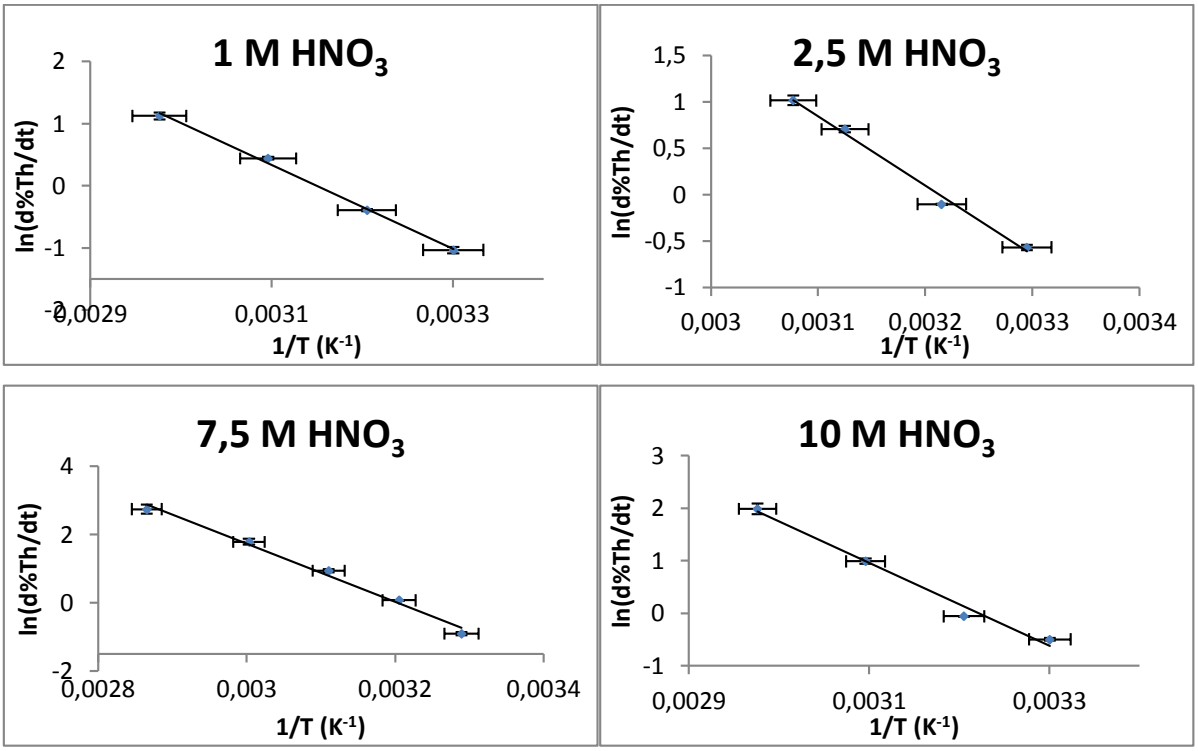


Figure II-2: Variation du taux initial de dissolution en fonction de l'inverse de la température pour quatre concentrations en acide nitrique à 5 mM HF, surface spécifique de 1,5 m²/g

Les énergies d'activation sont calculées en multipliant les pentes obtenues par régression linéaire par la constante des gaz parfaits R. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau II-1 a) et la Figure II-3.

	a) C_{HNO3} (M) à C_{HF} = 5 mM				
	1	2,5	5	7,5	10
Ea (kJ/mol)	59 ± 5	61 ± 5	63 ± 5	64 ± 5	65 ± 5

b) Données de la littérature				
13 M HNO_3 50 mM [5]	6,5 M HNO_3 2 mM HF [7]	3 N HNO_3 [8] HF inconnu	13 M HNO_3 1 à 50 mM NaF [4]	13 M HNO_3 0,03 M NaF [9]
75 kJ/mol	72 kJ/mol	44 kJ/mol	33 à 109 kJ/mol	76 kJ/mol

Tableau II-1: a) Valeurs d'énergie d'activation en fonction de la concentration en acide nitrique à C_{HF} 5mM ; surface spécifique de 1,5 m²/g ; 130 mg dans 20 mL b) données de la littérature

On observe que les valeurs d'énergie d'activation mesurées à différentes concentrations d'acide nitrique sont proches. Nous avons finalement retenu une valeur de 63 kJ/mol.

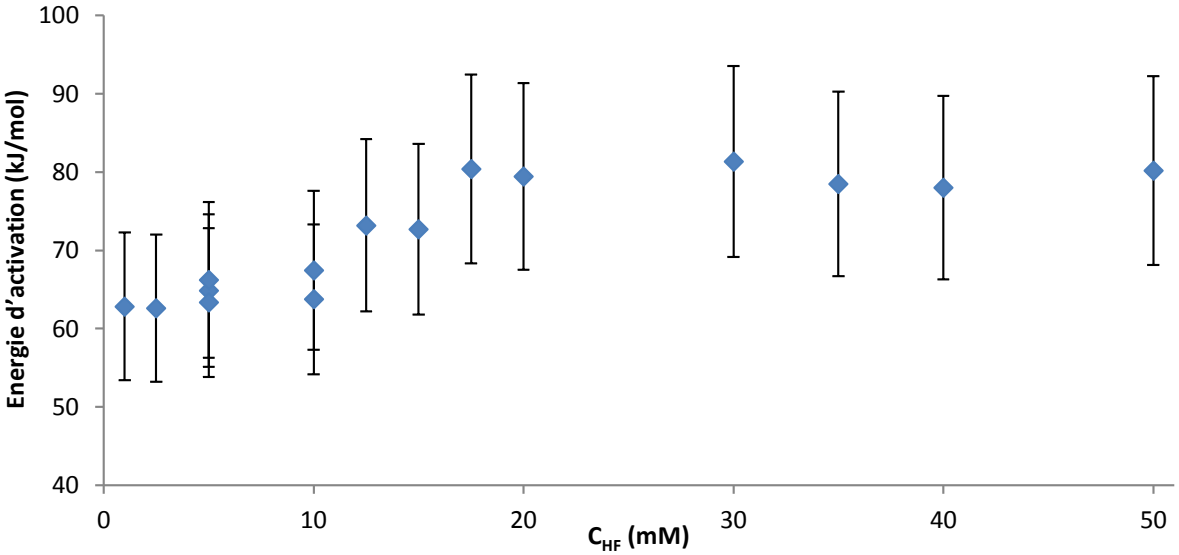


Figure II-3 : Energie d'activation en fonction de la concentration en acide fluorhydrique à 5 M HNO_3, surface spécifique normalisée

La variation de l'énergie d'activation avec la concentration d'acide fluorhydrique est par contre plus complexe. En effet, on observe une augmentation de l'énergie d'activation avec la concentration en acide fluorhydrique jusqu'à atteindre un palier à 80 kJ/mol, obtenu à partir d'une concentration d'environ 20 mM. On remarque que cette augmentation semble suivre la formation du ThF_4, montrant à nouveau l'impact de la formation du précipité sur la dissolution.

Nous avons par la suite réalisé une étude bibliographique pour comparer nos résultats. Tout d'abord, les résultats concernant l'énergie d'activation en fonction de la concentration en acide nitrique et dont les données sont rassemblées dans le Tableau II-1 b. On remarque que les valeurs d'énergie d'activation déterminées par Farrel *et al*. [5], Shying *et al*. [7], Takeuchi [8] et Srinivas *et al*. [9] sont légèrement différentes de celles obtenues dans cette étude. Farrel *et al*. ont réalisé leur étude sur un oxyde de thorium contenant 5% d'uranium, ce qui peut expliquer qu'ils obtiennent une valeur supérieure (75 kJ/mol). En effet, Akabori *et al*. [4] ont déterminé des énergies d'activation supérieures pour $(Th,U)O_2$ que pour ThO_2 dans un même milieu de dissolution : elles sont comprises entre 33 kJ/mol et 109 kJ/mol pour l'oxyde de thorium, et entre 41 kJ/mol et 147 kJ/mol pour les oxydes mixtes. Le protocole expérimental de Shying *et al*. [7] est proche de celui utilisé ici, avec une poudre de ThO_2 pure peu calcinée (surface spécifique de 3,5 m^2/g) et un rapport masse/volume de 10 g/L. La valeur qu'ils mesurent est cependant très proche de celle de Farrel *et al*. (72 kJ/mol), avec une différence de presque 10 kJ/mol par rapport à celle que nous avons obtenu. Srinivas *et al*. [9] déterminent eux aussi une valeur d'énergie d'activation similaire à celle de Farrel, et dans des conditions expérimentales proches. Enfin, trop peu de données sont fournies par Takeuchi *et al*. [8] pour expliquer la raison de sa valeur d'énergie d'activation nettement inférieure aux autres (44 kJ/mol). Nous

mesurons donc globalement une valeur d'énergie d'activation plus faible que les valeurs reportées dans la littérature.

Akabori *et al*. [4] ont étudié l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en acide fluorhydrique. Ils ont réalisé 3 expériences différentes dans de l'acide nitrique concentré à 13 M, et observé que l'énergie d'activation augmente fortement avec la concentration en acide fluorhydrique : 33 kJ/mol à 1 mM, 63 kJ/mol à 10 mM et 109 kJ/mol à 50 mM. Ces résultats montrent un effet de la concentration d'acide fluorhydrique sur l'énergie d'activation nettement supérieur à celui observé dans notre étude.

Le mécanisme réactionnel qui nous intéresse est celui de la dissolution. Nous avons donc préféré conserver la valeur d'énergie d'activation de 63 kJ/mol, obtenue pour de faibles concentrations en acide fluorhydrique, dans la suite de l'étude.

On peut donc écrire (6) :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = Be^{-\frac{63000}{RT}} \qquad (6)$$

Avec B = k S_S $h(C_{HNO3})$ $i(C_{HF})$

Une faible variation de température entraîne une différence importante sur la mesure du taux initial de dissolution : une variation de 1°C correspond à une variation du taux de dissolution de 11%. Or, le système de chauffage utilisé ne permet pas d'atteindre une température reproductible pour le premier prélèvement, pris à 2'30 : à la température maximale étudiée, on observe une variation de + 5°C à - 3°C autour de 70°C. Dans la suite du manuscrit, les taux initiaux de dissolution sont corrigés à l'aide de la relation (6) afin de comparer tous les taux de dissolution à une température équivalente.

II- 1.1.c. Acide nitrique et acide fluorhydrique : détermination de $h(C_{HNO3})$ et $i(C_{HF})$

L'acide nitrique est un acide fort. En solution aqueuse diluée, il se dissocie intégralement en H^+ et NO_3^-. A forte acidité, il ne se dissocie que partiellement. Davis *et al*. [10] ont calculé les degrés de dissociation de l'acide nitrique. Les espèces ioniques restent majoritaires jusqu'à une concentration en acide nitrique de 10 M, pour laquelle le degré de dissociation est de 0,5. Les trois espèces en présence peuvent avoir un rôle dans le mécanisme de la dissolution : HNO_3 et NO_3^- par réaction de complexation avec le thorium et H^+ par réaction

acido-basique. Il est donc intéressant de chercher l'espèce (ou les espèces) qui ont le plus d'influence.

Pour ce faire, le taux de dissolution a été étudié dans des milieux d'acidité variable mais contenant la même quantité de nitrates : HNO_3 1 M + $NaNO_3$ 4 M et HNO_3 5 M. Une expérience réalisée à HNO_3 1 M a complété la comparaison. La Figure II-4 montre que l'effet des nitrates est négligeable. Il montre aussi que la présence de sodium en grande quantité en solution a peu d'influence.

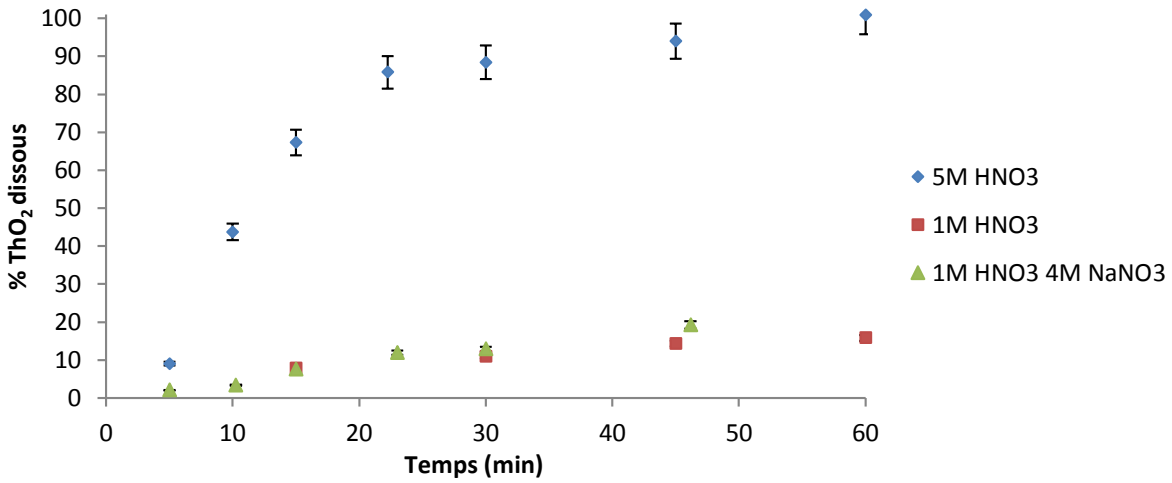


Figure II-4 : Comparaison de l'effet des nitrates et des protons sur la dissolution, C_{HF} 5 mM, température ambiante, 6,8 m²/g, 130 mg dans 20 mL

Seules deux espèces sont donc à prendre en compte : H^+ et HNO_3 non-dissocié. Cependant, seule la concentration en acide nitrique totale est connue. Nous avons donc utilisé les données sur les degrés de dissociation et les activités ioniques de Davis *et al.* [10] pour calculer les concentrations en H^+ et en HNO_3 en fonction de la concentration en acide nitrique totale.

C_{HNO3} (M)	1	2,5	5	10
$[H^+]$	0,97	2,3	4	5
γ_{H+}	0,766	1,01	2,01	7,48
$[HNO_3]$	0,03	0,2	1	5
γ_{HNO3}	1,36	2,14	4,49	18,3

Tableau II-2 : Concentrations et coefficients d'activité de l'acide nitrique à différentes concentrations de HNO_3 [10]

Les variations du coefficient de dissociation avec la température ont été étudiées par G.C. Hood et C.A. Reilly [11] et S.L. Clegg [12]. Ils observent une légère diminution du coefficient de dissociation avec l'augmentation de la température. Celle-ci sera considérée comme négligeable dans la suite des calculs. Nous nous baserons donc uniquement sur les valeurs de Davis *et al.* [10] dans tout le domaine de température étudié.

Nous avons commencé par étudier la dépendance du taux initial de dissolution avec la concentration en acide nitrique, $h(C_{HNO3})$.

Seules les espèces H^+ et HNO_3 ont une influence sur la cinétique de dissolution. D'après l'équation empirique de Lasaga, on peut donc écrire :

$$h(C_{HNO3}) = C * (H^+)^a (HNO_3)^b \quad (7)$$

Avec $C = k * S_S * g(T) * i(C_{HF})$

Or, par définition, on a : $(H^+) = \gamma_{H+} \alpha C_{HNO3}$ et $(HNO_3) = \gamma_{HNO3}(1-\alpha)C_{HNO3}$. On peut aussi relier ces grandeurs à la constante de dissociation $K_D = \frac{C_{HNO3}(\gamma_{H+}\alpha)^2}{(1-\alpha)\gamma_{HNO3}}$. On a donc :

$$h(C_{HNO3}) = C * (\alpha\, \gamma_{H+})^a {C_{HNO3}}^a\, {\gamma_{HNO3}}^b (1-\alpha)^b {C_{HNO3}}^b \quad (8)$$

$$h(C_{HNO3}) = C * {\gamma_{H+}}^a \alpha^a {C_{HNO3}}^a \frac{(C_{HNO3}(\gamma_{H+}\alpha)^2)^b}{K_D^b} {C_{HNO3}}^b \quad (9)$$

Comme K_D est une constante, on peut poser $C' = \frac{C}{K_D^b}$ et on obtient l'expression :

$$h(C_{HNO3}) = C' * (\gamma_{H+}\alpha)^{a+2b} {C_{HNO3}}^{a+2b} = C' * (H^+)^{a+2b} \quad (10)$$

Farrel *et al*. [5] ont déterminé un ordre de réaction de 1 pour la concentration totale en acide nitrique à partir de leurs expériences et d'une étude bibliographique ; ils observent donc une variation linéaire du taux initial de dissolution avec la concentration en acide nitrique. La contribution du coefficient de dissociation et du coefficient d'activité est donc négligée, et on pourrait donc écrire (2) :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = C' * {C_{HNO_3}}^{a+2b} \quad (11)$$

Avec $a + 2b = 1$

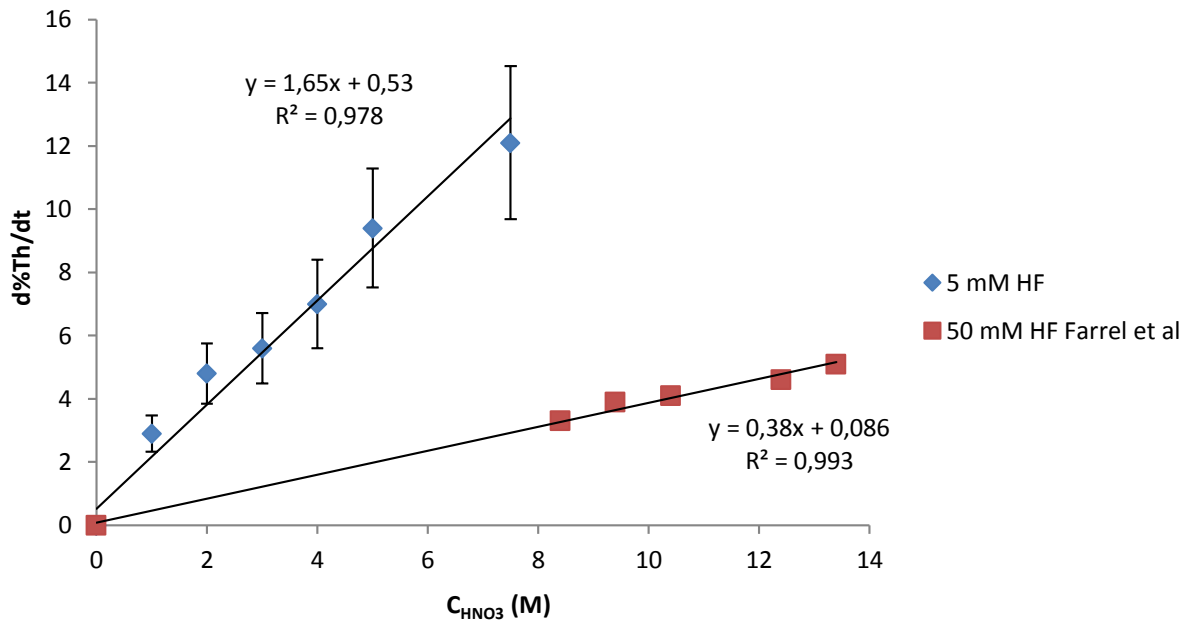


Figure II-5 : Comparaison entre la variation du taux initial de dissolution en fonction de la concentration en acide nitrique obtenue dans cette étude à 5 mM HF, 70°C, 130 mg dans 20 mL avec une poudre de surface spécifique 2,5 m²/g et celle de l'étude de Farrel *et al.* [5] à 50 mM HF, 115°C, 1 g dans 500 mL avec une poudre de surface spécifique 0,375 m²/g

On observe sur la Figure II-5 que la variation du taux initial de dissolution avec la concentration en acide nitrique est linéaire dans notre étude, comme dans celle de Farrel *et al*. On observe aussi une grande différence sur les valeurs obtenues, explicables par les conditions expérimentales utilisées différentes.

L'hypothèse que les effets des variations de l'acide nitrique et de l'acide fluorhydrique sur la dissolution sont décorrélés ayant été formulée, il est toutefois important de la vérifier. Des expériences ont donc été effectuées pour différentes concentrations en acide fluorhydrique et en acide nitrique (Figure II-6). Pour chaque concentration en acide nitrique, on observe tout d'abord une augmentation rapide du taux initial de dissolution avec la concentration en acide fluorhydrique jusqu'à atteindre un plateau limite, puis une décroissance.

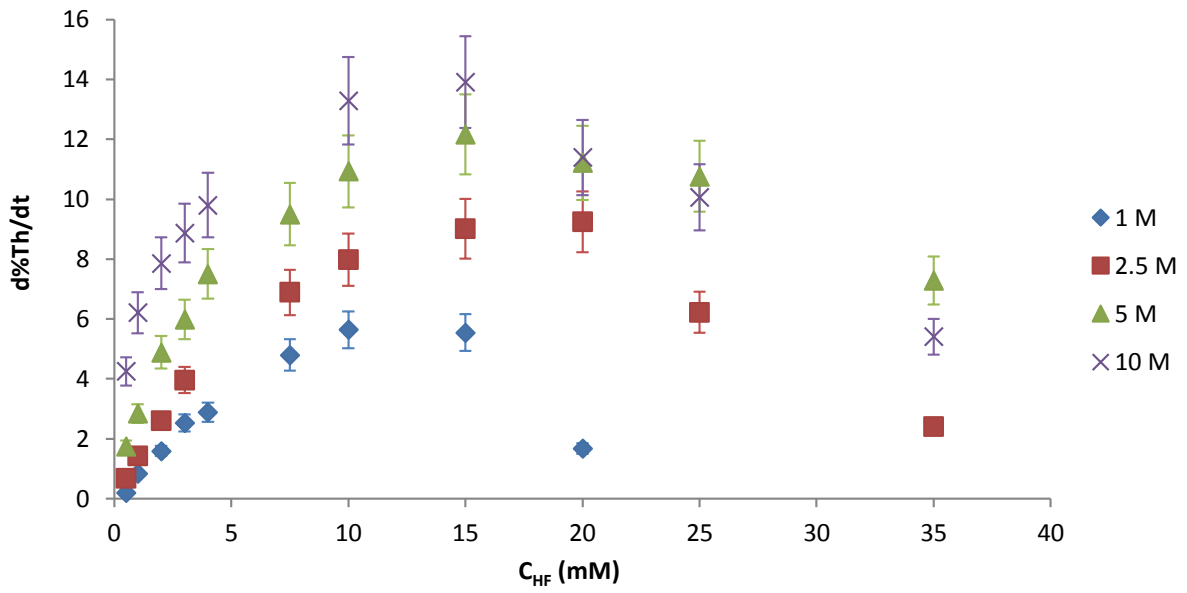


Figure II-6 : Taux initial de dissolution en fonction de la concentration initiale en acide fluorhydrique à différentes concentrations en acide nitrique à 75°C, 1 m²/g, 130 mg dans 20 mL

La présence de ce plateau de dissolution peut être expliquée par un équilibre lié à la précipitation / dissolution de ThF_4, lui-même dépendant de la concentration en acide nitrique. En effet, on observe que la chute du taux de dissolution varie avec C_{HNO3}. Ce point sera discuté plus loin dans le manuscrit. Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'intervalle [0,5 mM, 15 mM] pour la concentration en acide fluorhydrique pour simplifier le modèle qui ne rend alors pas compte de la formation du précipité. Par la suite, une correction sera ajoutée de manière à considérer la diminution du taux de dissolution avec l'apparition du ThF_4.

La Figure II-7 présente le taux initial de dissolution en fonction de C_{HNO3}. L'ordonnée à l'origine, le coefficient directeur et le coefficient de corrélation correspondants sont donnés dans le Tableau II-3.

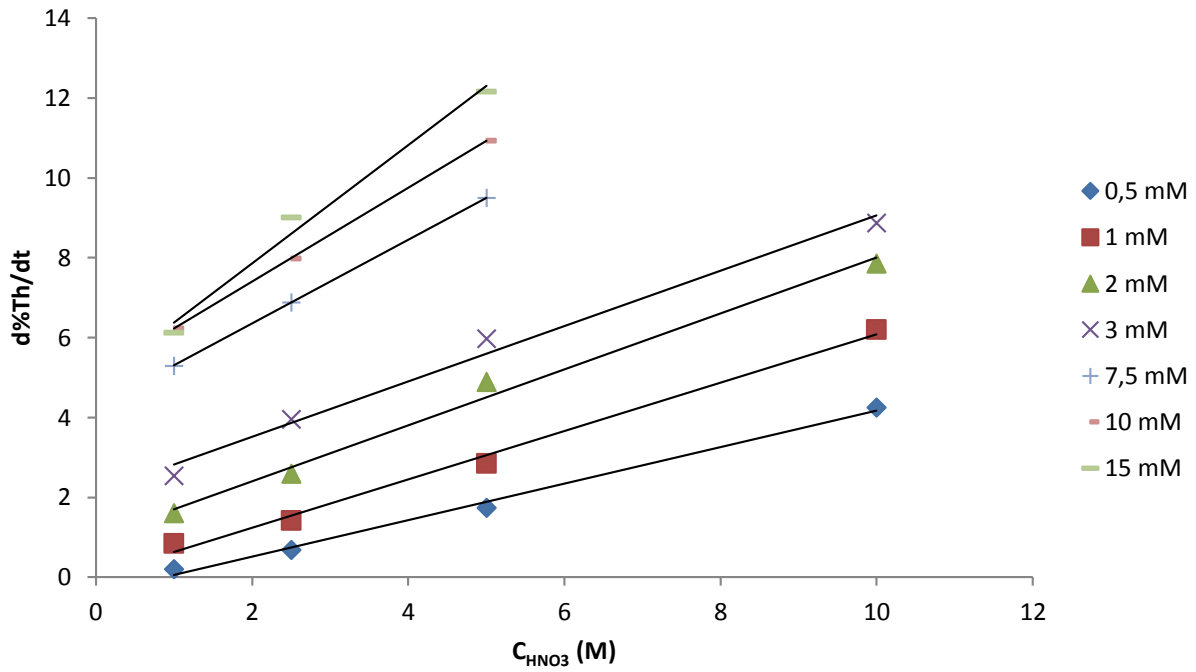


Figure II-7 : Evolution du taux initial de dissolution en fonction de la concentration en acide nitrique pour différentes concentrations en acide fluorhydrique allant de 0,5 mM à 15 mM, 70°C, 1 m²/g, 130 mg dans 20 mL

Concentration en HF (mM)	0,5	1	2	3	7,5	10	15
Coefficient directeur	0,46	0,61	0,70	0,69	1,05	1,18	1,48
Ordonnée à l'origine	-0,39	0,023	0,992	2,14	4,25	5,05	4,90
Coefficient de corrélation	0,995	0,993	0,991	0,988	1	1	0,986

Tableau II-3 : Données relatives à la régression linéaire de la Figure II-7

Bien que des droites soient systématiquement obtenues, on observe que l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, comme cela aurait dû être le cas si la variation du taux initial de dissolution admettait un ordre de 1 par rapport la concentration en acide nitrique. Nous avons donc essayé de tracer le logarithme du taux initial de dissolution en fonction du logarithme de la concentration en acide nitrique (Figure II-8). A nouveau, des droites sont obtenues. On observe cependant que la pente, qui représente l'ordre de réaction, dépend de la concentration en acide fluorhydrique (Tableau II-4). Il n'est donc pas possible d'utiliser un tel modèle.

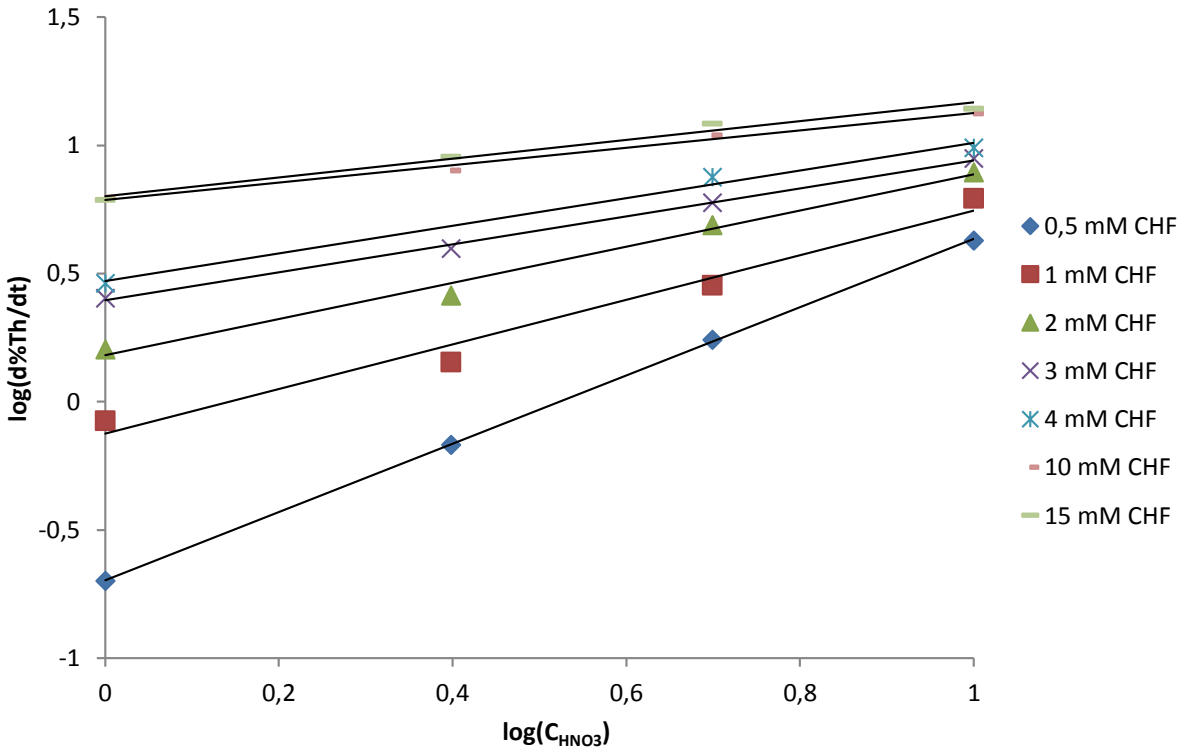


Figure II-8 : Détermination de l'ordre de réaction relatif à la concentration en acide nitrique en traçant $log(\frac{d\%Th}{dt}(0))$ en fonction de $log(C_{HNO3})$ à différentes concentrations en acide fluorhydrique

Concentration (mM)	0,5	1	2	3	7,5	10	15
Coefficient directeur	1,33	0,87	0,71	0,55	0,36	0,34	0,37
Ordonnée à l'origine	-0,70	-0,12	0,18	0,40	0,72	0,79	0,80
Coefficient de corrélation	1	0,976	0,989	0,998	0,982	0,989	0,979

Tableau II-4 : Données relatives à la régression linéaire de la Figure II-8

Après avoir corrigé chaque concentration en acide nitrique par ses coefficients de dissociation et d'activité, nous avons tracé le taux initial de dissolution en fonction de l'activité de l'acidité. La Figure II-9 donne un résultat similaire à la Figure II-8, avec des pentes dépendantes de la concentration en acide fluorhydrique.

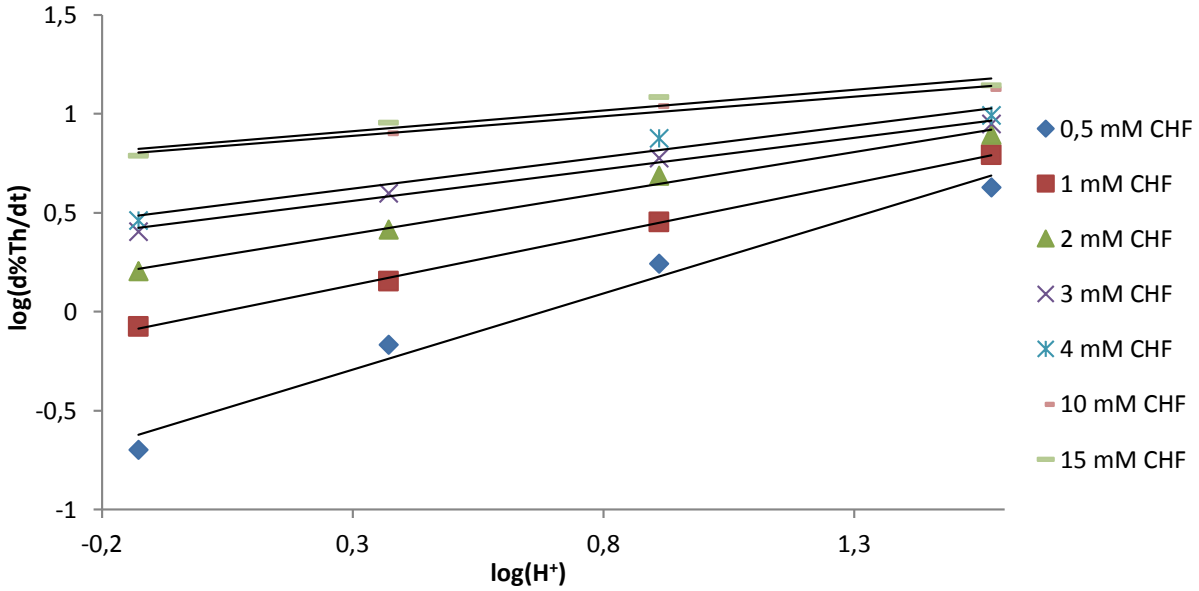


Figure II-9 : Détermination de l'ordre de réaction relatif à l'acidité en traçant $log(\frac{d\%Th}{dt}(0))$ en fonction de $log(H^+)$

Concentration (mM)	0,5	1	2	3	7,5	10	15
Coefficient directeur	0,77	0,51	0,41	0,32	0,24	0,20	0,21
Ordonnée à l'origine	-0,53	-0,020	0,27	0,46	0,75	0,83	0,85
Coefficient de corrélation	0,981	0,999	0,990	0,992	0,999	0,981	0,929

Tableau II-5 : Données relatives à la régression linéaire de la Figure II-9

Ainsi, la formule empirique de Lasaga ne peut pas être appliquée à notre système car l'influence de l'acide nitrique sur la dissolution dépend de la concentration en acide fluorhydrique. Il faut donc établir un modèle capable de prendre en compte les deux paramètres simultanément. Une étude bibliographique des modèles utilisés pour la dissolution du dioxyde de thorium va maintenant être présentée.

II- 1.2. Modèles proposés dans la littérature

II- 1.2.a. Shying, Florence et Carswell [6] [7]

Shying *et al*. utilisent aussi le formalisme de Lasaga. Ils proposent de différencier la concentration en fluorures en solution de la concentration des fluorures à la surface. Ils obtiennent alors :

$$-\frac{dThO_2}{dt} = K(F^-)(H^+)^2[F^-]_{surf}e^{-\frac{E_A}{RT}} \qquad (12)$$

Cette expression exige de connaître la concentration en fluorures adsorbés, qui est difficile à obtenir, surtout dans le cadre de dissolution industrielle de combustibles irradiés. De plus, leur détermination de l'ordre partiel en (H^+) a été réalisée après correction des valeurs de la vitesse de dissolution par l'activité des fluorures : la variation du logarithme de la vitesse de dissolution n'est sinon pas proportionnelle au logarithme de l'activité de H^+. Ils trouvent donc eux aussi un effet combiné entre les deux acides mais ne proposent pas de modèle qui le prenne en compte. Enfin, la concentration de fluorures est très faible dans le domaine d'acidité des milieux étudiés (de l'ordre de 10^{-7} M à 10^{-5} M). Or, la concentration de thorium en surface est d'environ 5.10^{-5} M (le calcul sera explicité dans le paragraphe II- 1.3.). Les taux de dissolution obtenus dans notre étude sont importants. Il paraît donc plus probable que l'espèce fluorée qui interagit avec la surface soit HF et non F^-, d'autant plus que d'après leur modèle deux fluorures sont nécessaires à la solubilisation du thorium.

Afin de pouvoir appliquer ce modèle à notre système, nous avons effectué des mesures de la concentration de fluorure en solution après avoir atteint l'équilibre d'adsorption (30 minutes au turbula). Seule la concentration en acide nitrique 1 M a été étudiée, de manière à limiter la dissolution. Cependant, même dans ce cas de faible solubilité, une dissolution supérieure à 5% a été obtenue, ce qui peut fausser les résultats. La limitation à 1 M en HNO_3 a aussi été motivée par la technique utilisée, une sonde spécifique aux fluorures. En effet, la sonde ne peut détecter que des fluorures libres, elle ne parvient pas à les détecter sous forme acide. Pour assurer son bon fonctionnement, la mesure doit donc être réalisée à un pH supérieur à 6, ce qui oblige à réaliser une forte dilution. Or, les concentrations de fluorure étudiées sont relativement faibles (0,5 mM à 50 mM), et la limite de détection par la sonde fluorure est de l'ordre de 10^{-6} M. A cause de la solubilité importante de nos oxydes et de la formation de ThF_4, les résultats n'ont pas pu être finalisés. Une analyse similaire sur de la poudre provenant de pastilles d'oxydes broyées devrait permettre de s'affranchir du problème de dissolution trop rapide, bien qu'une limitation à 1 M d'acide nitrique soit toujours nécessaire. Shying *et al*. ont toutefois déterminé les variations des fluorures en solution jusqu'à une concentration de 6,5 M HNO_3 en utilisant le radio-isotope ^{18}F en tant que traceur.

Le modèle cinétique de Shying *et al*. a donc un ordre 1 pour l'activité des fluorures en solution, un ordre 2 pour l'acidité et un ordre 1 pour la concentration surfacique en fluorure. Les auteurs proposent un mécanisme en plusieurs étapes. La première est une adsorption d'eau en surface des oxydes. Ils précisent que cette hypothèse s'appuie sur les résultats de nombreux

auteurs qui ont étudié la surface de l'oxyde par différentes techniques. Des hydroxydes sont systématiquement observés en surface, y compris lorsque les oxydes sont chauffés. Ils sont détectables jusqu'à une température de calcination de 1300°C. L'adsorption d'eau entraîne des mouvements électroniques en surface qui mènent à la dissociation des groupements hydroxyles. En milieu acide, il s'agit d'une dissociation basique, avec départ d'un hydroxyde :

$$\equiv ThOOH + H^+ \leftrightarrow \equiv ThO^+ + H_2O \qquad \text{Shy 1}$$

La deuxième étape est l'adsorption d'un fluorure, réaction rapide du fait de la charge positive de la surface :

$$\equiv ThO^+ + F^- \leftrightarrow \equiv ThOF \qquad \text{Shy 2}$$

Ils proposent ensuite une attaque du thorium par un autre fluorure libre de la solution, et, simultanément, une attaque de deux protons sur l'oxygène, qui permettent la solubilisation du thorium :

$$\equiv ThO_2ThOF + F^- + 2H^+ \leftrightarrow \equiv ThO_2^- + ThF_2^{2+} + H_2O \qquad \text{Shy 3}$$

La solubilisation du thorium permet le renouvellement de la surface en générant un site chargé négativement. La désorption se fait donc à partir de deux fluorures et de deux protons. Comme cette étape est la plus lente du mécanisme, la cinétique de dissolution en découle. On retrouve effectivement l'ordre 2 en H^+, l'ordre 1 en F^- et l'ordre 1 en espèce fluorée adsorbée.

La surface se réhydrate ensuite par adsorption de protons :

$$\equiv ThOO^- + 2\,H^+ \leftrightarrow \equiv ThO^+ + H_2O \qquad \text{Shy 4}$$

Une fois l'espèce fluoro-thoriée solubilisée, les fluorures sont rapidement libérés par réaction avec les protons :

$$ThF_2^{2+} + 2H^+ \leftrightarrow Th^{4+} + 2HF \qquad \text{Shy 5}$$

Ou avec les nitrates : $ThF^{2+} + 2NO_3^- + 2H^+ \leftrightarrow Th(NO_3)_2^{2+} + 2HF$ Shy 6

Ainsi donc, dans ce modèle, la désorption se fait à partir d'une surface protonée et de deux fluorures. Des calculs DFT ont été faits par J. Roques et D. Mbongo pour vérifier qu'il est énergétiquement possible de dissoudre l'oxyde de thorium par ce mécanisme. Les calculs, effectués sur les 3 plans les plus stables (1,0,0), (1,1,0) et (1,1,1,), qui sont donc les orientations de surface les plus probables de la poudre, montrent que le thorium n'est pas solubilisé. Ainsi, soit ce mécanisme ne correspond pas au mécanisme de dissolution de l'oxyde, soit la dissolution se fait uniquement au niveau des défauts de surface (joints de grain) et des calculs sur une surface non homogène sont nécessaires pour valider ou infirmer définitivement ce mécanisme. Cependant, ce nouveau modèle de surface est plus difficile à concevoir et demande un temps de calcul beaucoup plus long. Il n'a donc pas encore pu être réalisé.

II- 1.2.b. Takeuchi, Hanson et Wadsworth [8]

Le mécanisme proposé par Takeuchi *et al*. se décompose aussi en plusieurs étapes. De manière similaire à celui proposé par Shying *et al*., la première étape est l'adsorption/dissociation d'une molécule d'eau en surface, formant deux groupements hydroxyles :

$$\equiv ThO_2 + H_2O \rightarrow \equiv OTh(OH)_2 \qquad \text{Tak 1}$$

Cette étape étant rapide, elle n'est pas prise en compte dans le modèle de cinétique. Vient ensuite la substitution d'un ion hydroxyde par un ion fluorure selon l'équilibre :

$$\underset{\theta_1'}{\equiv OTh(OH)_2} + HF \overset{K_1}{\leftrightarrow} \underset{\theta_1}{\equiv OThFOH} + H_2O \qquad \text{Tak 2}$$

Soient θ_1 la proportion de sites ayant adsorbé un fluorure et θ_1' la proportion de sites non substitués. On a donc :

$$\theta_1 + \theta_1' = 1 \qquad (13)$$

$$K_1 = \frac{\theta_1}{\theta_1'[HF]_{tot}} \qquad (14)$$

Par substitution de θ_1' dans l'équation (14), on obtient :

$$\theta_1 = \frac{K_1[HF]_{tot}}{1 + K_1[HF]_{tot}} \quad (15)$$

La mise en solution se fait ensuite par la formation d'un complexe activé avec l'acide nitrique non-dissocié, avec un ion fluorure qui sert de site pontant pour l'acide :

$$\underset{\theta_2'}{\equiv OThFOH} + HNO_3 \overset{K_2}{\leftrightarrow} \underset{\theta_2}{\equiv OThOHF.HNO_3} \overset{k'}{\rightarrow} \text{complexe activé} \quad \text{Tak 3}$$

Ensuite, le complexe activé est désorbé, et le thorium est complexé en solution par les nitrates, libérant le fluorure. Cependant, cette dernière étape est rapide devant la formation du complexe activé. Elle n'apparaît donc pas dans la cinétique.

Soient θ_2 la proportion de sites ayant adsorbé une molécule d'acide nitrique et θ_2' la proportion de sites non couverts. On a donc :

$$\theta_2 + \theta_2' = \theta_1 \quad (16)$$

$$\theta_2 = \frac{\theta_1 K_2[HNO_3]}{1 + K_2[HNO_3]} \quad (17)$$

$[HNO_3]$ est calculée pour chaque concentration en acide nitrique C_{HNO3} à partir des données de Davis *et al.* [10]. Les valeurs sont indiquées dans ce manuscrit dans le Tableau II-2. Ils proposent aussi un modèle équivalent dans lequel l'acide nitrique s'adsorberait en surface sur les sites Th et l'acide fluorhydrique sur les hydroxydes.

Le taux de dissolution r et le taux de formation du complexe activé sont considérés équivalents. Si on appelle k_0 une constante prenant en compte le nombre sites, l'état de surface et les facteurs de conversion, et *k'* la constante cinétique de formation du complexe activé, il est possible d'écrire :

$$r = k_0 k' \theta_2 \quad (18)$$

En combinant (18), (17) et (15), on obtient :

$$r = k_0 k' \frac{K_1[HF]_{tot}}{1 + K_1[HF]_{tot}} \frac{K_2[HNO_3]}{1 + K_2[HNO_3]} \quad (19)$$

Afin de modéliser mathématiquement la dissolution de ThO_2, ils ont cherché à déterminer la valeur des constantes à partir de leurs résultats expérimentaux. Pour une concentration d'acide nitrique fixée, ils posent une constante k_{01}telle que $k_{01} = k_0 k' \frac{K_2[HNO_3]}{1+K_2[HNO_3]}$. On a alors :

$$r = k_{01} \frac{K_1[HF]_{tot}}{1 + K_1[HF]_{tot}} \qquad (20)$$

Takeuchi *et al*. ont réalisé plusieurs expériences en faisant varier l'acide fluorhydrique de 5 mM à 40 mM pour plusieurs concentrations d'acide nitrique d'une part, et plusieurs températures d'autre part. Ils observent une variation de K_1 avec ces deux paramètres (Tableau II-6 et Tableau II-7). Cependant, les auteurs ont estimé ces variations négligeables et ont choisi de prendre une valeur moyenne de 176±78 L/mol.

C_{HNO3}	2 M	3 M	4 M	5 M	6 M
K_1	254,3	187,0	159,8	203,3	230,6

Tableau II-6 : Résultats de la variation de K_1 en fonction de la concentration en acide nitrique à 50°C par Takeuchi *et al*.

Température	55°C	60°C	65°C	70°C
K_1	125,9	105,5	163,5	153,2

Tableau II-7 : Résultats de la variation de K_1 en fonction de la température à 3 M HNO_3 par Takeuchi *et al*.

De façon similaire, l'influence de la concentration d'acide nitrique peut s'écrire :

$$r = k_{02} \frac{K_2[HNO_3]}{1 + K_2[HNO_3]} \qquad (21)$$

Où k_{02} est une constante dépendant de la concentration en acide fluorhydrique et de la température. Le coefficient d'activité de HNO_3 n'est pas considéré. La constante K_2 varie légèrement avec la concentration en acide fluorhydrique et avec la température :

C_{HF}	5 mM	10 mM	20 mM	35 mM	40 mM
K_2	4,6	3,4	6,7	5,2	4,3

Tableau II-8 : Résultats de la variation de K_2 en fonction de la concentration en acide fluorhydrique, 50°C par Takeuchi *et al*.

Température	55°C	60°C	65°C	70°C
K_2	4,8	4,3	3,5	3,8

Tableau II-9 : Résultats de la variation de K_2 en fonction de la température à 0,035 M HF par Takeuchi *et al*.

A nouveau, la valeur moyenne, ici égale à 4,5, a été retenue. En reprenant (20) et (21), il est donc possible d'écrire :

$$r = k_{012}\frac{176[HF]_{tot}}{1+176[HF]_{tot}}\frac{4{,}5[HNO_3]}{1+4{,}5[HNO_3]} \qquad (22)$$

Où k_{012} dépend de la température.

Ce modèle présentant des grandeurs aisément calculables, nous l'avons utilisé pour estimer son adéquation avec nos propres résultats. La constante k_{012} a été ajustée car elle dépend aussi d'autres paramètres comme les caractéristiques du solide ou le rapport masse/volume.

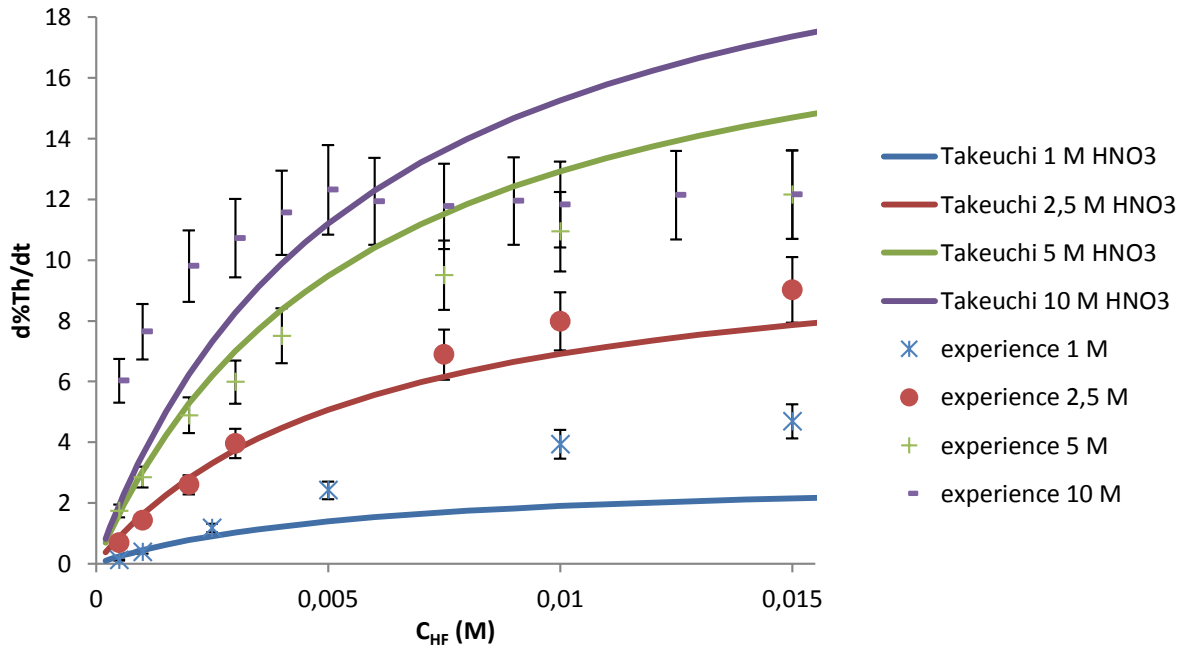


Figure II-10 : Modélisation proposée par Takeuchi *et al*. appliquée aux résultats obtenus dans notre étude à quatre concentrations en acide nitrique différentes, 70°C

La Figure II-10 présente une comparaison entre les résultats de dissolution obtenus lors d'expériences réalisées au cours de notre étude sur une poudre de surface spécifique 1 m²/g et la modélisation proposée par Takeuchi *et al*. On observe que cette modélisation est assez proche des résultats obtenus à 2,5 M HNO_3. Toutefois, aux autres concentrations, la modélisation donne des valeurs trop faibles ou trop importantes. La forme de la courbe semble toutefois correspondre aux données. Nous nous sommes donc basés sur le modèle de Takeuchi *et al*. pour établir la cinétique et le mécanisme correspondant à nos données.

II- 1.3. Modèle cinétique développé et retenu dans cette étude

Dans le modèle cinétique proposé par Takeuchi *et al*., on observe qu'une même espèce est décrite par deux grandeurs différentes. En effet, l'espèce ≡OThFOH est associée à la fois à θ_1,

proportion des sites fluorés, et à θ_2', proportion des sites fluorés non complexés avec l'acide nitrique. Nous avons décidé de modifier leur modèle en utilisant cette fois une seule notation pour la même espèce. De plus, dans l'équation Tak 1, seule l'adsorption d'eau est considérée. Or, la grande quantité des ions H^+ en solution peut modifier cette première réaction, qui avait été considérée comme négligeable car rapide.

Nous proposons donc le mécanisme suivant :

- Protonation de la surface

$$\equiv ThO_2 + H_2O + 2\ H^+ \rightarrow \equiv ThO(OH_2)_2^{2+} \qquad \textbf{méca 1}$$

Les molécules d'eau peuvent soit être directement désorbées, soit se désorber à l'étape suivante :

- Substitution d'une molécule d'eau par un fluorure

$$\equiv ThO(OH_2)_2^{2+} + HF \leftrightarrow \equiv ThF(OH)_2^{+} + H_3O^+ \qquad \textbf{méca 2}$$

- Adsorption d'une molécule d'acide nitrique non-dissociée, suivie de la formation d'un complexe activé.

$$\equiv ThF(OH)_2^{+} + HNO_3 \leftrightarrow \equiv Th(OH)_2^{+}F.HNO_3 \xrightarrow{k'} [\equiv Th(OH)_2^{+}F.HNO_3]^{\neq} \qquad \textbf{méca 3}$$

Une dernière étape permet la désorption du complexe activé et la libération du fluorure qui pourra ensuite à nouveau se sorber à la surface.

$$[\equiv ThO_2Th(OH)_2^{+}F.HNO_3]^{\neq} + 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow \equiv ThO_2 + Th(NO_3)_3^{+} + HF + 2\ H_2O \qquad \textbf{méca 4}$$

La protonation de la surface est considérée comme rapide. Elle n'intervient donc pas dans la cinétique de réaction. Soient θ_1 et θ_2 les proportions de surface occupées respectivement par un ion fluorure ($\equiv ThF(OH)_2^{+}$) et par le précurseur au complexe activé ($\equiv Th(OH)_2^{+}F.HNO_3$). La proportion de surface réactive non complexée ($\equiv ThO(OH_2)_2^{2+}$) s'écrit alors $1-\theta_1-\theta_2$.

Les relations d'équilibre associées aux réactions méca 2 et méca 3 s'écrivent :

$$\equiv ThO(OH_2)_2^{2+} + HF \leftrightarrow \equiv ThF(OH)_2^{+} + H_3O^{+} \quad \text{méca 2}$$

$$K_1 = \frac{\theta_1[H^+]}{(1-\theta_1-\theta_2)[HF]_{tot}} \quad (23)$$

$$\equiv ThF(OH)_2^{+} + HNO_3 \leftrightarrow \equiv Th(OH)_2^{+}F.HNO_3 \quad \text{méca 3}$$

$$K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_1[HNO_3]} \quad (24)$$

D'après notre hypothèse, l'étape la plus lente correspond à la formation du complexe activé. On peut donc écrire :

$$\frac{d\%Th}{dt} = k'\theta_2 C_S \quad (25)$$

Avec C_S (mol/L) la concentration en sites réactionnels rapportée au volume, telle que :

$$C_S = \frac{S_S * N_S * 10^{18} * m_{ThO2}}{N_A * V} \quad (26)$$

Dans laquelle S_S est la surface spécifique en m²/g, N_S le nombre de sites thoriés par nm², N_A le nombre d'Avogadro, V le volume du milieu de dissolution en L et m_{ThO2} la masse d'oxyde de thorium en g. Avec l'hypothèse qu'il y a 5 sites réactionnels par nm², on obtient, pour une surface spécifique de 1 m²/g, $C_S = 5.10^{-5}$ mol/L.

La constante de cinétique *k'* dépend de la température. D'après nos mesures présentées au chapitre II-1, la cinétique de dissolution suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 63 kJ/mol. Il est donc possible d'écrire : $k' = Ae^{-\frac{63000}{RT}}$ (27) (A étant le facteur pré-exponentiel qui dépend de la fréquence des collisions et des effets stériques). Pour alléger l'écriture, nous allons toutefois dans un premier temps conserver *k'* dans les équations.

En combinant (23) et (24), il est possible d'exprimer θ_2 en fonction des concentrations et des constantes d'équilibre :

$$\theta_2 = K_2\,\theta_1\,[HNO_3] \quad (28)$$

$$\theta_1 = \frac{K_1[HF]}{[H^+] + K_1[HF] + K_1K_2[HF][HNO_3]} \quad (29)$$

$$\frac{d\%Th}{dt} = \frac{k' K_1 K_2 [HF][HNO_3] C_S}{[H^+] + K_1[HF] + K_1 K_2 [HF][HNO_3]} \quad (30)$$

L'étude que nous avons effectuée s'est concentrée sur la cinétique initiale. On considère alors que C_S est constant car la dissolution est suffisamment peu avancée pour que le nombre de sites réactionnels ne soit pas modifié. La concentration en acide nitrique étant très élevée par rapport aux autres espèces présentes, on peut aussi considérer que les concentrations en protons et en acide nitrique non-dissocié restent inchangés tout au long de cette phase initiale de la dissolution. On a donc $[H^+] = [H^+]_0$ et $[HNO_3] = [HNO_3]_0$. Ces concentrations ont été calculées à partir des coefficients de dissociation de Davis *et al*. [10], donnés dans le Tableau II-2 (paragraphe II-1.1.3). Au vu de la faible concentration surfacique en thorium, et donc de la faible quantité de fluorures adsorbés, nous avons aussi formulé l'hypothèse que la concentration de fluorures en solution est constante et égale à la concentration en fluorures totale : $[HF] = C_{HF}$.

Ainsi :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = \frac{k' K_1 K_2 C_{HF} [HNO_3] C_S}{[H^+] + K_1 C_{HF} + K_1 K_2 C_{HF} [HNO_3]} \quad (31)$$

Nous avons ensuite simulé nos données expérimentales afin de déterminer les valeurs de *k'*, K_1 et K_2 en utilisant la méthode des moindres carrés. Un très bon ajustement obtenu est montré en Figure II-11, et les valeurs de constantes associées sont rassemblées dans le Tableau II-10.

K_1	10,1
K_2	149
$k'C_S$	13,3

Tableau II-10 : Valeurs des constantes obtenues pour un très bon ajustement des points expérimentaux

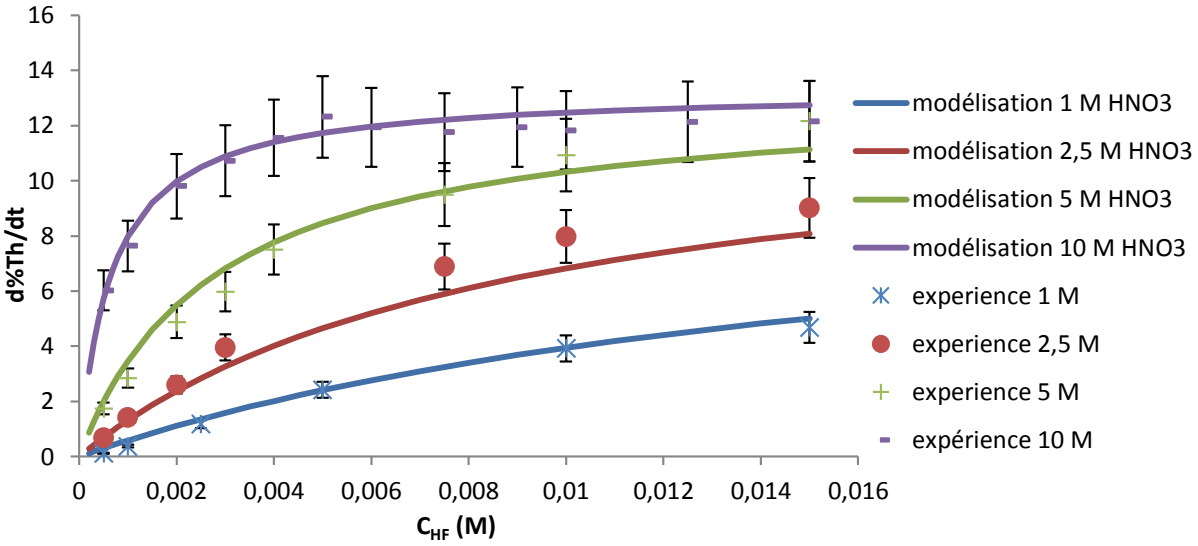


Figure II-11 : Simulation du taux initial de dissolution expérimental à l'aide de la relation (31) pour quatre concentrations en acide nitrique

On observe une très bonne adéquation avec à la fois la concentration d'acide fluorhydrique et celle de l'acide nitrique. Le modèle proposé n'est cependant valable que jusqu'à 15 mM de HF, car au-delà la formation du ThF_4 diminue le taux de dissolution. Or, ce phénomène n'a pas été pris en compte lors de la modélisation. De manière à modéliser aussi l'impact de la précipitation sur la cinétique de dissolution, nous avons considéré que le ThF_4 se forme selon la réaction suivante :

$$\equiv ThO_2ThO(OH_2)_2^{2+} + 4\ HF \xrightarrow[H^+]{} \equiv ThO_2ThF_4 + 3\ H_2O + 2 \qquad \text{méca 2b}$$

Dans un premier temps, pour simplifier les calculs, seul l'effet de la passivation de la surface par la formation du précipité est modélisé. Nous négligeons donc la diminution des fluorures en solution. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'à faible concentration en fluorures, le précipité ne se forme pas, et, à forte concentration, la diminution des fluorures en solution est négligeable devant la concentration initiale. En effet, le calcul du nombre de moles de sites réactionnels, effectué à partir de la relation (26), donne un résultat d'environ 5.10^{-6} mol pour une surface spécifique de 1 m^2/g et un nombre de sites par nanomètre carré de 5. Or, d'après nos résultats expérimentaux, le précipité est inexistant avant une concentration en acide fluorhydrique de 7,5 mM. Ce résultat est par ailleurs cohérent avec l'étude de Smith *et al.* [14] qui n'observent pas de ThF_4 pour une concentration inférieure à environ 10 mM. Nous n'avons d'ailleurs jamais observé de passivation totale de la surface à 7,5 mM. Nous allons cependant nous placer dans ce cas, pour lequel la diminution en fluorures est maximale. Il y a alors $1{,}5.10^{-}$

^{4} moles de fluorures en solution. Si la totalité du thorium en surface est transformée en ThF_4, on observe une diminution de la concentration des fluorures en solution. On a alors une quantité de fluorure en solution égale à $1{,}5.10^{-4} - 4*5.10^{-6} = 1{,}3.10^{-4}$ mol. La perte maximale en fluorures est d'environ 13%. Ayant effectué ce calcul dans les conditions les plus défavorables, nous pouvons considérer que la concentration de fluorure en solution n'est pas impactée par la formation du précipité.

Soit θ la proportion de sites passivés par du ThF_4. La proportion de sites en surface qui peut réagir pour la dissolution devient alors $C_S(1-\theta)$, avec C_S définie dans la relation (26).

A l'équilibre, l'équation méca 2b peut alors s'écrire :

$$\underset{1-\theta}{\equiv ThO_2ThO(OH_2)_2^{2+}} + 4\,HF \overset{K_{ThF4}}{\underset{H^+}{\leftrightarrows}} \underset{\theta}{\equiv ThO_2ThF_4} + 3\,H_2O + 2 \qquad \textbf{méca 2b}$$

$$K_{ThF4} = \frac{\theta[H^+]^2}{(1-\theta)C_{HF}^4} \qquad (32)$$

$$\theta = \frac{K_{ThF4}C_{HF}^4}{[H^+]^2 + K_{ThF4}C_{HF}^4} \qquad (33)$$

Seule la proportion de sites réactionnels 1-θ intervient dans la cinétique de dissolution. Par conséquent, on peut modifier la relation (25) :

$$\frac{d\%Th}{dt} = k'\theta_2 C_S(1-\theta) \qquad (34)$$

Ce qui mène, en combinant (34), (33) et (31), à la relation finale :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = \frac{k'K_1K_2C_{HF}[HNO_3]C_S}{[H^+] + K_1C_{HF} + K_1K_2C_{HF}[HNO_3]}\left(1 - \frac{K_{ThF4}C_{HF}^4}{[H^+]^2 + K_{ThF4}C_{HF}^4}\right) \qquad (35)$$

La détermination de $\mathbf{K_{ThF4}}$ est réalisée en effectuant un ajustement des constantes pour correspondre à nos valeurs expérimentales. La Figure II-12 présente un très bon ajustement, obtenu avec les constantes qui sont données dans le Tableau II-11.

.

K_1	10,1
K_2	202
$k'C_S$	13,1

K_{ThF4}	1,09E+07

Tableau II-11 : Valeurs des constantes pour un très bon ajustement en prenant en compte la formation du précipité

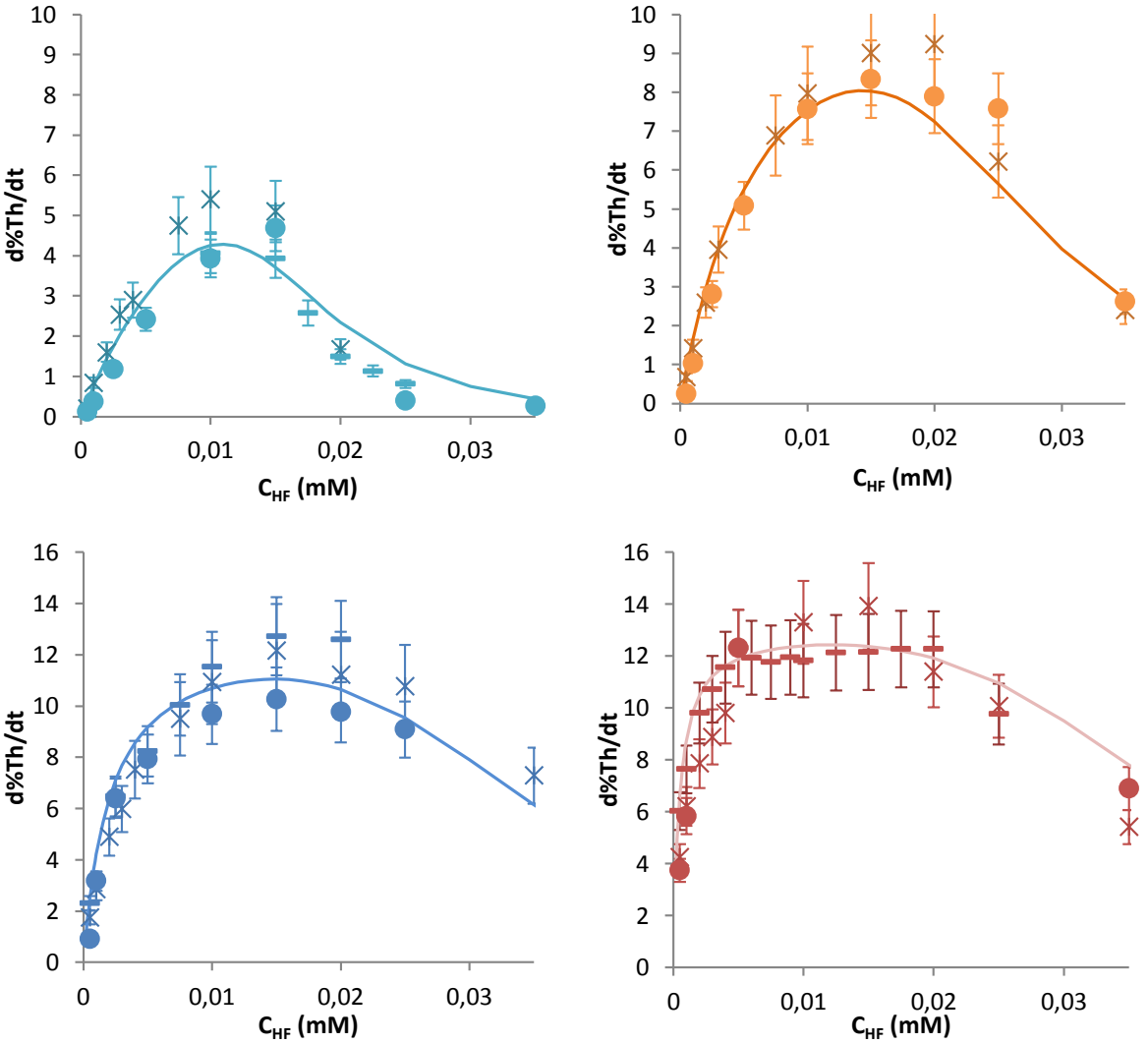


Figure II-12 : Comparaison entre les taux initiaux de dissolution versus la concentration en acide fluorhydrique obtenus par la modélisation (traits plein) et lors de trois sets de résultats expérimentaux (● expérience a, × expérience b, ▬ expérience c) en prenant en compte la formation du ThF_4 à quatre concentrations en acide nitrique (turquoise 1 M, orange 2,5 M, bleu 5 M et rouge 10 M) ; 70°C, 130 mg dans 20 mL, points expérimentaux normalisés par la surface spécifique initialement de 1 m²/g pour les expériences b et c et de 1,5 m²/g pour l'expérience a

On observe une très bonne adéquation entre la modélisation et les données expérimentales à chacune des concentrations étudiées. D'après nos mesures montrées au chapitre II-1, la cinétique de dissolution suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 63 kJ/mol. En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques, et en sachant que $k' = Ae^{-\frac{63000}{RT}}$ et $C_S = \frac{S_S * N_S * 10^{18} * m_{ThO2}}{N_A * V}$ (26), on aboutit à la relation générale suivante :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = k'\theta_2 C_S(1\text{-}\theta) \quad (25)$$

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = 9{,}5.10^{14} e^{-\frac{63000}{8{,}314T}} \frac{2.10^3 C_{HF}[HNO_3]}{[H^+]+10C_{HF}+2.10^3 C_{HF}[HNO_3]} \frac{S_S N_S m_{ThO_2}(1-\frac{1{,}1.10^7 C_{HF}^4}{[H^+]^2+1{,}1.10^7 C_{HF}^4})}{6{,}02.10^5 V} \quad (36)$$

Dans laquelle T est la température, C_{HF} la concentration initiale en acide fluorhydrique, $[H^+]$ et $[HNO_3]$ les concentrations en solution des espèces H^+ et HNO_3, S_S la surface spécifique, N_S le nombre de sites par nm² et V le volume du milieu de dissolution.

Le mécanisme finalement retenu comprend donc 5 étapes. La cinétique de dissolution se base sur la troisème étape, car c'est la plus lente. Elle consiste en une adsorption d'une molécule d'HNO_3 non-dissociée qui mène à la formation d'un complexe activé. On observe que, à faible concentration en acide fluorhydrique, le taux initial de dissolution est proportionnel à la surface spécifique et la réaction a un ordre de 1 en HF. Ces deux propriétés ne sont plus vérifiées lors de la formation du ThF_4, ce qui est effectivement pris en compte dans la modélisation proposée.

1) Protonation de la surface

$$\equiv ThO_2 + 2\ H_2O + 2\ H^+ \leftrightarrow \equiv ThO(OH_2)_2^{2+}$$

2) Adsorption d'un fluorure

$$\underset{(1\text{-}\theta_1\text{-}\theta_2)\ C_S}{\equiv ThO(OH_2)_2^+} + \underset{C_{HF}}{HF} \overset{K_1}{\leftrightarrow} \underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[H^+]}{H_3O^+}$$

3) Adsorption de HNO_3 non-dissocié

$$\underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[HNO_3]}{HNO_3} \overset{K_2}{\leftrightarrow} \underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3}$$

4) Formation du complexe activé

$$\underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3} \overset{k'}{\rightarrow} [\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq}$$

5) Désorption du complexe activé et libération du fluorure

$$[\equiv ThO_2Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq} + 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow \equiv ThO_2 + Th(NO_3)_3^+ + HF + 2\ H_2O$$

6) Formation du ThF_4

$$\underset{(1\text{-}\theta)C_S}{\equiv ThO_2ThO(OH_2)_2^{2+}} + \underset{C_{HF}}{4\ HF} \overset{K_{ThF4}}{\leftrightarrow} \underset{\theta C_S}{\equiv ThO_2ThF_4} + 3\ H_2O + \underset{[H^+]}{2\ H^+}$$

Nous remarquons tout de même que, malgré une modélisation très proche des données expérimentales, celle-ci ne prend pas en compte la différence d'énergie d'activation observée lors de la présence du précipité. Il est cependant envisageable que cette différence soit comprise dans la constante K_{ThF4}. En effet, notre étude de la variation des concentrations d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique n'a été effectuée que pour une température de 70°C. Il serait donc intéressant de rechercher la variation de K_{ThF4} avec la température.

II- 2. Optimisation de la dissolution de ThO_2

Pour optimiser un système, il faut tout d'abord définir les critères à améliorer en priorité. Comme évoqué dans l'introduction, trois principaux problèmes sont rencontrés lors de la dissolution du combustible dans le procédé THOREX : une cinétique de dissolution trop lente, un milieu de dissolution trop agressif qui provoque une corrosion élevée et la formation d'indissous qui ensuite limitent le rendement d'extraction des actinides. Ce dernier critère a été jugé prépondérant pour le bon fonctionnement de l'étape suivante du procédé THOREX, l'extraction liquide-liquide. Ainsi, les paramètres sont jugés optimaux lorsqu'ils permettent de minimiser à la fois le temps de dissolution et la corrosion.

Plusieurs études ont été effectuées sur la corrosion d'aciers inoxydables austénitiques (21% chrome et 7% nickel) utilisés dans l'industrie nucléaire en milieu acide nitrique [15] et en milieu acide nitrique / acide fluorhydrique [16, 17, 9]. Ils mettent en évidence une augmentation de la corrosion avec la température et avec la concentration d'acide fluorhydrique. Covino *et al*. [16] observent une légère diminution de la corrosion avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique (de 0,85 $mg.L.cm^{-2}.min^{-1}.mol^{-1}$ à 1,32 M HNO_3 à 0,60 $mg.L.cm^{-2}.min^{-1}.mol^{-1}$ à 3,47 M HNO_3 pour 304SS), tandis que les études de Holzworth et Snyder [17] montrent une nette augmentation du taux de corrosion avec la concentration en acide nitrique (de 0,063 $mg.cm^{-2}.min^{-1}$ à 0,5 M HNO_3 à 344 $mg.cm^{-2}.min^{-1}$ à 10 M HNO_3 pour 304L). Cette différence peut être expliquée par le fait que les concentrations en acide fluorhydrique sont plus élevées dans l'étude de Covino *et al* (0,5 M à 3,5 M) que dans celle de Holzworth et Snyder (0,05 M et 0,1 M). L'effet de l'acide nitrique semble donc moins important. Etant donné que le procédé THOREX a besoin d'une concentration assez faible en fluorure pour atteindre la dissolution totale, les résultats de Holzworth et Snyder ont été considérés. Pour limiter la corrosion, il faut donc diminuer autant que possible la concentration d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. On remarque également que le temps d'exposition influe sur la corrosion ; accélérer la dissolution permet donc aussi de diminuer la corrosion. De plus, le thorium et les produits de fission initialement présents dans le combustible, interagissent avec les fluorures lorsqu'ils passent en solution [9, 17]. Or, les fluorures, une fois complexés, sont moins corrosifs. Cet effet est particulièrement visible pour certains cations avec lesquels ils forment des complexes très stables ; c'est le cas du thorium et du zirconium. La corrosion sera donc maximale en début de réaction, ce qui signifie aussi que plus la dissolution est rapide, plus les fluorures libres seront

complexés rapidement et donc inactivés vis-à-vis de la corrosion. L'accélération de la réaction est donc un critère important pour diminuer la corrosion.

L'étude cinétique précédemment effectuée montre que la vitesse de dissolution est maximale pour une concentration en acide fluorhydrique de 15 mM et une concentration en acide nitrique de 10 M. Cependant, la formation de ThF_4 se faisant à concentration élevée en fluorures, le maximum observé correspond en réalité au moment où il y a autant de formation de ThF_4 que de dissolution. Il paraît donc judicieux de ne pas se placer au cas le plus rapide, mais à concentration en acide fluorhydrique légèrement inférieure pour laisser une marge en cas de modifications de paramètres du solide non contrôlées. Ainsi, si aucun cation n'est ajouté en début de réaction pour limiter la corrosion, un bon compromis est le milieu HNO_3 5 M HF 10 mM. Si la corrosion est limitée par d'autres facteurs, il est préférable d'augmenter la concentration en acide nitrique et donc de se placer à HNO_3 10 M, HF 10 mM. Ces résultats ne sont toutefois valables que dans les conditions utilisées ici, c'est-à-dire un rapport masse/volume de 6,5 g/L. Il faut donc vérifier l'importance de ce rapport sur la dissolution.

Des études préliminaires ont été effectuées sur l'effet de la variation du rapport masse/volume sur un même lot d'oxydes en conservant un volume constant de 20 mL et en modifiant la masse. Les conditions de la solution utilisées ici sont celles définies à la fin de la partie I : 5 M HNO_3, 5 mM HF, 50°C.

Shying *et al* [6] ont réalisé leurs expériences à concentration en acide fluorhydrique constante de 0,2 mM. Ils ont donc varié le rapport molaire n_{HF}/n_{Th}, avec n_{HF} le nombre de moles de fluorure totales en solution et n_{Th} le nombre de moles totales contenues dans le solide. Ils observent alors un fort impact sur la dissolution, et ils n'observent plus de dissolution pour un rapport masse/volume supérieur à 10 g/L. Cependant, ce résultat n'est pas étonnant puisqu'il revient à modifier la concentration surfacique d'HF.

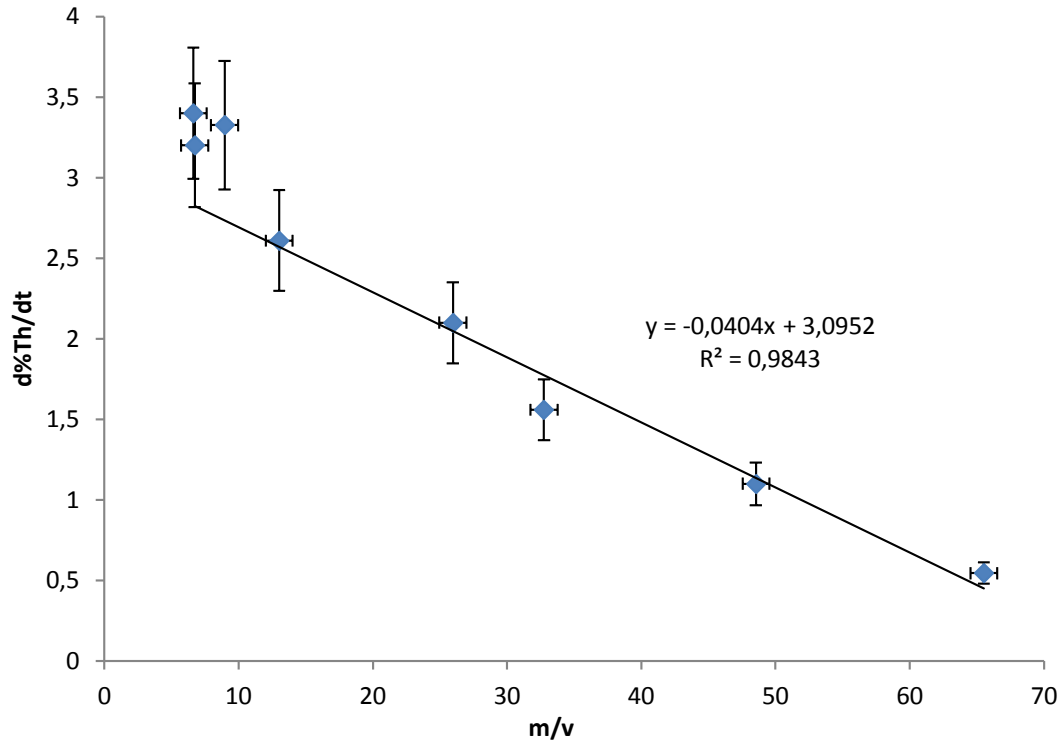


Figure II-13 : Variation du taux initial de dissolution en fonction du rapport masse/volume à 5 M HNO_3, 5mM HF, 50°C, 1 m^2/g

A concentration en acide fluorhydrique constante de 5 mM, on observe une diminution progressive et quasi linéaire du taux de dissolution avec le rapport masse/volume, ce qui est par ailleurs cohérent avec la cinétique établie dans le chapitre précédent. On obtient une diminution du taux d'un facteur environ 7 pour une augmentation du rapport m/V d'un facteur 10. A concentration en fluorures fixée, le taux initial de dissolution est donc proportionnel au rapport masse/volume. Nous avons ensuite cherché à différencier l'effet de la variation du nombre de moles d'HF de l'effet d'échelle. On observe que pour un rapport n_{HF}/n_{Th}, le taux initial de dissolution reste relativement constant tant qu'il n'y a pas formation de ThF_4. En effet, sur la Figure II-14, on observe que le plateau et la diminution du taux initial de dissolution due à l'apparition du ThF_4 est quasi identique pour les quatre rapports masse/volume étudiés. Ce constat signifie que la formation du précipité ne dépend pas de la concentration surfacique en thorium, mais de la concentration en thorium dissous. En effet, la concentration de thorium solubilisé, initialement nulle, augmente en cours de dissolution. Pour des concentrations d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique fixées, la limite de solubilité est atteinte pour une concentration donnée en thorium dissous. Quelle que soit la concentration initiale en thorium, il y aura donc formation du précipité pour la même concentration de fluorure, la différence étant le temps mis pour atteindre cette limite de solubilité. Cette observation confirme qu'il y a

dissolution de ThO_2 avant la formation du précipité au voisinage de la surface de l'oxyde, où la concentration en thorium dissous est la plus grande.

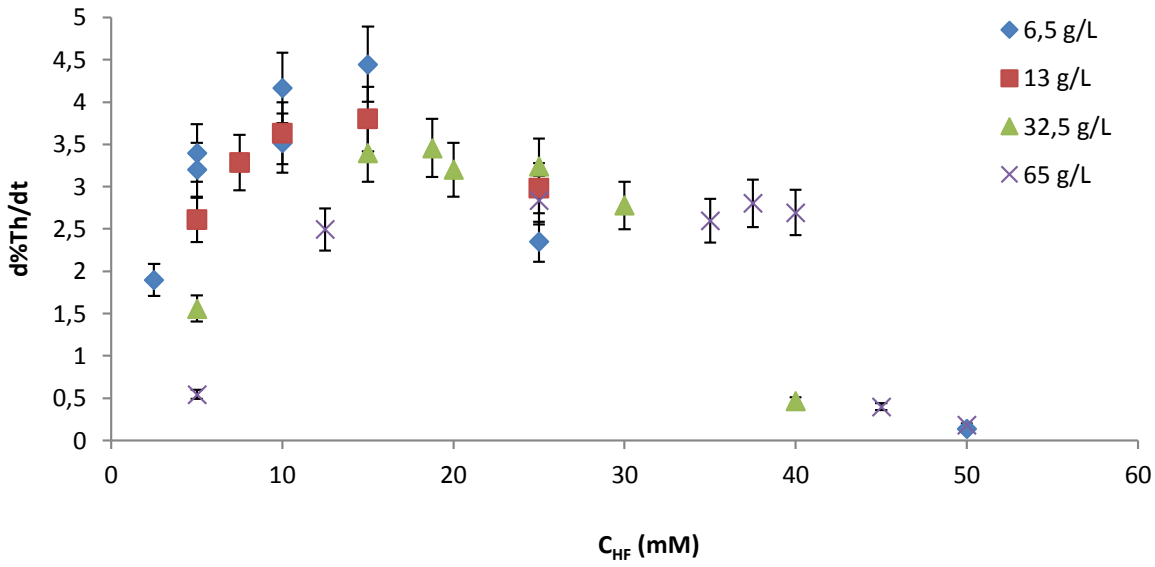


Figure II-14 : Variation du taux de dissolution en fonction de la concentration à différents rapports masse/volume à 5 M HNO_3, 5 mM HF, 50°C, 1 m^2/g

Nous avons conclu de cette étude que le rapport n_{HF}/n_{Th} est le facteur le plus important lors de la variation du rapport masse/volume. Nous avons donc comparé nos résultats de dissolution à ceux Shying *et al*. [6] et Takeuchi *et al*. [8] en normalisant par la surface spécifique, le rapport masse/volume et la température. Les résultats de l'expérience de Shying *et al*., réalisée à 6,5 M HNO_3, se situent entre nos valeurs expérimentales à 5 M HNO_3 et 10 M HNO_3, ce qui est cohérent. Les expériences de Takeuchi *et al*. ont été effectuées sur des pastilles très denses. Nous ne pouvons donc que difficilement comparer nos résultats aux leurs sans avoir préalablement évalué l'influence de la densité sur le taux de dissolution.

Nous avons effectué une série d'expériences sur de la poudre broyée de pastilles calcinées à 1400°C qui avaient une densité moyenne de 73%. Nous avons ensuite comparé nos résultats de dissolution sur poudre d'oxyde avec ceux de dissolution sur poudre broyée. La Figure II-15 montre le taux initial de dissolution en fonction de la concentration en acide fluorhydrique.

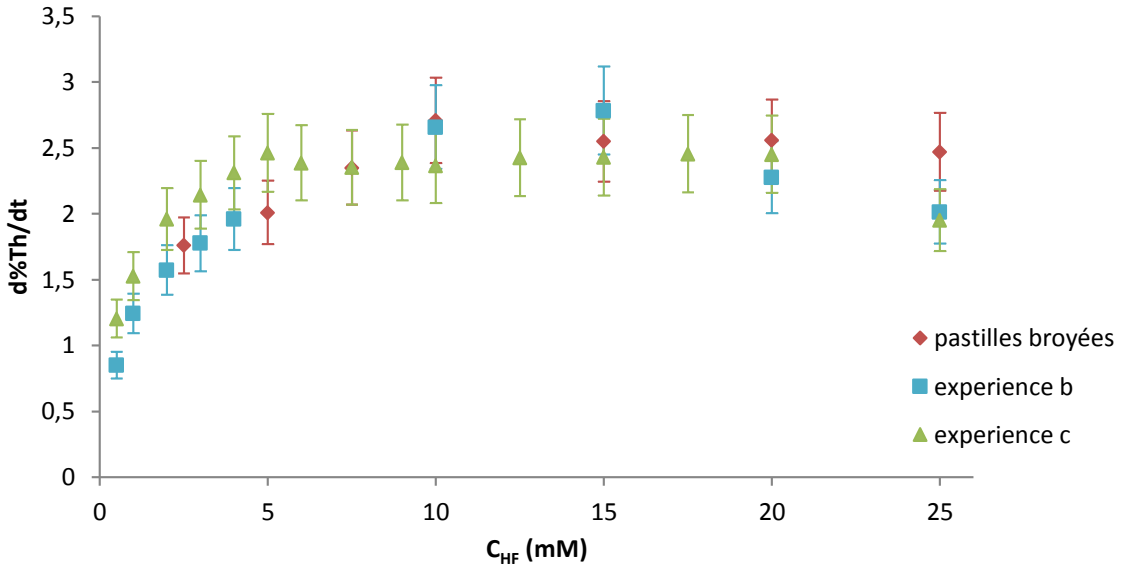


Figure II-15 : Taux initial de dissolution des pastilles broyées, surface spécifique de 0,8 m²/g, comparé aux résultats de dissolution sur poudre divisés d'un facteur 5, masse spécifique 1 m²/g, 70°C, 130 mg dans 20 mL

De manière à comparer plus facilement la forme des courbes obtenues, une division par 5 des valeurs du taux initial de dissolution sur poudre a été effectuée. On observe que la forme de la courbe est identique, avec une augmentation de la cinétique suivie d'un palier et d'une diminution due à la formation du précipité ThF_4. Ce résultat est cohérent avec les études de Takeuchi *et al*. qui ont effectué leurs expériences sur un oxyde de densité 99%, et qui observent une augmentation de la dissolution jusqu'à l'obtention d'un palier, suivi d'une descente brutale due à la formation de la couche passivante de ThF_4. La Figure II-16 montre en effet que les courbes de dissolution expérimentales obtenues dans l'étude de Takeuchi *et al*. ont le même comportement.

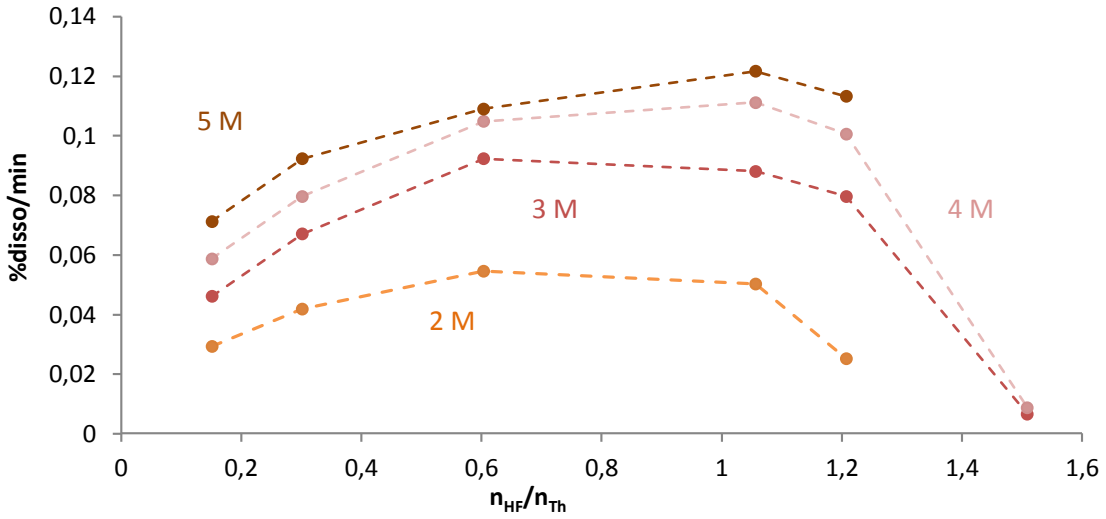


Figure II-16 : Résultats de dissolution obtenus par Takeuchi *et al*. sur des pastilles calcinées à différentes concentrations en acide nitrique (2 M, 3 M, 4 M et 5 M) ; les résultats sont normalisés par la surface spécifique de la poudre, la température et le rapport masse/volume

On remarque par contre que lors de la dissolution de pastilles frittées, le plateau de dissolution semble plus long, et la diminution plus brutale. Il est donc probable que la densité influe aussi sur la formation de ThF_4. En effet, on observe dans notre étude que le maximum de dissolution est atteint pour un rapport n_{HF}/n_{Th} de 0,6, et ce dans toutes les conditions expérimentales étudiées, tandis que dans l'étude de Takeuchi *et al*. il est atteint pour un rapport n_{HF}/n_{Th} d'environ 1.

Conclusion

En conclusion de cette partie, nous avons déterminé les paramètres cinétiques de dissolution par simulation des résultats expérimentaux, obtenus à partir d'un mécanisme réactionnel établi lors de cette étude.

Les variations du taux initial de dissolution avec la surface spécifique et le rapport masse/volume sont linéaires. La cinétique de dissolution suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 63 kJ/mol, qui passe à 109 kJ/mol lors de la formation d'une couche passivante de ThF_4. La dépendance du taux initial de dissolution avec les concentrations d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique montre qu'un équilibre de sorption des espèces H^+, HF et HNO_3 est nécessaire à la solubilisation du thorium. La formation du précipité ThF_4, qui dépend des concentrations de HF et de H^+, a été prise en compte dans l'expression de la cinétique de dissolution. La cinétique de dissolution est donnée par la cinétique de l'étape du mécanisme la plus lente. Cette étude a montré qu'il s'agissait ici de la quatrième. Le mécanisme de dissolution établi est le suivant :

1) Protonation de la surface

$$\equiv ThO_2 + 2\ H_2O + 2\ H^+ \leftrightarrow \equiv ThO(OH_2)_2^{2+}$$

2) Adsorption d'un fluorure

$$\underset{(1-\theta_1-\theta_2)\ C_S}{\equiv ThO(OH_2)_2^+} + \underset{C_{HF}}{HF} \overset{K_1}{\leftrightarrow} \underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[H^+]}{H_3O^+}$$

3) Adsorption de HNO_3 non-dissocié

$$\underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[HNO_3]}{HNO_3} \overset{K_2}{\leftrightarrow} \underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3}$$

4) Formation du complexe activé

$$\underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3} \overset{k'}{\rightarrow} [\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq}$$

5) Désorption du complexe activé et libération du fluorure

$$[\equiv ThO_2Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq} + 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow \equiv ThO_2 + Th(NO_3)_3^+ + HF + 2\ H_2O$$

6) Formation du ThF_4

$$\underset{(1-\theta)C_S}{\equiv ThO_2ThO(OH_2)_2^{2+}} + \underset{C_{HF}}{4\ HF} \overset{K_{ThF4}}{\leftrightarrow} \underset{\theta C_S}{\equiv ThO_2ThF_4} + 3\ H_2O + \underset{[H^+]}{2\ H^+}$$

La relation analytique déduite du mécanisme est :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = 9{,}5.10^{14} e^{-\frac{63000}{RT}} \frac{2.10^3 C_{HF}[HNO_3]}{[H^+] + 10C_{HF} + 2.10^3 C_{HF}[HNO_3]} \frac{S_S N_S m_{ThO2}(1 - \frac{1{,}1.10^7 [HF]_{tot}^4}{[H^+]^2 + 1{,}1.10^7 [HF]_{tot}^4})}{6{,}02.10^5 V}$$

Dans nos conditions expérimentales, le maximum de dissolution est obtenu à 15 mM HF et 10 M HNO_3. Il y a cependant une formation importante de ThF_4 à ces concentrations. Il est donc préférable de diminuer légèrement la concentration en acide fluorhydrique pour s'affranchir de paramètres incontrôlés qui pourraient modifier l'équilibre entre dissolution et précipitation. Finalement, le milieu réactionnel proposé pour la dissolution de ThO_2 est un rapport n_{HF}/n_{Th} de 0,4 et une concentration en acide nitrique de 5 M. Ce milieu présente l'avantage de minimiser les réactions de corrosion tout en conservant un excellent taux de dissolution.

Fiche résumée de la partie II

Mécanisme de dissolution :

1) Protonation de la surface

$$\equiv ThO_2 + 2\ H_2O + 2\ H^+ \leftrightarrow \equiv ThO(OH_2)_2^{2+}$$

2) Adsorption d'un fluorure

$$\underset{(1-\theta_1-\theta_2)\ C_S}{\equiv ThO(OH_2)_2^+} + \underset{C_{HF}}{HF} \overset{K_1}{\leftrightarrow} \underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[H^+]}{H_3O^+}$$

3) Adsorption de HNO_3 non-dissocié

$$\underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[HNO_3]}{HNO_3} \overset{K_2}{\leftrightarrow} \underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3}$$

4) Formation du complexe activé

$$\underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3} \overset{k'}{\rightarrow} [\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq}$$

5) Désorption du complexe activé et libération du fluorure

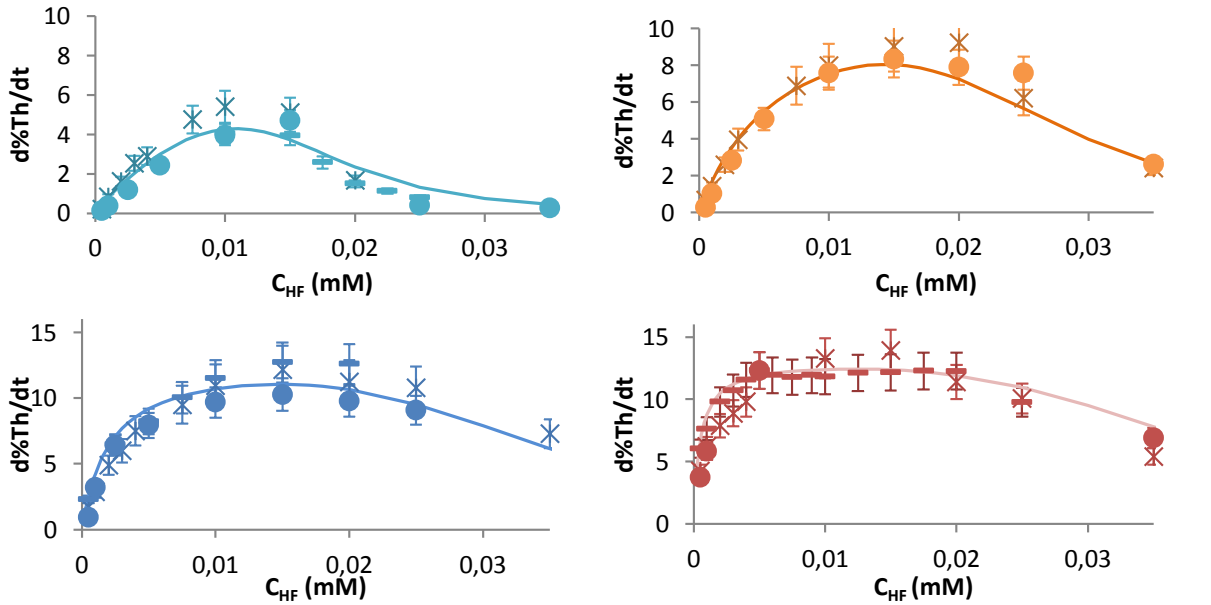
$$[\equiv ThO_2Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq} + 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow \equiv ThO_2 + Th(NO_3)_3^+ + HF + 2\ H_2O$$

6) Formation du ThF_4

$$\underset{(1-\theta)C_S}{\equiv ThO_2ThO(OH_2)_2^{2+}} + \underset{C_{HF}}{4\ HF} \overset{K_{ThF4}}{\leftrightarrow} \underset{\theta C_S}{\equiv ThO_2ThF_4} + 3\ H_2O + \underset{[H^+]}{2}$$

Cinétique de dissolution :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = 9{,}5.10^{14} e^{-\frac{63000}{RT}} \frac{2.10^3 C_{HF}[HNO_3]}{[H^+] + 10C_{HF} + 2.10^3 C_{HF}[HNO_3]} \frac{S_S N_S m_{ThO2}\left(1 - \frac{1{,}09.10^7 [HF]_{tot}^4}{[H^+]^2 + 1{,}09.10^7 [HF]_{tot}^4}\right)}{6{,}02.10^5 V}$$



Comparaison entre les taux initiaux de dissolution obtenus par la modélisation (traits plein) et lors de trois sets de résultats expérimentaux (● expérience a, X expérience b, ▬ expérience c) à quatre concentrations en acide nitrique (turquoise 1 M, orange 2,5 M, bleu 5 M et rouge 10 M)

Optimum de dissolution sur une poudre ThO_2 :

10 M HNO_3 n_{HF}/n_{Th} = 0,4 en présence de cations métalliques pour limiter la corrosion
5 M HNO_3 n_{HF}/n_{Th} = 0,4 en l'absence de cations métalliques

Références bibliographiques

[1] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I - A new theory of non-oxidation dissolution," *Hydrometallurgy,* vol. 149, pp. 252-264, 2014.

[2] A. C. Lasaga, «Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates,» *Mineralogy and Geochemistry,* vol. 31, pp. 23-86, January 1995.

[3] L. Claparède, Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes $Th_{1-x}U_xO_2$, $Th_{1-x}Ce_xO_2$ et $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, Thèse Université Montpellier 2, 2011.

[4] M. Akabori and T. Shiratori, "Dissolution of ThO_2-based oxides in nitric acid solutions at elevated temperatures," *j. of nucl. sci. and techno.,* vol. 31, no. 6, pp. 539-545, 1993.

[5] M. Farrel and S. Isaacs, "Dissolution of Urania - Thoria fuel particles in nitric acid solutions," Australian Atomic Energy Commission Research Establishment Lucas Heights, Sydney, 1965.

[6] M. E. Shying, T. M. Florence and D. J. Carswell, "Oxide dissolution mechanisms I," *J. Inorg. Chem.,* vol. 32, pp. 3493-3508, 1970.

[7] M. Shying, T. Florence and D. Carswell, "Oxide dissolution mechanisms II," *J. Inorg. Nucl. Chem.,* vol. 34, pp. 213-220, 1972.

[8] T. Takeuchi, K. C. Hanson and M. E. Wadsworth, "Kinetics and mechanism of the dissolution of thorium oxide in hydrofluoric acid and nitric acid mixtures," *J. Inorg. Nucl. Chem.,* vol. 33, pp. 1089-1098, 1971.

[9] C. Srinivas, V. Yalmali, A. S. Pente, P. K. Wattal and S. D. Misra, "Studies on Improvements in Thoria Dissolution Process for Reprocessing Application," *BARC newsletter,* vol. 326, 2012.

[10] W. Davis and H. J. De Bruin, "New activity coefficients for 0-100 percent aqueous nitric acid," *J. Inorg. Nucl. Chem.,* vol. 26, pp. 1069-1083, 1964.

[11] G. Hood and C. A. Reilly, "Ionization of strong electrolytes. VIII. Temperature coefficient of dissociation of strong acids by proton magnetic resonance," *J. Chem. Phys.,* vol. 32, pp. 127-130, 1960.

[12] S. Clegg and P. Brimblecombe, "Equilibrium partial pressures and mean activity and osmotic coefficients of 0-100% nitric acid as a function of temperature," *J. Phys. Chem,* vol. 94, pp. 5369-5380, 1990.

[13] R. K. Behera and C. S. Deo, "Atomistic models to investigate thorium dioxide," *J. Phys. Condens. Matter.,* vol. 24, p. 215405, 2012.

[14] F. Smith, R. E. Mesmer and D. R. McTaggart, "The solubility of thorium fluoride in nictric acid-hydrolfluoric acid solution between 25 and 100°C," *J. Inorg. Chem,* vol. 43, pp. 541-547, 1981.

[15] P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier and D. Espinoux, "Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants," *J. of Nucl. Mater.,* vol. 375, pp. 52-64, 2008.

[16] B. S. Covino, J. V. Scalera, T. J. Driscoll and J. P. Carter, "Dissolution Behavior of 304 Stainless Steel in HNO_3/HF mixtures," *Metallurg. Trans. A,* vol. 17A, pp. 137-149, 1986.

[17] M. L. Holzworth and J. A. Snyder, "Corrosion of stainless steel in THOREX process solutions," Proceeding Metallurgy and ceramics TID-4500, 15th edition, 1959.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'étude du comportement de l'oxyde de thorium en milieu aqueux dans le but de comprendre les réactions mises en jeu dans le processus de dissolution. Pour ce faire, nous avons choisi de quantifier l'influence de plusieurs paramètres sur la vitesse de dissolution, le but final étant d'établir le mécanisme réactionnel et d'optimiser les conditions expérimentales de dissolution. Par extrapolation au retraitement des combustibles nucléaires usés à base de thorium, cette optimisation devrait permettre d'améliorer l'étape de dissolution du procédé THOREX. En effet, cette étape est très lente et requiert l'utilisation d'une faible quantité d'acide fluorhydrique, composé très corrosif vis-à-vis des matériaux de structure. La connaissance de l'influence de chaque constituant de la solution de dissolution sur la vitesse de dissolution permettrait de trouver un compromis idéal entre accélération de la dissolution et diminution de la corrosivité du milieu. Par ailleurs, l'influence des conditions physiques de dissolution (température, agitation, …) a également été regardée au cours de cette thèse ainsi que celle de la morphologie initiale du solide.

Nous avons observé que l'état morphologique du solide influe fortement sur la vitesse de dissolution. Une dissolution quantitative de tous les solides étudiés, sous forme de poudre ou de pastilles frittées, est atteinte dans le milieu de dissolution que nous avons optimisé, mais la durée nécessaire à son obtention est dix à cinquante fois plus grande pour les pastilles frittées à haute température (> 1400°C) que pour de la poudre calcinée à plus faible température (< 1400°C). La surface spécifique et surtout la densité des oxydes sont des paramètres qui peuvent accélérer ou ralentir la dissolution, mais n'empêchent pas sa réalisation.

Plusieurs méthodes de dissolution ont été testées lors de ce travail. L'utilisation d'ultrasons de puissance a mis en évidence une nette amélioration de la vitesse de dissolution par rapport à un dispositif sans agitation et à température ambiante. L'agitation et la température sont deux paramètres directement induits par l'irradiation ultrasonore. L'étude découplée de leur influence sur la vitesse de dissolution a cependant mis en évidence que la température est l'un des paramètres les plus influents sur la vitesse de dissolution. Les ultrasons n'apportent finalement aucun avantage vis-à-vis d'un système d'agitation classique chauffé à la même température.

L'étude du remplacement des fluorures par d'autres complexants du thorium a prouvé que la présence de fluorures est essentielle à l'obtention d'une dissolution totale. Paradoxalement, sa présence en trop grande quantité initie la formation d'un précipité blanc, décrit dans la littérature comme étant ThF_4.

Une étude en fonction de la concentration en acide nitrique a montré qu'une augmentation de sa concentration conduit à augmenter la cinétique de dissolution. Des essais plus poussés ont montré que l'acide nitrique intervenait à la fois pour son acidité mais également pour son aspect complexant sous forme non dissociée HNO_3.

L'analyse de ces résultats expérimentaux a conduit à proposer un mécanisme réactionnel qui rend compte de tous les effets couplés des différents paramètres. Ce mécanisme comporte 6 étapes :

1) Protonation de la surface

$$\equiv ThO_2 + 2\ H_2O + 2\ H^+ \leftrightarrow \equiv ThO(OH_2)_2^{2+}$$

2) Adsorption d'un fluorure

$$\underset{(1-\theta_1-\theta_2)\ C_S}{\equiv ThO(OH_2)_2^+} + \underset{C_{HF}}{HF} \overset{K_1}{\leftrightarrow} \underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[H^+]}{H_3O^+}$$

3) Adsorption de HNO_3 non-dissocié

$$\underset{\theta_1 C_S}{\equiv ThF(OH)_2^+} + \underset{[HNO_3]}{HNO_3} \overset{K_2}{\leftrightarrow} \underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3}$$

4) Formation du complexe activé

$$\underset{\theta_2 C_S}{\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3} \overset{k'}{\rightarrow} [\equiv Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq}$$

5) Désorption du complexe activé et libération du fluorure

$$[\equiv ThO_2Th(OH)_2^+F.HNO_3]^{\neq} + 2\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow \equiv ThO_2 + Th(NO_3)_3^+ + HF + 2\ H_2O$$

6) Formation du ThF_4

$$\underset{(1-\theta)C_S}{\equiv ThO_2ThO(OH_2)_2^{2+}} + \underset{C_{HF}}{4\ HF} \overset{K_{ThF4}}{\leftrightarrow} \underset{\theta C_S}{\equiv ThO_2ThF_4} + 3\ H_2O + \underset{[H^+]}{2\ H^+}$$

Ainsi, les fluorures sont essentiels car ils permettent à HNO_3 d'approcher la surface. Cette étape pourrait être confirmée par des calculs DFT ou par des essais expérimentaux en remplaçant l'acide nitrique par de l'acide perchlorique qui est un très faible complexant du thorium.

L'écriture et la résolution des équations cinétiques et des équilibres thermodynamiques relatifs à chacune des étapes du mécanisme réactionnel a permis d'établir une relation analytique donnant le taux de dissolution de ThO_2 en fonction des paramètres expérimentaux. Pour établir cette relation, nous avons formulé l'hypothèse que l'étape limitante est l'étape de formation du complexe activé. La relation établie est la suivante :

$$\frac{d\%Th}{dt}(0) = Ae^{-\frac{63000}{RT}} \frac{K_1 K_2 C_{HF}[HNO_3]}{[H^+] + K_1 C_{HF} + K_1 K_2 C_{HF}[HNO_3]} \frac{S_S N_S m_{ThO2}(1 - \frac{K_{ThF4}[HF]_{tot}^4}{[H^+]^2 + K_{ThF4}[HF]_{tot}^4})}{6{,}02.10^5 V}$$

Dans laquelle $\frac{\mathrm{d\%Th}}{\mathrm{dt}}(0)$ est le taux initial de dissolution, T la température, C_{HF} la concentration en acide fluorhydrique, $[HNO_3]$ la concentration d'acide nitrique non-dissocié, $[H^+]$ la concentration de proton, S_S la surface spécifique, N_S le nombre de sites réactionnels par nanomètre carré, m_{ThO2} la masse d'oxyde de thorium, V le volume du milieu de dissolution, A le facteur pré-exponentiel, et K_1, K_2 et K_{ThF4} les constantes d'équilibre associées respectivement aux réactions 2a, 3a et 2b.

Un protocole expérimental a été défini pour déterminer la cinétique initiale de dissolution en fonction des différents paramètres. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été simulés à l'aide de la relation cinétique afin de déterminer constante :

A	K_1	K_2	K_{ThF4}
$9{,}5.10^{14}$	10	2.10^2	$1{,}1.10^7$

Le bon ajustement des résultats expérimentaux avec les paramètres thermodynamiques et cinétiques montre que le mécanisme établi rend compte de tous les phénomènes observés. On confirme également que l'étape limitante est l'étape de formation du complexe activé.

Certains paramètres doivent encore être ajustés. En effet, il a été montré que l'énergie d'activation mesurée pour de grandes concentrations de HF, et donc dans le domaine de formation de ThF_4, augmente jusqu'à une valeur pallier d'environ 80 kJ/mol. La constante K_{ThF4}, qui représente la formation de ThF_4, est donc probablement fortement dépendante de la température. Ce point n'a pas pu être élucidé dans le cadre de ce travail. Néanmoins, la poursuite des études à d'autres températures, sur la base de l'approche développée ici, devrait permettre par simulation des points expérimentaux de quantifier l'effet de la température sur cette constante et donc d'améliorer la relation cinétique établie.

Le protocole expérimental, l'établissement du mécanisme et de la relation cinétique pourront être mis en œuvre pour des conditions différentes, en particulier pour une extrapolation à la cinétique de dissolution du combustible nucléaire usé. En effet, plusieurs paramètres qui impactent la vitesse de dissolution n'ont pas pu être étudiés ici, tels que la densité et le taux de

substitution de thorium. Il serait donc intéressant de quantifier l'influence que ces paramètres ont sur la cinétique de dissolution de l'oxyde de thorium et sur la cinétique de formation du précipité. Or, ces paramètres dépendent des caractéristiques du solide initialement placé en réacteur mais aussi du burn-up. En effet, les combustibles sont soumis à un flux d'irradiation important pendant leur séjour en cœur, soit par irradiation externe (flux de neutrons), soit par irradiation interne (fission, désintégration radioactive). A l'arrêt du cœur, pendant le refroidissement en piscine, les produits de fission très actifs, tels que les actinides mineurs, contribuent à la détérioration de la structure du solide lors de leur désintégration. Il est possible que l'état de surface soit aussi impacté par les changements survenus dans le cristal, modifiant sa réactivité. La présence de sites réactionnels amorphes en surface pourrait aussi favoriser la formation du précipité. Comparer la dissolution d'oxydes ayant des caractéristiques morphologiques identiques mais irradiés à différents burn-up pour voir l'influence de ce paramètre serait donc intéressant.

D'un point de vue procédé, seule l'augmentation de la température s'est révélée réellement efficace à l'augmentation de la vitesse de dissolution. Les ultrasons de puissance, bien qu'aucun apport chimique n'ait été observé, peuvent être utilisés car ils permettent de chauffer le milieu de dissolution en maintenant une agitation efficace dans l'ensemble du volume. Le système cup-horn devra toutefois être privilégié car le milieu corrosif HNO_3-HF userait les sondes très vite. Ils permettent aussi de s'affranchir de l'étape de broyage des combustibles irradiés préliminaire qui est problématique à cause de la formation de poussière radioactive très fine qui peut donc se propager. En effet, les effets mécaniques des ultrasons permettent de broyer les pastilles directement en solution.

La plus grande masse utilisée dans cette étude a été de 1,3 g. Bien qu'une étude de l'effet masse/volume ait été réalisée, les quantités sont bien trop faibles pour en déduire l'influence qu'aurait l'effet d'échelle pour une installation industrielle. Ces études sont cependant impossibles à réaliser en laboratoire à cause de la trop grande quantité de matière radioactive à manipuler.

Nous avons observé que le taux de dissolution reste constant jusqu'à environ 60% de dissolution, à partir duquel il diminue. Cela signifie donc que l'un des réactifs a fortement diminué. La dissolution a toujours été réalisée en mode statique durant les expériences. Il est cependant envisageable d'utiliser un système dynamique, de manière à conserver une quantité de réactifs suffisante pour que la réaction se produise.

Une autre possibilité permettant d'augmenter la solubilité de l'oxyde de thorium est d'insérer de l'oxyde de calcium en faible proportion (0,5% à 1%) durant la fabrication du combustible. En effet, l'atome de calcium a une taille proche de celle du thorium, permettant de former une solution solide et de ne pas dégrader la tenue mécanique des combustibles. Il sera de plus intéressant d'étudier l'impact structural qu'a l'inclusion de cet élément sur la matrice thorium pour en comprendre ses effets. Il faut cependant vérifier l'impact neutronique de la présence de calcium avant de pouvoir l'utiliser en réacteur. Cette option est déjà sérieusement envisagée en Inde.

Les études poursuivies au cours de cette thèse ont permis de préciser les réactions intervenant dans le mécanisme réactionnel et de déterminer par simulation des résultats expérimentaux les constantes de réactions. L'oxyde de thorium étant le composé majoritaire du combustible nucléaire usé, ce protocole pourra être adapté à d'autres oxydes à base de ThO_2. Ainsi, toutes les études prospectives décrites ci-dessus pourront être réalisées sur la base du modèle développé dans le cadre de ce travail.

Annexes

A) Protocole de synthèse

Une solution concentrée en nitrate de thorium est préparée à partir de sels de nitrate de thorium $Th(NO_3)_4$,nH_2O dans de l'acide nitrique de concentration environ 1 M. Un prélèvement de cette solution est pesé puis dosé par titrage colorimétrique en retour [1]. Un volume en excès connu d'EDTA est ajouté à cette solution de manière à complexer tous les ions thorium. Le colorant utilisé est le pyridylazonaphthol (PAN), qui est généralement utilisé pour le titrage des métaux. Celui-ci est jaune en l'absence d'ions métalliques et vire au bleu roi en leur présence. L'EDTA non-complexé est ensuite dosé par du sulfate de cuivre (environ 0,05 M). La concentration est ensuite obtenue par :

$$C_{Th} = \frac{C_{EDTA} * V_{EDTA} - C_{CuSO4} * C_{CuSO4}}{m}$$

Où C_{Th} la concentration en thorium en mol/g de solution, C_i et V_i les concentrations et volumes de l'espèce *i* et m la masse de nitrate de thorium titrée.

Le volume de solution de nitrate de thorium nécessaire à la formation de 15 g d'oxalate de thorium est ensuite prélevé et mis en contact avec un excès d'environ 2% d'acide oxalique concentré (entre 0,98 M et 1,02 M). L'oxalate de thorium précipite immédiatement suivant la réaction :

$$Th^{4+} + 2\ H_2C_2O_4 + (4 + n)\ H_2O \rightarrow \underset{\downarrow}{Th(C_2O_4)_2,\ nH_2O} + 4\ H_3O^+ \qquad (1)$$

L'excès en acide oxalique est limité à 2% car le rendement pourrait diminuer par création d'espèces ioniques solubles avec 3 groupements C_2O_4 ou plus. Pour améliorer le rendement et la cinétique de synthèse, la réaction se fait au goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, à 50°C et sous agitation magnétique. L'oxalate de thorium ainsi formé est lavé à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 3. En effet, un pH trop important risquerait de créer des liaisons hydroxyles parasites qui pourraient remplacer les oxalates et solubiliser partiellement le précipité. Il est cependant important de diminuer l'acidité de la poudre hydratée pour éviter la corrosion prématurée des appareils utilisés par la suite. L'oxalate de thorium est ensuite mis à sécher à l'étuve à 60°C pendant 2 à 3 jours. Cette étape permet de retirer une partie de l'eau adsorbée à la surface pour ensuite le caractériser aux rayons X. L'état morphologique de l'oxalate est important : la littérature indique qu'il influe sur la qualité de l'oxyde obtenu après traitement thermique [3, 10].

Deux traitements thermiques sous air sont ensuite appliqués sur les oxalates, avec un pas en température de 5°C/min. La décomposition des oxalates en oxyde se fait selon plusieurs étapes [3, 8]. Il y a d'abord élimination d'eau jusqu'à environ 300°C. Ensuite, deux mécanismes différents sont proposés : une décomposition directe en monoxyde et dioxyde de carbone ou un passage par des intermédiaires carbonatés instables, qui mènent tous deux à la réaction globale (2). Cette décomposition se fait entre 300°C et 400°C :

$$Th(C_2O_4)_2 \xrightarrow{\Delta\ 400°C} ThO_2 + 2CO + 2CO_2 \qquad (2)$$

Nous avons choisi d'effectuer un premier palier à 400°C pendant 5 h. Cette étape permet d'obtenir un oxyde amorphe. Un second traitement thermique sert ensuite à améliorer la cristallinité de l'oxyde. Ici, il consiste en un palier de 10 h à une température de calcination fixée entre 850°C et 1600°C. Le traitement thermique se fait par lot d'environ 5 à 6 g d'oxalates.

B) Caractérisation des échantillons solides

1) DRX

Le diffractomètre utilisé est un BRUKER AXS-D8 Advance de type Röntgen qui utilise une géométrie Bragg-Brentano (θ-θ) et est équipé d'un tube cuivre ($\lambda = 1{,}5418$ Å). Un filtre Ni est utilisé à l'avant du détecteur ponctuel NaI pour éliminer les contributions de la K_β. Les mesures ont été réalisées dans un domaine angulaire 2θ s'étendant de 12° et 70° et une vitesse d'acquisition de 4 secondes à 8 secondes par pas de 0,02°. Les identifications de phase et l'analyse des diagrammes ont été effectuées grâce aux logiciels DIFFRACPlus 2013 (version 16, Bruker AXS), qui permettent une comparaison directe avec la base de données JCPDS de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) $PDF4^+$ 2013.

2) B.E.T.

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées sur un appareil COULTER SA 3100 avec adsorption d'azote. Pour éliminer l'eau adsorbée à la surface du solide, qui réduirait donc artificiellement la surface spécifique des échantillons, ils sont préalablement dégazés pendant une heure à 100°C. Le temps de dégazage a été optimisé à une heure après des tests qui ont prouvé que ce temps de dégazage n'avait pas d'influence sur la qualité de la mesure.

3) Pycnomètre à hélium

Les mesures de densité effective ont été réalisées sur un appareil Micrometrics Accupyc II 1340 sur des pastilles pesant 1,3 g.

C) Les ultrasons de puissance : définition, principe et application

Depuis leur découverte en 1883, les ultrasons ont fait l'objet d'études approfondies qui ont permis leur développement dans de nombreux domaines industriels et médicaux. A faible puissance, les ultrasons interagissent avec leur milieu de propagation seulement de manière vibratoire. Il n'y a donc pas de modification de la matière, ce qui permet de les utiliser pour les contrôles non destructifs ou les diagnostics médicaux. Toutefois, lorsque l'amplitude des signaux sonores augmente, le phénomène de cavitation peut apparaître si l'énergie transmise au système est suffisante. On parle alors d'ultrasons de puissance. La sonochimie est l'utilisation d'ondes ultrasonores de puissance pour améliorer ou modifier des réactions chimiques.

1) Historique et applications

La sonochimie trouve ses bases dans la découverte par les Curie en 1880 de l'effet piézoélectrique et l'observation du phénomène de cavitation en 1895 par Sir John Thornycroft et Sidney Barnaby. L'invention du premier sonar en 1915 a été une étape prédominante pour le développement technologique des ultrasons. Les améliorations des systèmes électroniques à partir de 1945 ont ensuite peu à peu permis d'arriver à l'utilisation des ultrasons sur les processus chimiques, ce que on appelle aujourd'hui « sonochimie » [2].

La sonochimie a de nombreuses applications. Elle a été particulièrement développée dans l'industrie alimentaire et en médecine, où par exemple elle permet d'améliorer les conditions d'hygiène en évitant les problèmes de stérilisation du matériel coupant. Dans l'industrie chimique, ses principales applications sont le nettoyage par bains à ultrason et l'amélioration du rendement des processus chimiques (synthèse, extraction, dissolution, catalyse…).

Les premières applications des ultrasons sur les actinides sont reportées à partir de 1988. Une étude complète des effets des ultrasons sur le milieu de retraitement du combustible nucléaire, l'acide nitrique concentré en milieu aqueux, a été publiée à la fin des années 90 [3].

La production des ultrasons se fait à partir de céramiques piézo-électriques. L'effet piézo-électrique a été découvert par les frères Curie en 1880, lorsqu'ils observent que certains matériaux se polarisent sous l'effet d'une contrainte mécanique. L'année suivante, l'effet inverse se vérifie. Ainsi, en faisant passer un courant électrique dans ces matériaux, ils se mettent à vibrer périodiquement. La fréquence de vibration dépend de la nature du matériau et

de l'intensité du courant qui le traverse. Ce phénomène est utilisé dans d'autres domaines, tels que les montres à quartz ou les haut-parleurs.

Il existe différents appareils qui produisent les ultrasons. Le plus connu est le bain à ultrasons, souvent utilisé en chimie pour le nettoyage. Les puissances fournies par ce type d'appareil sont généralement faibles, et les ondes peu localisées. C'est pourquoi, pour des applications plus spécialisées, les sonoréacteurs sont préférés [4]. Ils permettent d'obtenir un faisceau d'onde avec une puissance surfacique nettement supérieure. Ils sont constitués d'un générateur relié à une sonde, elle-même composée du matériau piézoélectrique (transducteur), d'un amplificateur (booster) et d'un embout en titane qui est ensuite placé dans une solution. La Figure 0-1 présente le schéma d'un sonoréacteur :

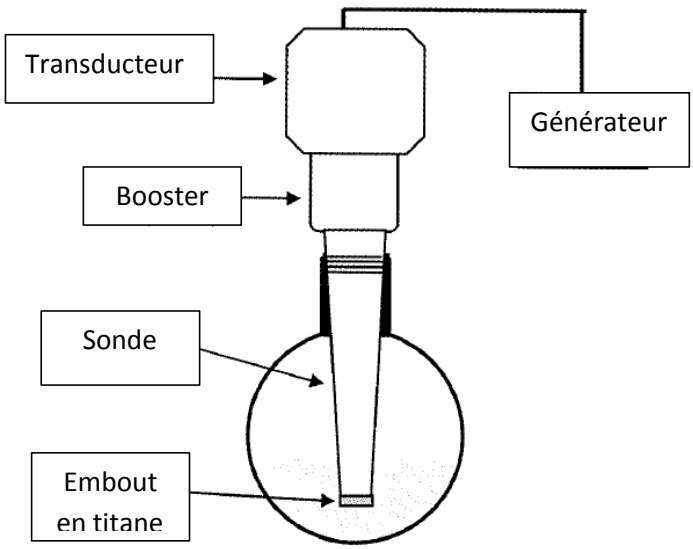


Figure 0-1 : Schéma d'un sonoréacteur (T. J. Mason [2] p 280)

2) Paramètres d'influence [5, 6]

Plusieurs paramètres peuvent modifier les effets chimiques des ultrasons :

- Fréquence

La fréquence des ultrasons utilisés influe sur la taille des bulles lors de l'implosion. En effet, plus la fréquence est grande, plus les temps de cycle compression/raréfaction sont courts, ce qui ne laisse pas assez de temps aux bulles pour croître et imploser. Le nombre de cavitations s'en trouve ainsi diminué, ainsi que leur intensité. C'est donc principalement les effets chimiques secondaires qui vont avoir une influence à haute fréquence, tandis que l'effet mécanique induit

par l'action intense de nombreuses bulles de cavitation se fera essentiellement à basse fréquence.

- Intensité (ou puissance)

Pour amorcer la cavitation, il faut fournir une énergie supérieure à celle issue des forces de cohésion du liquide. La puissance ultrasonore fournie par le générateur se dissipe ensuite dans le milieu sous forme de chaleur. Plus l'intensité fournie est grande, plus l'énergie transmise est importante. L'implosion des bulles va donc être plus violente. Il existe toutefois un maximum d'intensité à partir de laquelle la cavitation est si importante que les bulles n'implosent plus mais coalescent, créant de larges inclusions gazeuse de température très élevée dans le liquide. La sonotrode est aussi une limite à la puissance délivrée : si l'intensité est trop importante, elle risque de s'user prématurément.

- Nature du fluide et de la présence de bulles de gaz

Certains fluides, de par leurs propriétés intrinsèques comme la densité ou la viscosité, vont plus ou moins facilement caviter. L'augmentation de la viscosité favorise la cavitation : les forces de tension surfaciques étant plus faibles, il faut fournir moins de puissance acoustique au système pour amorcer la cavitation.

Injecter des bulles de gaz permet aussi d'accroitre le nombre de bulles de cavitation. Les gaz les plus couramment utilisés sont l'argon et le diazote car ce sont des gaz inertes. Il est toutefois possible de faire buller O_2, H_2 ou simplement de l'air suivant les effets que l'on désire obtenir. La nature du gaz a aussi son importance au niveau de la taille des bulles. Suivant les cas, les bulles de gaz dissoutes dans le milieu peuvent aussi réagir chimiquement avec lui pour initier ou créer de nouvelles réactions chimiques.

- Température et pression

La température est un effet complexe à analyser car elle influe sur plusieurs paramètres qui s'opposent : l'augmentation de la température augmente la viscosité, ce qui diminue les forces de cohésion du liquide et donc abaisse le niveau d'énergie à fournir au système pour amorcer la cavitation. Cependant, une augmentation de température diminue aussi les effets induits par la forte augmentation de pression et de température lors de l'implosion des bulles de cavitation.

Une augmentation de la pression extérieure peut conduire à une augmentation de la puissance seuil à fournir au système pour amorcer la cavitation.

3) Sonochimie de l'eau

Les effets des ondes ultrasonores sur l'eau ont fait l'objet de nombreuses recherches, et les réactions mises en œuvre sont désormais bien connues. Il est cependant très difficile de faire une comparaison quant à l'estimation quantitative des produits de réaction car les conditions expérimentales varient d'une étude à l'autre. La mise en œuvre de la sonochimie en milieu aqueux a été abondamment décrite dans la littérature [2, 5, 6]. Le choc thermique lors de l'implosion d'une bulle de cavité conduit à la décomposition thermique de l'eau. Les températures extrêmes obtenues conduisent à la formation des radicaux H° et HO° suivant la réaction :

$$H_2O \rightarrow H° + HO° \qquad \{ 1 \}$$

A cause de leur grande réactivité, ces composés peuvent se recombiner entre eux (environ 80% d'après [6]) pour reformer des molécules d'eau. Les 20% restants diffusent hors de la cavité, où les températures plus basses vont écourter leur temps de vie. Ils peuvent alors produire des espèces stables comme le dihydrogène et l'eau oxygénée :

$$H° + H° \rightarrow H_2 \qquad \{ 2 \}$$

$$HO° + HO° \rightarrow H_2O_2 \qquad \{ 3 \}$$

Il est aussi possible que les radicaux réagissent avec la solution, notamment avec des molécules d'eau oxygénée :

$$H° + H_2O_2 \rightarrow OH° + H_2O \qquad \{ 4 \}$$

$$OH° + H_2O_2 \rightarrow HO_2° + H_2O \qquad \{ 5 \}$$

Ces réactions n'ayant lieu que lorsque les radicaux ont diffusé dans la solution, leur contribution est moindre par rapport à {2} et {3}.

La sonochimie en milieu aqueux a donc généralement une activité oxydante due à la formation d'eau oxygénée.

4) Sonochimie en milieu acide nitrique

L'effet des ultrasons sur le milieu utilisé dans cette étude, HNO_3 + HF, n'a jamais été étudié. En effet, étant très corrosif, il peut éroder prématurément la sonotrode. Cependant, les réactions chimiques mises en jeu lors de la sonolyse de l'acide nitrique ont été établies par L. Venault [6]. La formation d'acide nitreux et une formation moins importante de H_2O_2 que dans l'eau distillée ont été observées. Deux mécanismes réactionnels ont été proposés par L. Venault [6], l'un impliquant la formation de radicaux par la sonochimie et l'autre par décomposition thermique. Ce dernier est le mécanisme majoritaire à 20kHz.

$$4\ HNO_3 \rightarrow 4\ NO_2 + 2\ H_2O + O_2 \qquad \textbf{\{ 6 \}}$$

$$2\ NO_2 \rightarrow 2\ NO + O_2 \qquad \textbf{\{ 7 \}}$$

$$2\ NO + HNO_3 + H_2O \rightarrow 3\ HNO_2 \qquad \textbf{\{ 8 \}}$$

En plus de produits gazeux, il y a donc formation de nitrites, qui peuvent ensuite réagir avec d'autres espèces en solution. Cependant, de même que pour l'eau oxygénée, leur production reste faible comparée à la concentration en acide nitrique initiale.

L'effet des ultrasons sur les fluorures n'est pas connu. Il est cependant certain que si des radicaux fluorés sont créés, ceux-ci étant extrêmement réactifs, ils formeraient de nouveaux produits de réaction avec les différentes espèces en solution.

D) Protocole de dissolution

Les milieux de dissolution sont préparés par dilution de produits chimiques de qualité « pro-analysis » des fournisseur Sigma-Aldrich, Merck et VWR avec de l'eau déionisée (18 MΩ) dans des fioles jaugées de 20 mL. Pour rendre possible les comparaisons entre les différentes expériences de dissolution, un protocole expérimental reproductible a été mis en place. Une masse définie de poudre de ThO_2 (130 mg sauf pour l'étude masse/volume) préalablement caractérisée par DRX et BET est pesée avec précision puis placée dans un récipient dépendant de la technique d'agitation choisie. Dans le cas de l'agitation magnétique et des ultrasons, un bécher de 100 mL est utilisé. Par contre, pour le turbula, agitateur mécanique en trois dimensions, il est nécessaire d'utiliser un flacon fermé.

1) Turbula

Les flacons fermés hermétiquement sont placés dans le cylindre central du turbula, séparés par du papier absorbant pour éviter qu'ils s'entrechoquent. Le turbula est ensuite lancé pendant 5 h 30 ou 6 h. Le chronomètre est lancé avec le départ du turbula. A l'arrêt du turbula, 1,5 mL de la solution sont prélevés et mis à centrifuger pendant 10 minutes afin d'analyser uniquement la solution surnageante.

Figure 0-2 : Photo du turbula

2) Ultrasons

Toutes les expériences sous ultrasons se sont déroulées sous circulation d'eau réfrigérée à 6°C. Les trois appareils utilisés pendant ce projet ont une fréquence de 20 kHz. Les premières expériences ont été réalisées avec un système cup-horn, c'est-à-dire que le thorium solide et le milieu de dissolution sont introduits dans un bécher ou un tube à essai, lui-même placé dans un liquide. L'onde ultrasonore est transmise via ce liquide (ici de l'eau) au milieu de dissolution, ce qui évite la contamination de la sonde par le thorium ainsi que sa corrosion prématurée à cause du mélange agressif de dissolution. Il y a cependant absorption d'une partie de l'intensité de l'onde par l'eau et le récipient, donc moins de puissance transmise. Un volume d'environ 50 mL d'eau distillée est placé dans le cup-horn, volume ajusté suivant la taille du récipient pour conserver une hauteur d'eau équivalente dans toutes les manipulations. Un bécher en téflon est utilisé lors de la présence d'acide fluorhydrique, sinon un bécher en verre est préféré car il absorbe moins de puissance acoustique. La puissance du sonoréacteur est imposée à 40% P_{max}, ce qui fait une puissance de 240 W. Deux méthodes différentes ont été utilisées pour les prélèvements au cours du temps. Dans un premier temps, pour ne pas faire de variation de volume, le sonoréacteur est arrêté à chaque prise de 1,5 mL, et relancé après la centrifugation et la remise dans le bécher de la solution non utilisée pour l'analyse. L'analyse des courbes a toutefois démontré que la dissolution continue pendant les conditions silencieuses, bien que le taux de dissolution soit beaucoup plus faible. Une seconde méthode a donc été mise en place. Cette fois le sonoréacteur n'est pas arrêté après la prise. Etant donné que le volume total du milieu de dissolution est de 20 mL, faire plusieurs prises rapprochées de 1,5 mL ferait une trop grosse variation de volume et pourrait perturber fortement le système. Il a donc été décidé de ne prélever que 750 µL, ce qui amène au final à des variations de volume d'environ 3 mL à 4 mL. Avec cette méthode, la remise en solution du prélèvement se fait avec environ 15 minutes de décalage. Pour les réactions rapides, les aliquotes ne sont donc pas replacés en solution.

Deux autres sonoréacteurs sont utilisés par la suite, le premier étant un Sonics avec un générateur de puissance 750 W et le second un Hielscher avec un générateur de puissance 500 W. Dans les deux cas les sonotrodes font 13 mm de diamètre et sont utilisées en sonolyse directe (Figure 0-3). Seule la seconde méthode de prélèvements est utilisée avec ces réacteurs.

Figure 0-3 : Sonolyse directe avec le réacteur Hielscher

Une calibration calorimétrique a été réalisée sur chacun des appareils utilisés.

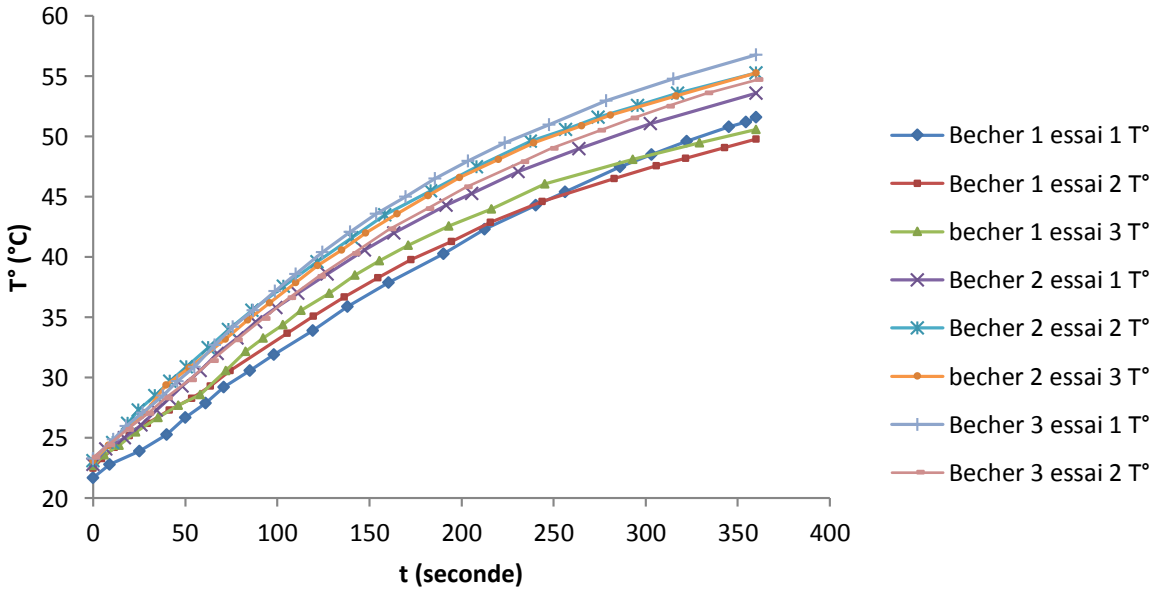


Figure 0-4 : Calibration du sonoréacteur cup-horn sur 3 béchers en téflon de contenance 100 mL différents

	dT/dt(0)	P_a (W)	$P_{fournie}$ (W)	Rendement
bécher 1	0,1478	12,36	240	5,1 %
bécher 2	0,1698	14,20	240	5,9 %
bécher 3	0,137	11,45	240	4,8 %

Calculs de la puissance acoustique P_a (W) dans le bécher à partir de la tangente à l'origine des courbes de la Figure 0-4, comparée à la puissance électrique fournie au système

La Figure 0-4 montre la calibration calorimétrique du sonoréacteur cup-horn effectuée sur 3 béchers en téflon de 100 mL. On observe des différences de température assez importantes, probablement dues à des différences d'épaisseur de la paroi, modifiant ainsi la résistance thermique. Il a donc été décidé de n'utiliser qu'un seul bécher pour ne pas modifier la puissance acoustique du milieu, le bécher n°2, qui donne le meilleur rendement de transmission de la puissance.

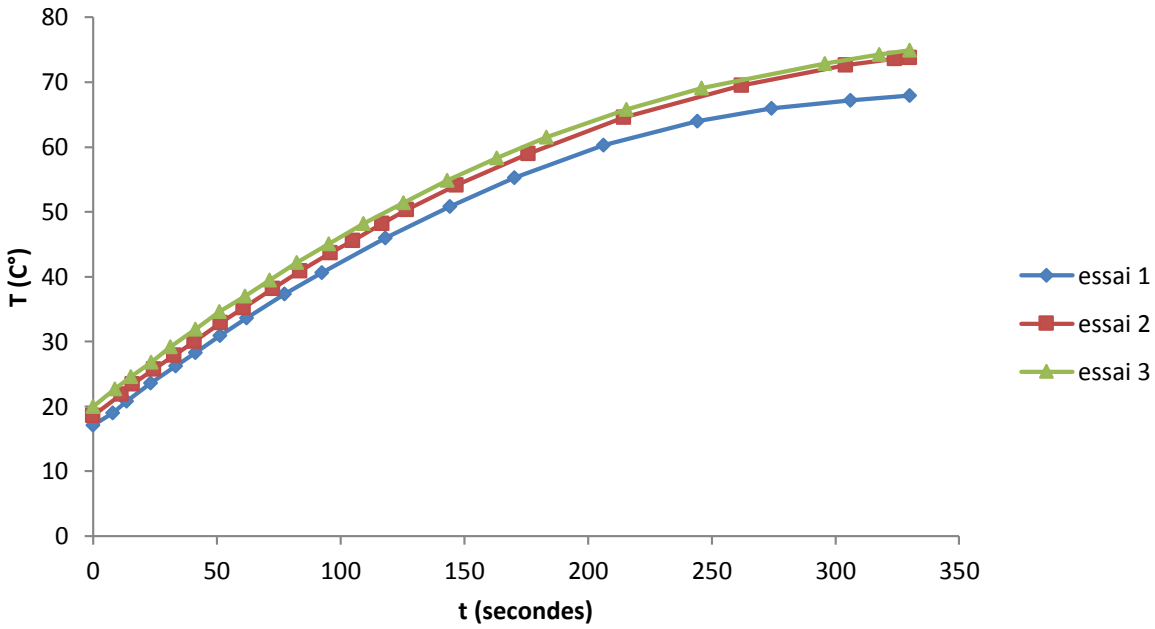


Figure 0-5 : Calibration à 40% P_{max} du sonoréacteur Fisher, sonolyse directe, trois essais différents réalisés sur un même bécher en téflon

La Figure 0-5 est similaire à la Figure 0-4, avec cependant une augmentation plus forte de la température : la température se stabilise ici entre 70°C et 75°C contre 50°C à 55°C pour le système cup-horn. Cette constatation confirme qu'il y a moins de puissance acoustique absorbée en sonolyse directe qu'en cup-horn. On observe d'ailleurs que l'équilibre thermique n'est pas atteint avant 250 secondes, ce qui signifie que lors du premier prélèvement, effectué à 2'30, la température est encore en train d'augmenter. La calibration calorimétrique du

sonoréacteur McTechnologie que nous avons réalisée est très proche de celle-ci ; elle ne sera donc pas montrée.

3) Agitation magnétique

Le bécher en téflon est placé sur une plaque magnétique chauffante. Les premiers essais en température ont été effectués directement à l'aide de la plaque chauffante mais la température n'était pas stable. Un second système a donc été mis en place à l'aide d'une cellule en verre à double paroi dans laquelle circule de l'huile thermostatée. Le bécher en téflon est placé dans de l'eau qui sert de second caloporteur (Figure 0-6). Les pertes thermiques sont toutefois importantes : entre 25°C et 30°C de pertes à 100°C.

La solution de dissolution est chauffée à la température choisie pour l'expérience pour atteindre plus rapidement l'équilibre thermique avant d'être versés sur la poudre de ThO_2. Le chronomètre est lancé simultanément. De manière à limiter les dégagements gazeux, sans modifier les niveaux de pression, un couvercle non étanche est placé sur la cellule en verre. Les vapeurs nitreuses condensées se retrouvent ensuite dans l'eau caloporteuse, changée régulièrement pour éviter une trop forte acidité.

En fonction des expériences réalisées, les prélèvements sont effectués toutes les 2'30 pour les dissolutions rapides et toutes les 5' pour les dissolutions lentes. Les prélèvements sont de 750 µL ou 500 µL suivant la méthode d'analyse. La température est vérifiée avant chaque prélèvement. L'aliquote est ensuite centrifugé pendant 6 à 10 minutes. Un volume précis du surnageant est alors prélevé pour analyse. Dans le cas des dissolutions très lentes, le restant du prélèvement est remis en solution. Sinon, les variations de volume et de masse induites par les prélèvements sont systématiquement prises en compte dans les calculs.

Figure 0-6 : Système de chauffage pour l'agitation magnétique

E) Protocoles d'analyse

1) Bibliographie

Le thorium est un élément difficile à quantifier. En effet, il n'absorbe pas en spectroscopie UV/vis et infrarouge, il ne fluoresce pas et n'a pas une activité radioactive qui permettrait une détection immédiate.

La littérature fait référence à de nombreuses méthodes de détection. La plus fiable est l'utilisation d'un ICP (Inductively Coupled Plasma) [7, 8] qui permet d'obtenir directement la concentration massique d'un élément dans une solution avec une grande précision. Cependant, le thorium est un composé radioactif nocif chimiquement qui se sorbe très facilement sur les parois. Peu de laboratoires non-spécialistes acceptent donc d'effectuer ces analyses, qui peuvent par ailleurs s'avérer assez coûteuses. Comme beaucoup de chercheurs n'en ont pas dans leur propre laboratoire, ils ont développé des méthodes alternatives. La plus courante est la formation d'un complexe coloré avec le thorium à partir d'une molécule très absorbante : xylenol orange, acide carminique [9], acides carboxyliques [10], thorin [11], thionine [11] et arsenazo III [11 - 17], qui peut ensuite être mesuré par spectrométrie UV/Visible pour en déterminer la concentration. Il est aussi possible de mesurer la concentration de ce complexant par électrophorèse capillaire [18].

D'autres techniques utilisent la radioactivité α du thorium, telles que la méthode PIPS (Passively Implemented Plasma Silicon) ou encore à l'aide d'un détecteur à scintillateur liquide (PERALS) après une étape d'extraction du thorium [19 - 21]. Les rayons γ émis par certains noyaux fils du ^{232}Th sont observables en spectroscopie mais nécessitent un long temps de comptage pour de faibles quantités de matière.

Trois de ces méthodes ont finalement été retenues pour notre étude : la spectroscopie UV/Visible, le PERALS et l'ICP/AES.

2) Spectroscopie UV/Visible

Cette méthode a été utilisée pour les études en milieu acide nitrique sur deux appareils différents : un Cary 500 Varian, et un Shimadzu UV-2501PC avec une lampe de tungstène, une résolution de 0,02 nm à 0,5 nm et une précision sur la longueur d'ondes de ± 0,03 nm.

Le choix du complexant coloré s'est porté sur l'arsenazo III car il était déjà utilisé dans le laboratoire pour la détection de l'uranium. De plus, son maximum d'absorption est situé entre 520 nm et 530 nm contre 650 nm à 660 nm pour le complexe arsenazo III-thorium (Figure). Il n'y a donc pas de chevauchement de pic. Sa détection est aussi très sensible (de l'ordre du µM). Il présente cependant l'inconvénient de réagir avec de nombreux cations et anions, tels que les oxalates, les fluorures et la grande majorité des actinides. Le résultat est donc facilement faussé par la présence d'impuretés complexantes. De plus l'acide nitrique le dégrade très rapidement : en présence d'acide nitrique concentré, il perd sa coloration rose pour une teinte jaunâtre. Les mesures sont faites préférentiellement en milieu chlorhydrique ou perchlorique. Une étape d'évaporation du milieu de dissolution doit donc se faire préalablement à la mesure d'absorption. Deux à trois cycles d'évaporation/lavage sont systématiquement réalisés de manière à assurer une évaporation quasi-totale de l'acide nitrique et des complexants du thorium : acide oxalique et acide fluorhydrique. La dernière reprise est effectuée dans 1 mL d'acide perchlorique à 2 M.

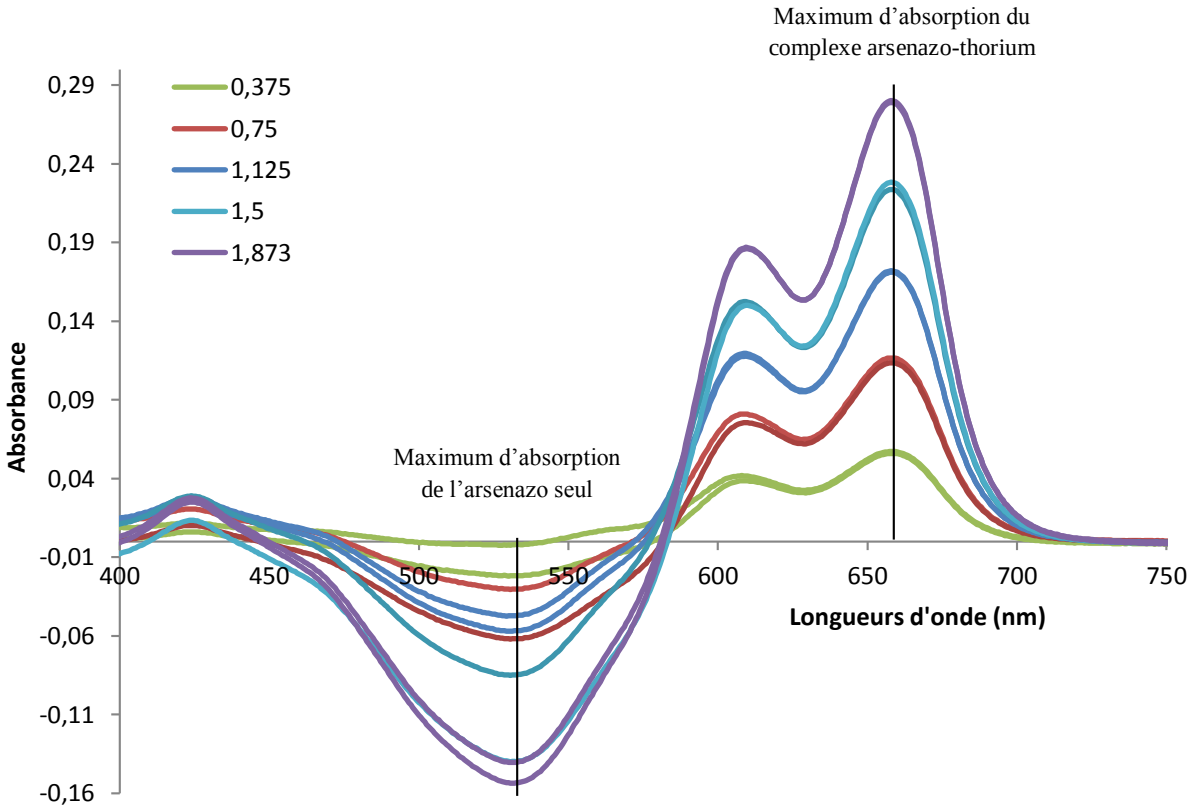


Figure 7 : Spectre obtenu par spectrométrie UV/Visible entre 400 nm et 750 nm à différentes concentrations en thorium (0,375 µM à 1,873 µM) avec soustraction de la ligne de base constituée de la solution d'arsenazo seul

A partir du protocole expérimental proposé par H. Khan *et al.* [15], la méthode a été optimisée pour le cas de cette étude. Une solution d'arsenazo III très peu concentrée est préparée dans de l'acide perchlorique concentré à 2 M. Les mesures d'absorption se font dans des cellules en quartz ou en plastique de 1 mL. Le volume de la solution d'arsenazo III à placer dans les cellules est déterminé expérimentalement pour obtenir une absorbance maximale de l'arsenazo III seul comprise entre 1 et 1,5. Un blanc est ensuite effectué avec la solution d'arsenazo III, puis un étalonnage pour des concentrations en thorium de 1 µM à 6 µM (Figure). En effet, pour des concentrations supérieures, la mesure d'absorbance n'est plus proportionnelle à la concentration. Les échantillons provenant des études de dissolution, dans lesquelles la concentration en thorium est généralement comprise entre 10^{-4}M et 10^{-2}M, doivent être dilués pour éviter une saturation en thorium. Deux prélèvements de quantités différentes, généralement 25 µL et 75 µL, sont placés dans deux cuves spectroscopiques. La solution d'arsenazo III et de $HClO_4$ 2 M est ajoutée jusqu'à atteindre 1 mL. Lors de la formation du complexe, la solution prend une teinte violette, mélange du rose de l'arsenazo seul et du turquoise du complexe formé. Si une teinte turquoise apparaît dès l'ajout de 25 µL du surnageant, la solution d'arsenazo est saturée et une dilution supplémentaire de 10, 20 ou 40 est effectuée. Les étalons sont préparés à partir d'une solution standard de nitrates de thorium à 1

g/L. Les solutions d'arsenazo III n'étant pas très stables dans le temps, il est nécessaire d'effectuer une vérification de l'étalonnage à chaque début de série de mesures.

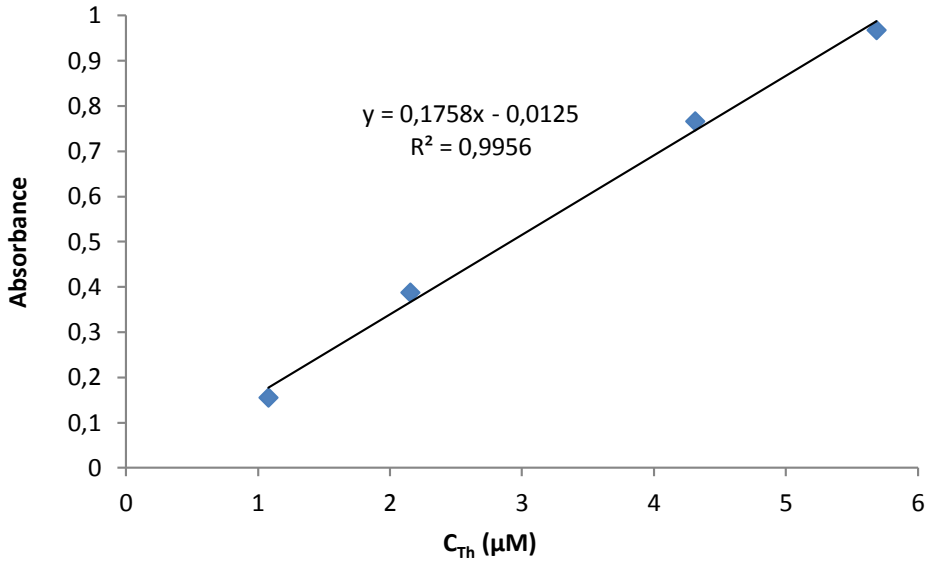


Figure 8 : Courbe d'étalonnage obtenue avec une solution d'arsenazo à 0,0075% dans $HClO_4$ 2 M

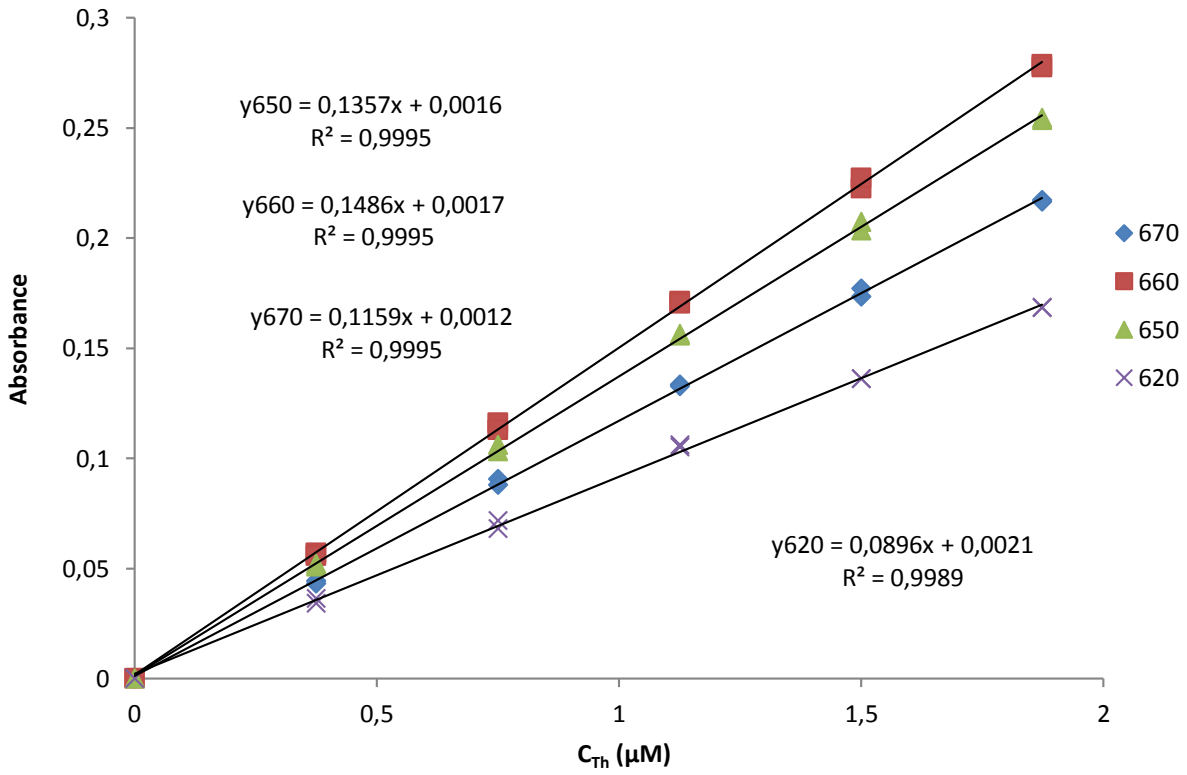


Figure 9 : Courbes d'étalonnage pour différentes longueurs d'onde (de 620 nm à 670 nm), avec deux mesures sur chaque point

La comparaison des courbes d'étalonnages à plusieurs longueurs d'onde montre qu'il existe bien une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration en thorium, et que le maximum d'absorbance est proche de 660 nm. C'est donc la longueur d'onde finalement retenue pour l'ensemble des manipulations. Nous avons cependant observé que ce maximum peut légèrement se décaler lors de variations de certains paramètres, en particulier la concentration en acide perchlorique.

3) PERALS

Le PERALS (Photo Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation) est une méthode de détermination des isotopes de radioactivité α. Lors de l'émission d'une particule α par désintégration radioactive d'un isotope, celle-ci entre en contact avec le liquide scintillateur. Lors du passage de la particule, les atomes du liquide scintillateur vont être excités à des niveaux supérieurs par interactions particule-matière. La désexcitation s'accompagne de l'émission d'un ou plusieurs photons qui sont ensuite collectés sur des photomultiplicateurs, puis comptés dans différents canaux en fonction de leur énergie.

Différents extractants sont mélangés avec le liquide scintillateur, permettant l'extraction sélective d'éléments d'intérêt à partir d'une solution aqueuse. Dans cette étude, THOREX©, solution sélective du thorium, a été utilisée. Des études systémiques ont été réalisées par N. Dacheux et J. Aupiais pour déterminer le meilleur milieu d'extraction pour chaque extractant [19]. Ils ont montré que pour THOREX, le meilleur rendement d'extraction est obtenu pour un milieu acide sulfurique, de concentrations 2 M. Les solutions de dissolution réalisées dans le milieu sulfurique ont donc été analysées par cette méthode. Un volume d'H_2SO_4 2 M est ajouté au prélèvement de 750 µL du surnageant jusqu'à atteindre 6 mL de solution. 1,2 mL de THOREX© sont ajoutés à la solution de thorium. Après agitation et décantation, 1 mL de la phase organique est prélevé pour comptage dans le spectromètre. Le comptage est laissé jusqu'à l'obtention d'au moins quelques centaines de coups/seconde, ce qui peut durer plusieurs jours dans le cas de dissolutions faibles. Le spectre obtenu est analysé sur XPSpeak pour mesurer l'aire correspondant au pic du ^{232}Th. Le ^{228}Th est négligé car, malgré un pic nettement visible, sa concentration est proche de 10^{-14} M.

4) ICP/AES

Le laboratoire a fait l'acquisition d'un ICP/AES Agilent 700 en mars 2014, permettant de mesurer directement la concentration du thorium dans la solution de dissolution en présence de

HF. Nous avons donc pu nous affranchir de l'étape d'évaporation. Une dilution est cependant préférable étant donné la forte concentration en acide nitrique et en thorium. C'est pourquoi 25 µL ou 50 µL du surnageant sont mis dans 5 mL ou 10 mL d'HNO_3 1 M, avec deux prises pour chaque échantillon. Des étalons sont préparés entre 0,5 ppm et 100 ppm. Le blanc est fait à partir de la solution d'acide nitrique 1 M. Cette méthode est nettement plus rapide que les deux précédentes tout en ayant une limite de détection très faible, ce qui fait que l'ensemble des analyses ont été effectuées sur ICP à partir de mars 2014.

L'appareil mesure l'intensité des échantillons aux longueurs d'ondes choisies par l'utilisateur. A l'aide de la calibration, il calcule ensuite la concentration massique des éléments correspondant aux longueurs d'onde. Dans cette étude, 4 longueurs d'onde du thorium sont choisies : 269,242 nm, 274,716 nm, 283,730 nm, 288,505 nm. Chaque mesure est répétée trois fois.

La quantification de la dissolution se fait par pourcentage de masse d'oxyde dissoute. Dans le cas de l'ICP, pour lequel on obtient directement la concentration massique, on a :

$$\%Th = 100 * \frac{C * V}{m} \qquad (37)$$

Dans laquelle C est la concentration massique en mg/L, V le volume de dissolution en L et m la masse de thorium initialement placée, calculée à partir de la masse de ThO_2 pesée en début de réaction.

Dans le cas de la spectroscopie, on obtient une concentration molaire, directement proportionnelle à la concentration massique, ce qui permet d'utiliser aussi la formule ci-dessus via la multiplication par la masse molaire du thorium.

Références bibliographiques

[1] G. Charlot, Les méthodes de la chimie analytique : analyses quantitatives minérales, Masson & Cie, 1961.

[2] T. J. Mason and J. P. Lorimer, Applied Sonochemistry, Wiley-VCH, 2002.

[3] S. I. Nikitenko, L. Venault, R. Pflieger, T. Chave and P. Moisy, "Potential applications of sonochemistry in spent nuclear fuel reprocessing: a short review," *Ultrason. Sonochem.,* vol. 17, pp. 1033-1040, 2010.

[4] E. Loranger, M. Paquin, C. Daneault and B. Chabot, "Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor," *Chem. Eng. J.,* vol. 178, pp. 359-365, 2011.

[5] N. Gondrexon, P. Boldo and C. Pétrier, "Ultrasons et sonochimie," *Techniques de l'ingénieur,* AF6310.

[6] L. Venault, De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'uranium U(IV)/U(VI) et du plutonium Pu(III)/Pu(IV) en solution aqueuse nitrique, Thèse de l'université Paris Sud, 1998.

[7] E. Unsworth, J. M. Cook and S. J. Hill, "Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta.,* vol. 442, pp. 141-146, 2001.

[8] J. Truscott, P. Jones, B. E. Fairman and E. Hywel Evans, "Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta.,* vol. 433, pp. 245-253, 2001.

[10] L. Lopez-Martinez, J. L. Guzman-Mar and P. L. Lopez-de-alba, "Simultaneous determination of Uranium(IV) and Thorium(IV) ions with carminic acid by bivariate calibration," *J.Radioanal. Nucl. Chem.,* vol. 247, no. 2, pp. 413-417, 2001.

[11] A. K. Mukherji, «Determination of Thorium in Zirconium-Hafnium mixturex by aromatic polycarbocilic acids,» *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie,* vol. 209, n° 12, pp. 321-324, 1965.

[12] O. Gumrah, O. Malcik and P. Caglar, "Optical ligand-thorium complex sensors using various reagents and the comparison of formation constants obtained in dip probe, flow cell and microchip systems," *Sensors and Actuactors B,* vol. 139, pp. 125-131, 2009.

[13] H. Rohwer, N. Rheeder and E. Hosten, "Interactions of uranium and thorium with arsenazo III in an aqueous medium," *Anal. Chim. Acta.,* vol. 341, pp. 263-268, 1997.

[14] A. Niazi, N. Ghasemi, M. Goodarzi and A. Ebadi, "Simultaneous spectrophotometric determination of uranium and thorium using arsenazo III by H-Point standard addition method and partial least squares regression," *J. Chin. Chem. Soc.,* vol. 54, pp. 411-418, 2007.

[15] E. Rowatt and R. J. P. Williams, "The interaction of cations with the dye arsenazo III," *Biochem. J.,* vol. 259, pp. 295-298, 1989.

[16] M. Haleem Khan, A. Ali and N. Niaz Khan, "Spectrophotometric determination of thorium with dissodium salt of Arsenzao-III in perchloric acid," *J. Radioanal. Nucl. Chem.,* vol. 250, no. 23, pp. 353-357, 2001.

[17] P. F. Thomason, M. A. Perry and W. M. Byerly, "Determination of microgram amounts of Thorium," *Anal. Chem.,* vol. 21, no. 10, pp. 1239-1241, 1949.

[18] P. Young, H. Eccles and L. Macaskie, "Determination of uranium, thorium and lanthanum in mixed solutions using simultaneous spectrophotometry," *Anal. Chim. Acta.,* vol. 329, pp. 173-179, 1996.

[19] B.-f. Liu, L.-b. Liu and J.-k. Cheng, "Separation and determination of Thorium, Uranium and mixed rare-earth elements as their UV/vis absorbing complexes by capillary zone electrophoresis," *Talanta,* vol. 47, pp. 291-299, 1998.

[20] N. Dacheux and J. Aupiais, «Determination of Uranium, Thorium, Plutonium, Americium and Curium ultratraces by photon electron rejecting alpha liquid scintillation,» *Anal. Chem.,* vol. 69, pp. 2275-2282, 1997.

[21] J. Aupiais and N. Dacheux, "Understanding the peak assymetry in alpha liquid scintillation with beta/gamma discrimination," *Radiochim. Acta.,* vol. 88, pp. 391-398, 2000.

[22] F. Monna, D. Mathieu, A. N. Marques Jr, J. Lancelot and M. Bernat, "A comparison of PERALS to alpha spectrometry and beta counting : a measure of the sedimentation rate in a coastal basin," *Anal. Chim. Acta.,* vol. 330, pp. 107-115, 1996.

Résumé :

Des recherches sur de nouvelles sources énergétiques ont été initiées pour faire face à la hausse de la demande mondiale. Dans le domaine nucléaire, la filière Th-U est envisagée pour compléter ou remplacer la filière U-Pu. Toutefois, des améliorations technologiques sont nécessaires avant l'aboutissement industriel de ce projet, notamment sur l'adaptation du procédé de retraitement du combustible U-Pu à celui du cycle Th-U, qui consiste à dissoudre le combustible en milieu acide nitrique, suivi d'une extraction liquide-liquide. Or, contrairement à l'uranium, l'oxyde de thorium n'est pas soluble dans HNO_3 concentré. Un ajout de petites quantités de fluorures est nécessaire à l'obtention d'une dissolution totale. Cependant, la dissolution reste lente et le milieu HNO_3-HF est très corrosif. L'objectif de cette étude est de comprendre les réactions mises en jeu afin d'optimiser la composition de la solution pour diminuer la corrosion et améliorer la cinétique de dissolution. La poudre d'oxyde de thorium synthétisée en laboratoire est solubilisée dans des conditions expérimentales et selon un protocole prédéfinis. L'effet des caractéristiques du solide, de la méthode de dissolution et du milieu de dissolution ont été étudiés. La morphologie de l'oxyde a une forte influence sur la vitesse de dissolution. L'impact majeur des ultrasons de puissance est l'augmentation de la température, qui améliore considérablement la vitesse de dissolution. Le remplacement des fluorures par d'autres complexants du thorium n'a pas permis d'atteindre une dissolution quantitative de l'oxyde. L'augmentation des concentrations de HF et de HNO_3 accélère la dissolution, mais une concentration trop importante de fluorure mène à la formation d'un précipité blanc qui passive la surface. Sur la base de cette étude, un mécanisme réactionnel a été proposé. L'étape limitante est la formation d'un complexe activé. L'écriture et la résolution des équations cinétiques et des équilibres thermodynamiques a permis d'établir une relation analytique exprimant le taux de dissolution de ThO_2 en fonction des paramètres expérimentaux. La simulation des résultats expérimentaux à l'aide de cette relation a ensuite permis de déterminer les constantes thermodynamiques et cinétiques rendant compte de tous les phénomènes observés, validant ainsi le mécanisme proposé.

Abstract:

Studies of new energy sources are necessary to meet the rising global demand. In the nuclear area, Th-U cycle has been reinvestigated to supplement or replace the currently used U-Pu cycle. This project though needs further improvement to be operated in an industrial plant, especially on the reprocessing process, which consists in fuel dissolution in nitric acid medium, followed by liquid-liquid extraction. Still, unlike uranium, thorium oxide does not dissolve in concentrated nitric acid. Small amounts of fluoride are required to achieve the dissolution. The dissolution is rather slow and HNO_3-HF mixture is very corrosive. The aim of this project is thus to find an efficient dissolution method which both decreases corrosion and improves dissolution rate. The synthetized thorium oxide powder has been dissolved in chosen conditions. Effects of solid parameters, dissolution method and dissolution medium have been studied. Results show a strong dependence on oxide crystallinity. No improvement on dissolution rate was observed with power ultrasounds, except for the temperature increase, which greatly enhances dissolution rate. No other complexing agents than fluoride allows total dissolution. Rising HNO_3 and HF concentrations increases dissolution rate until the amount of fluorides is so high that a precipitate forms at the surface. This study led to the proposal of a dissolution mechanism whose limiting step is the formation of an activated complex. Based on kinetics and equilibrium equations, initial dissolution rate was then written as a function of the different studied parameters. Experimental results were finally fitted by this relation to find kinetics and thermodynamics constants, proving the accuracy of the proposed mechanism.