

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42317****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Florence NOUAILLE**

Ecole doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (EDSMRE)

Laboratoire : UCCS

Discipline : Chimie nucléaire

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Thierry LOISEAU ; Sergueï NIKITENKO
- Rapporteurs : Vincent MAISONNEUVE, Philippe MOISY
- Examineurs : Hervé MURH, Bertrand Morel, Murielle RIVENET, Tony CHAVE

SOUTENANCE : 07/02/2017 14h30 ENSCL Amphi Petit**TITRE DE LA THESE :**

Développement d'un procédé innovant de conversion d'oxyde d'uranium en peroxyde d'uranium

RESUME :

La filière de l'énergie nucléaire française repose principalement sur les réacteurs à eau pressurisée, utilisant UO_2 comme combustible. Si les procédés actuellement utilisés sont suffisamment robustes pour obtenir des pastilles de UO_2 de grade suffisant pour une utilisation en réacteur à partir d'une grande variété de concentrés uranifères, des voies alternatives sont développées afin d'anticiper d'éventuelles contraintes économiques et environnementales. L'une d'entre elles repose sur la conversion des oxydes d'uranium en provenance des mines en peroxyde d'uranium $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (studtite) par ajout de peroxyde d'hydrogène. Cependant, des différences de cinétique de conversion en studtite sont observées entre U_3O_8 et UO_3 , ce dernier étant plus réactif que U_3O_8 . Une première étape conduisant à l'oxydation de U_3O_8 en UO_3 dans des conditions industriellement acceptables nécessite d'être explorée.

Trois procédés d'oxydation novateurs ont été investigués au cours de cette étude. Un premier axe de recherche s'est focalisé sur l'emploi de l'ozone, un puissant oxydant. Après optimisation du montage permettant l'amélioration du bullage de ce gaz dans une suspension aqueuse de U_3O_8 , il a été montré que cet oxyde se transforme en métaschoepite ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le couplage de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène (procédé peroxone) constitue une deuxième voie permettant d'améliorer la cinétique de conversion de l'oxyde en peroxyde d'uranium $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Enfin, l'utilisation conjointe de peroxyde d'hydrogène et des ultrasons, qui provoquent des transformations physiques et chimiques en générant des radicaux dans le milieu, permet d'accélérer significativement la cinétique de conversion en studtite.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order : 42317****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : Florence NOUAILLE**Doctoral School : Materials, Radiation and Environmental Sciences (*EDSMRE*)

Laboratory : UCCS

Discipline : Nuclear chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Thierry LOISEAU ; Sergueï NIKITENKO
- Referees : Vincent MAISONNEUVE, Philippe MOISY
- Examiners : Hervé MURH, Bertrand MOREL, Murielle RIVENET, Tony CHAVE

DEFENSE : 07/02/2017 14h30 ENSCL Amphi Petit**TITLE OF THE THESIS :**

Development of an innovative process for converting uranium oxide to uranium peroxide

ABSTRACT :

French nuclear power industry mainly relies on pressurized water reactors using UO_2 fuel. Even if the currently used processes are sturdy enough to obtain UO_2 fuel pellets of sufficient grade from a wide variety of uranium concentrates, alternative ways are developed in order to anticipate possible economic and environmental constraints. One of them is based on the conversion of uranium oxides from the mines into uranium peroxide $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (studtite) by hydrogen peroxide addition. However, studtite conversion kinetics differences are observed when starting from U_3O_8 or UO_3 , the latter is more reactive than U_3O_8 . Thus, a first step leading to the oxidation of U_3O_8 to UO_3 under industrially acceptable conditions needs to be explored.

Three innovative oxidation processes were investigated in this study. A first axis of research is focused on the use of ozone, a powerful oxidant, alone. After optimization of experimental setup allowing the improvement of the gas bubbling in an aqueous suspension of U_3O_8 , it has been shown that this oxide is transformed into metaschoepite ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The coupling of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process) is a second way to improve the conversion kinetics of oxide to uranium peroxide $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Finally, the use of ultrasound, which causes physical and chemical transformations by generating radicals in the medium, coupled with hydrogen peroxide allows the conversion kinetics into studtite to be significantly accelerated.