

FAUGERAS P., LEROY P., LHEUREUX C.

Rapport CEA n° 1316

EMPLOI DE L'URANIUM FAIBLEMENT ALLIÉ COMME COMBUSTIBLE : SON INCIDENCE SUR LA DISSOLUTION ET LES AUTRES PHASES DU RETRAITEMENT

Sommaire

Il s'agit surtout du traitement d'alliages binaires (UA1, UMo, UZr, UCr, USi) à faible teneur en élément étranger (< 2 pour cent). L'étude a été conduite en vue d'utiliser un minimum de modifications les usines de traitement d'uranium irradié non allié.

Dans une première partie, nous rappelons brièvement le procédé habituel de traitement de l'uranium irradié par extraction au solvant.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la dissolution sélective de la gaine entourant certains de ces alliages.

La troisième partie donne le comportement de ces différents alliages au cours des phases du traitement habituel :

- a) dissolution ;
- b) extractions ;
- c) traitement final des produits de fission ;
- d) purification finale du plutonium.

Enfin, en conclusion, nous établissons un classement des alliages possibles en fonction des répercussions sur le traitement normal.

1959

8 pages

FAUGERAS P., LEROY P., LHEUREUX C.

Report CEA n° 1316

THE USE OF SLIGHTLY ALLOYED URANIUM AS FUEL : ITS INFLUENCE ON THE DISSOLUTION AND OTHER STAGES OF TREATMENT

Summary

This report deals chiefly with the treatment of binary alloys (UA1, UMo, UZr, UCr, USi) with a low concentration of the additional element (< 2 per cent). The investigation was pursued with a view to the continued utilization, with a minimum of modification, of the existing plants for treatment of non-alloyed irradiated uranium.

In the first part, the usual process for the treatment of irradiated uranium by solvent extraction is briefly recalled.

The second part is devoted to a study of the selective dissolution of the casing around certain of these alloys.

The third part gives the behaviour of these different alloys at various phases of the usual treatment :

- a) dissolution ;
- b) extractions ;
- c) final treatment of fission products ;
- d) final purification of plutonium.

To conclude, possible alloys are classed as a function of their repercussions on the normal treatment.

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Emploi de l'uranium faiblement allié
comme combustible : son incidence
sur la dissolution et les autres phases
du retraitement

par

P. FAUGERAS, P. LEROY et C. LHEUREUX

Rapport CEA n° **1316**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et O.)

EMPLOI DE L'URANIUM FAIBLEMENT ALLIÉ COMME COMBUSTIBLE : SON INCIDENCE SUR LA DISSOLUTION ET LES AUTRES PHASES DU RETRAITEMENT

P. FAUGERAS, P. LEROY et Mme C. LHEUREUX

Il s'agit surtout du traitement d'alliages binaires (UAL, UMo, UZr, UCr, USi) à faible teneur en élément étranger ($\leq 2\%$). L'étude a été conduite en vue d'utiliser avec un minimum de modifications les usines de traitement d'uranium irradié non allié.

Dans une première partie, nous rappelons brièvement le procédé habituel de traitement de l'uranium irradié par extraction au solvant.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la dissolution sélective de la gaine entourant certains de ces alliages.

La troisième partie donne le comportement de ces différents alliages au cours des phases du traitement habituel :

- a) Dissolution ;
- b) Extractions ;
- c) Traitement final des produits de fission ;
- d) Purification finale du plutonium.

Enfin, en conclusion, nous établirons un classement des alliages possibles en fonction des répercussions sur le traitement normal.

L'expérience acquise ces dernières années sur le comportement de l'uranium métallique pur a montré que les barres de ce combustible subissent des modifications d'état de surface et de forme sous l'effet de variations brusques de température et des irradiations dans les flux de neutron.

Ce phénomène est lié à la structure cristalline de l'uranium en phase α et à sa forte anisotropie. Aussi les métallurgistes se sont-ils efforcés d'obtenir un grain α affiné et homogène. Ils ont trouvé que cet affinage aussi bien par trempe que par transformation isotherme nécessite la présence d'au moins une impureté ayant tendance à stabiliser la phase β : Molybdène, Chrome, Silicium, Zirconium, Aluminium... à une teneur de l'ordre du pour cent (1).

Le but du travail exposé sera :

- de connaître les différences fondamentales dans le traitement chimique de ces nouveaux éléments irradiés, par rapport à l'uranium pur ;
- d'étudier l'adaptation, avec le minimum de modifications, des installations existant pour l'uranium irradié non allié, au traitement de ces nouveaux combustibles.

Dans une première partie, nous rappelons brièvement le procédé français habituel de traitement de l'uranium irradié.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la dissolution sélective de la gaine entourant les éléments combustibles.

Dans la troisième, on exposera le comportement de ces alliages au cours des différentes phases du procédé.

* * *

Le procédé français de traitement de l'uranium irradié comprend cinq phases principales, (2), comme le montre le schéma de la figure 1 :

- 1) La dissolution sélective de la gaine par un agent chimique, ou son élimination par un procédé mécanique,

- 2) L'attaque des éléments d'uranium par l'acide nitrique 11 N à l'ébullition, afin d'obtenir une solution de nitrates d'uranium, plutonium et produits de fission.

- 3) La purification de l'uranium et du plutonium par une série d'extractions au phosphate tributylque dilué à 40 % dans un carbure paraffinique. Dans cette phase, on distingue :

- a) l'extraction sélective de l'uranium et du plutonium dans le phosphate tributylque avec $1/1000$ des produits de fission,

- b) à partir du solvant ainsi chargé, l'extraction sélective du plutonium dans une solution aqueuse réductrice (réducteur utilisé : sel-ferreux + acide sulfamique).

— Pour l'uranium seul :

- c) l'extraction de l'uranium du solvant dans de l'eau

- d) sur cette nouvelle solution, après concentration, par évaporation, extraction de l'uranium dans le phosphate tributylque,

- e) nouvelle extraction de l'uranium du solvant dans de l'eau.

— Pour le plutonium seul :

- f) après concentration de la solution réductrice contenant le plutonium, extraction dans le phosphate tributylque,

- g) nouvelle extraction réductrice du plutonium.

Ces diverses extractions permettent l'obtention de produits débarrassés d'émetteurs γ qui obligent à travailler à distance derrière des murs de plomb ou de béton.

- 4) La concentration par évaporation de la solution de produits de fission en provenance de la première extraction. Cette opération s'effectue en détruisant simultanément l'acide nitrique par du formol afin de conserver une acidité 2 N à la solution pendant toute l'opération.

Cette opération permet l'obtention d'un petit volume pour le stockage ultérieur de ces produits.

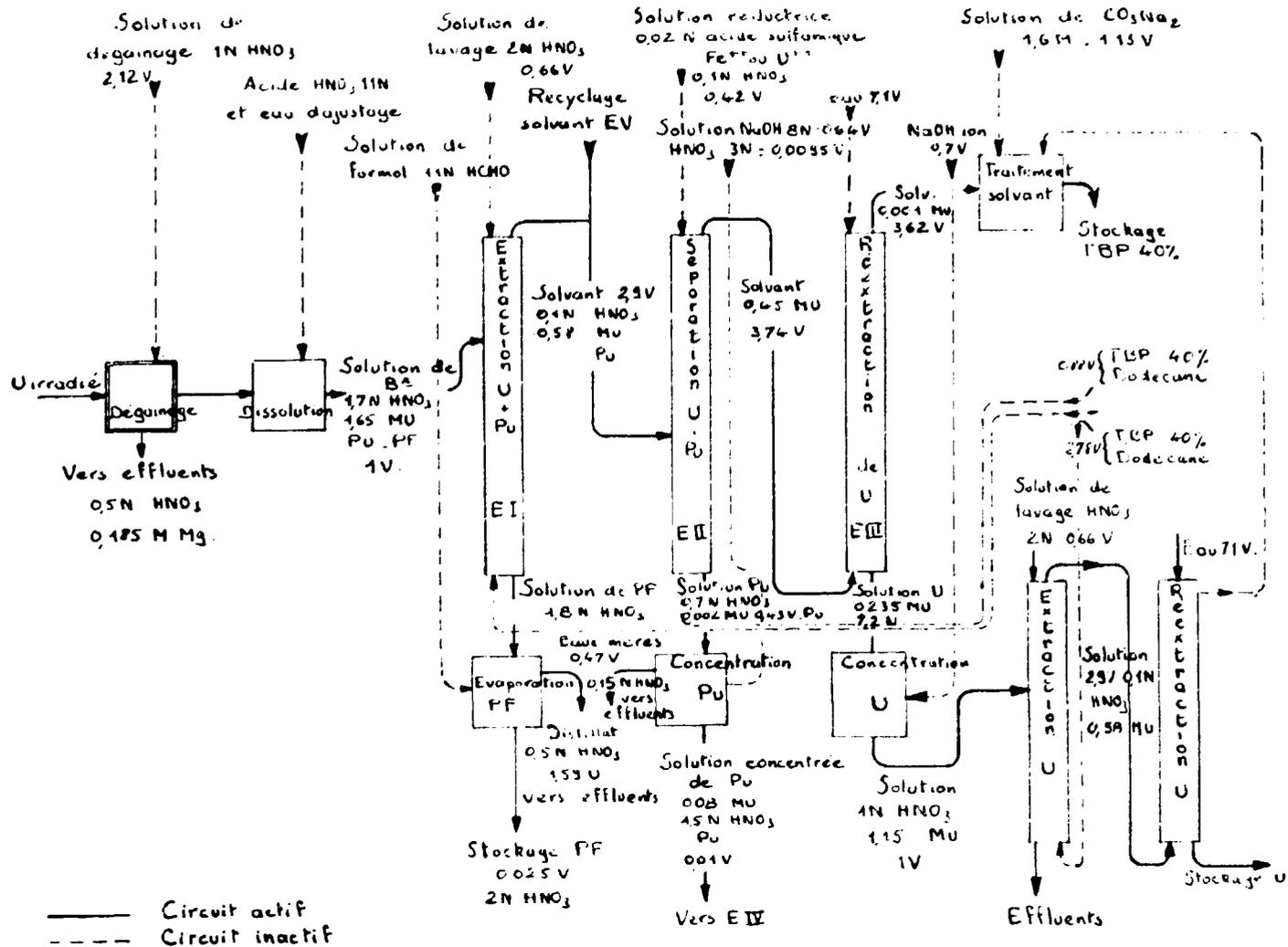


Fig. 1a

5) Purification finale du Plutonium.

Cette ultime purification s'effectue sur une série de colonnes échangeuses d'ions.

* * *

La dissolution sélective de la gaine

Ici, seul le dégainage chimique est envisagé, il a d'ailleurs l'avantage d'être indépendant de la géométrie du combustible. Ce dernier peut alors prendre les formes les plus adaptées aux échanges de chaleur.

Les principales gaines utilisées sont en Aluminium, en Magnésium, ou en alliages à forte teneur en Magnésium (Magnésium Zirconium, Magnésium-Zirconium-Zinc).

Gainés en Aluminium :

Ces gaines sont solubles dans des solutions de soude 4 N. Il n'y a pratiquement aucune activité dans les eaux de dégainage.

Gainés en Magnésium ou ses alliages :

Nous pouvons faire appel à deux procédés différents : dissolution par l'acide nitrique dilué et froid ou attaque par les sels ammoniacaux.

Attaque nitrique : (3).

L'attaque est d'autant plus rapide qu'on opère à une température élevée avec une grande concentration initiale en acide et une bonne agitation. Toutefois, si on opère de manière discontinue, on remarque que la présence de nitrate de

Magnésium ralentit la réaction, cet effet étant surtout sensible en absence d'agitation. Le graphique de la figure 2 montre l'influence de ces divers facteurs, pour un alliage Magnésium-Zirconium-Zinc.

Les gaines d'alliage contenant du Zirconium laissent après attaque un dépôt noir titrant 50 % de Zirconium. On peut éviter la formation de ce résidu insoluble qui présente des dangers d'inflammation, en ajoutant de faibles quantités d'acide fluorhydrique (2 HF pour 1 Zr).

Au cours du dégainage, l'Uranium subit une corrosion, surtout lorsqu'il est en contact avec la gaine. Cette corrosion très faible dans le cas d'Uranium pur peut devenir non négligeable pour certains alliages.

Cette corrosion dépend d'ailleurs de la durée de contact, de la température, de la concentration en acide nitrique et en nitrates métalliques, de l'état de surface de l'Uranium et enfin de la nature du combustible.

Il est à noter toutefois que l'addition de petites quantités d'acide fluorhydrique et le contact Uranium-acier inoxydable de la cuve ne semblent pas influencer notablement la corrosion.

D'une façon générale, la durée du contact, la température, la concentration en acide nitrique et en nitrates métalliques augmentent la corrosion. Les schémas des figures 2 et 3 montrent ces effets sur la corrosion d'un alliage Uranium-Aluminium pendant la dissolution d'une gaine de Magnésium, dans un bain 0,8 M nitrique.

En faisant circuler le liquide d'attaque, on évite l'accumulation du nitrate de Magnésium, ce qui permet de réduire la corrosion d'un facteur 3 à 5.

Pour certains alliages (Uranium-Molybdène, par exemple) particulièrement sensibles à la corrosion, on peut trouver une

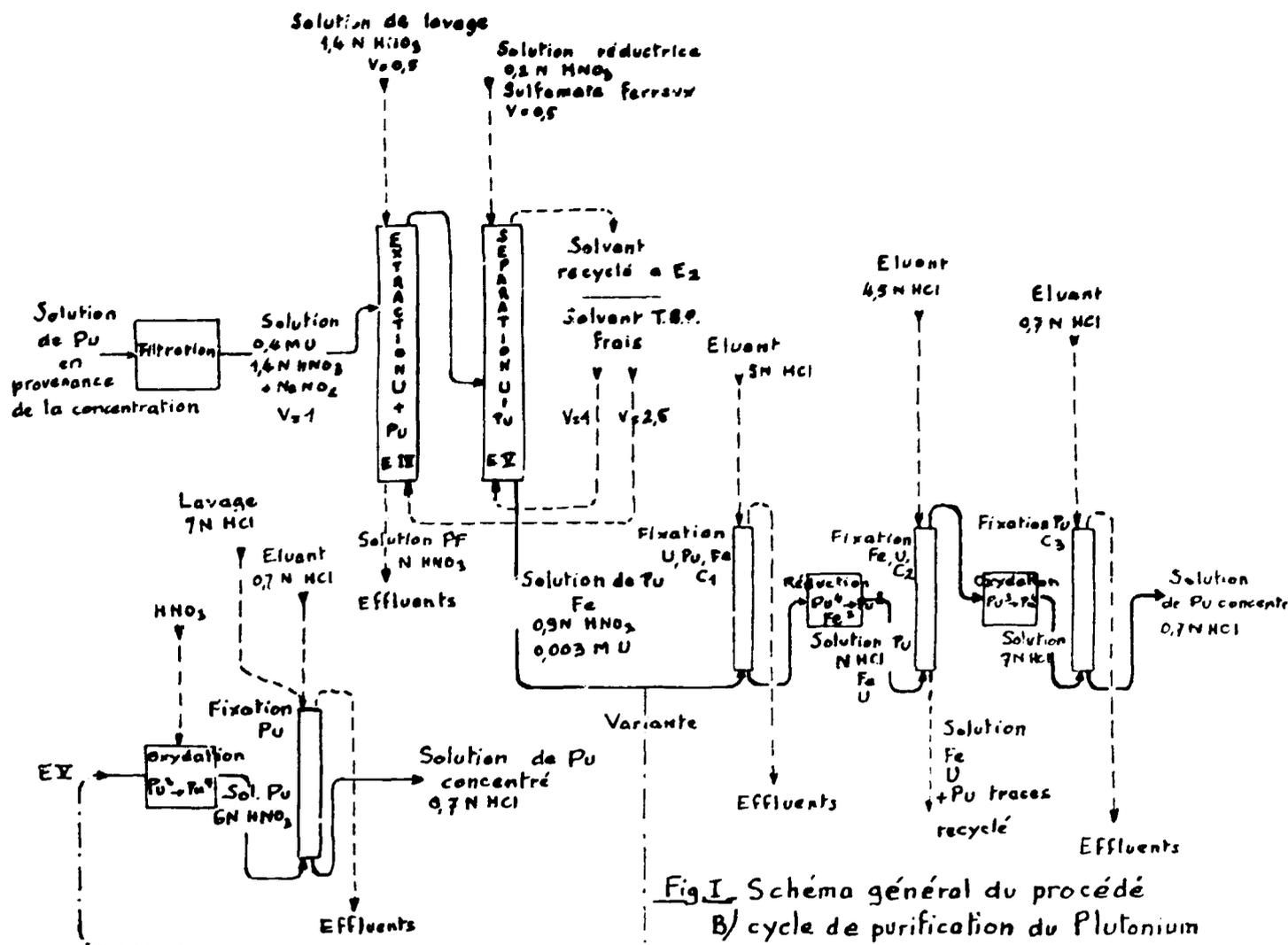


Fig. 1b

acidité optima. En effet, l'augmentation de cette dernière accroît la corrosion mais diminue la durée de dissolution de la gaine, donc celle de l'attaque du barreau. La courbe de la figure 4 illustre bien ce phénomène : avec un alliage Uranium-Molybdène et une gaine Magnésium-Zirconium.

L'acier inoxydable de la cuve est corrodé légèrement surtout pendant le contact gaine-acier inoxydable. En une opération on peut en dissoudre une épaisseur de 1/100^e mm. L'addition d'acide fluorhydrique en très faibles quantités (N/500) n'a pas d'influence.

Attaque aux sels ammoniacaux :

Parmi les sels d'ammonium envisagés seul le chlorure semble intéressant, le sulfate ne réagissant seulement qu'à chaud et le nitrate étant sans action.

La température et la concentration en chlorure d'ammonium favorisent l'attaque de la gaine, mais pour limiter la corrosion de l'Uranium, on adopte une température de 50° C. Dans ces conditions, la corrosion est de l'ordre de 1 mg/cm² par opération pour l'Uranium-Molybdène. La corrosion de la cuve en acier inoxydable 18/8 se situe également aux environs de 1 mg/cm² par opération (3).

* * *

Dissolution des éléments combustibles :

Avec l'Uranium pur on effectue la dissolution avec de l'acide nitrique 11 N à ébullition, on opère en laboratoire dans des appareils représentés sur la figure 5 où l'on oxyde les vapeurs nitreuses par addition d'oxygène et recycle l'acide nitrique finalement obtenu dans le ballon d'attaque (6).

Les vitesses de dissolution croissent avec la concentration en acide et la température. Le tableau I indique les durées d'attaque comparées pour ces divers alliages.

— L'alliage Uranium-Aluminium à 0,5 % en poids n'offre pas de difficulté spéciale dans l'attaque nitrique 11 N ; le temps de dissolution est légèrement plus long. L'addition de sels mercuriques est sans effet sur la réaction.

— Même avec l'acide 11 N l'attaque de l'alliage Uranium-chrome 0,5 % est très longue (3 fois plus longue qu'avec l'Uranium pur). Il se forme un léger précipité noir qui renferme du chrome (30 %) et de l'Uranium.

Le Chrome est dans tous les cas à l'état trivalent et donne une teinte verte à la solution. Nous envisageons une dissolution électrolytique pour améliorer la vitesse d'attaque.

— L'alliage Uranium-Zirconium 2,5 % s'attaque très lentement et de plus il se forme un résidu noir qui, d'après Larsen et ses collaborateurs (4), peut présenter des dangers d'explosion. La présence d'acide fluorhydrique empêche la formation de ce résidu et diminue le temps d'attaque. Mais la corrosion de l'acier inoxydable de la cuve est augmentée. Une étude de dissolution électrolytique est en cours.

— L'attaque de l'alliage Uranium-Silicium (0,08-1 %) par l'acide nitrique 11 N est assez violente, la durée d'attaque est moitié de celle de l'Uranium ordinaire. La silice passant en solution est fonction de la concentration initiale en acide nitrique. La courbe de la figure 6 donne la solubilité de la silice en fonction de cette acidité.

Deux alternatives : ou l'on essaie d'éviter toute précipitation de silice et on attaque peu acide (5 N), ou l'on insolubilise au maximum la silice en utilisant de l'acide 11 N.

Dans le deuxième cas, le précipité de silice peut être filtré ou centrifugé ; on peut le laver avec une solution acide pour

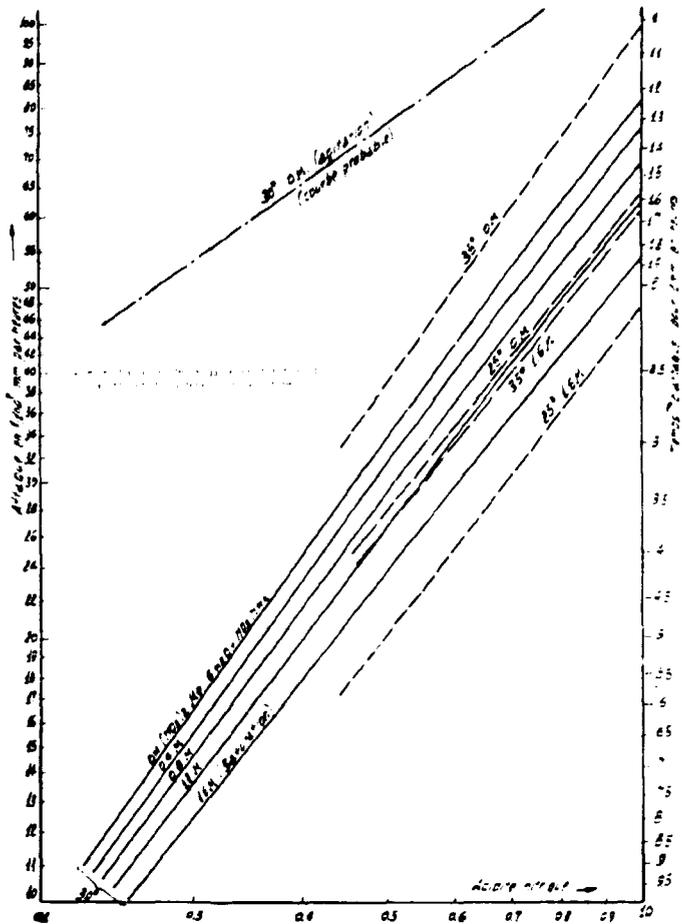


Fig. 2

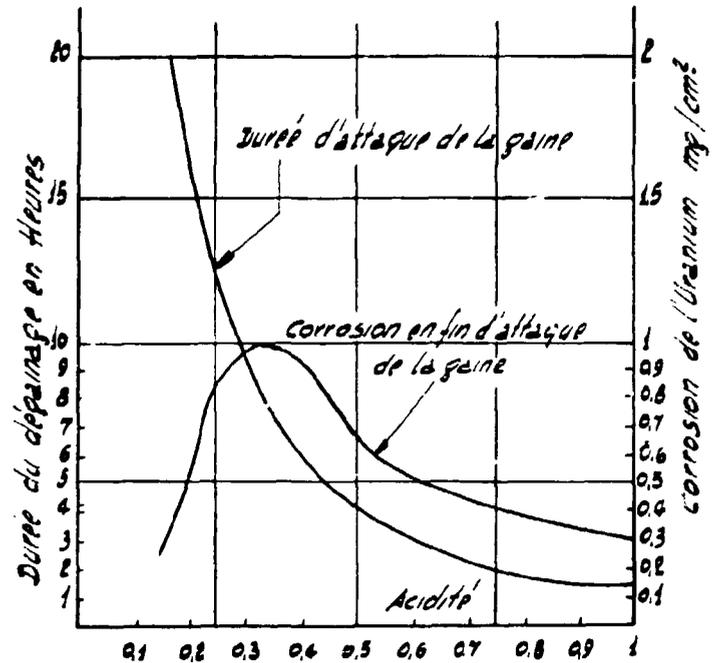


Fig. 4

éliminer le nitrate d'uranyle adsorbé. L'élimination de ce précipité du filtre ou de l'appareil de centrifugation s'effectue bien en le solubilisant à la soude chaude. Ce précipité retient une certaine quantité de produits de fission émetteurs β et γ .

— L'attaque de l'Uranium-Molybdène (5) est violente en acide nitrique 11 N et pratiquement incontrôlable. Dans toutes les conditions on aboutit à un précipité jaune renfermant la majorité du Molybdène.

Suivant les conditions initiales d'attaque, on solubilise

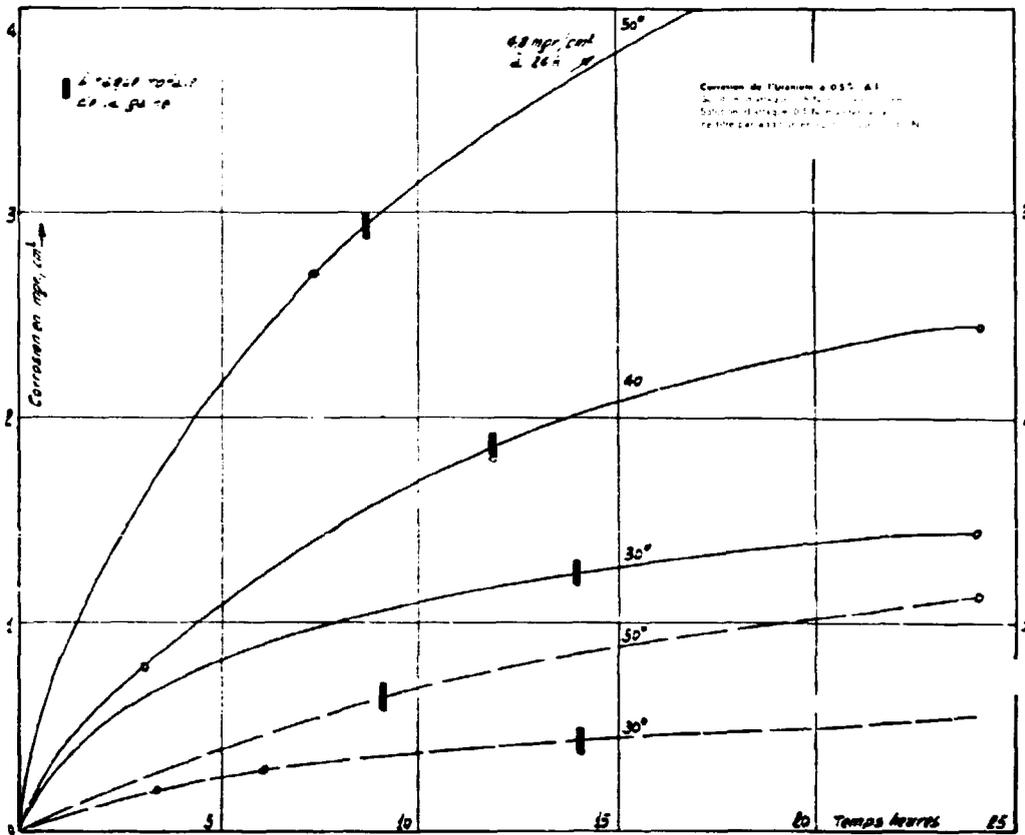


Fig. 3

TABLEAU I
Précipité HNO = 3 U en mol. — Temps d'ébullition

Alliages	Réactif d'attaque conditions initiales	Durée d'attaque par rapport à l'Uranium pur	Résidu insoluble
U pur	Acide 11 N	1	
U - Al 0,5 %	» »	1,23	
»	» » + 10^{-3} Mg ²⁺	1,25	
U - Cr 0,5 %	Acide 11 N	3	précipité noir
U - Zr 2,5 %	Acide 11 N	très long	précipité noir
»	» » - HF $\left(\frac{\text{HF}}{\text{HNO}_3} = \frac{1}{24}\right)$	2,05	
»	» » - HF $\left(\frac{\text{HF}}{\text{HNO}_3} = \frac{1}{12}\right)$	1,26	
U - Mo 1 %	Acide 9 N	0,45	précipité jaune
»	Acide 5,3 N	0,98	précipité jaune
U - Si 0,1 %	Acide 11 N	0,5	précipité blanc
»	Acide 5 N	1,1	

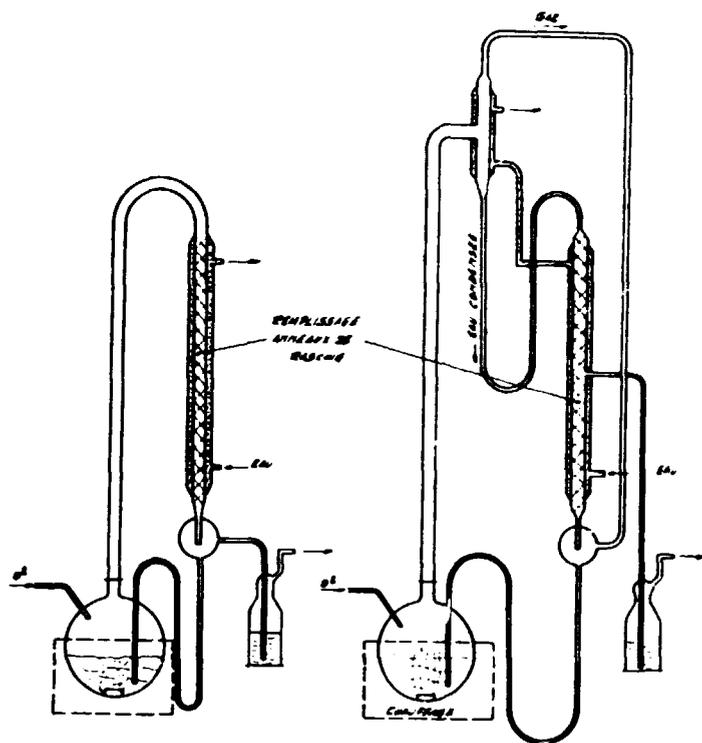


Fig. 5

plus ou moins de Molybdène. La courbe de la figure 7 montre l'accroissement de la solubilité lorsque l'acidité initiale décroît.

Bien que le Molybdène soit dans ces conditions plus soluble, on préfère opérer à 5,3 N et l'on peut aisément contrôler la réaction.

Le précipité contenant de 1 à 4 % d'Uranium et du Plutonium, la majorité du Zirconium-Niobium, une partie du Cesium et du Cerium, se filtre et se centrifuge aisément.

Afin de récupérer le Plutonium et l'Uranium, on lave ce précipité par le minimum d'eau qui élimine les nitrates d'Uranium et de Plutonium adsorbés (voir schéma de la figure 8). Ensuite, on dissout le Molybdène par une solution de soude 2 N à la température ordinaire ; il reste alors un peu d'urate de soude insoluble. Ce dernier est dissous par une solution d'acide nitrique pouvant être recyclée ultérieurement.

On retrouve dans la solution sodique de Molybdène 80 %

du Zirconium-Niobium et 20 % environ dans la solution de dissolution de l'urate. On retrouve du Cesium et du Cerium dans les deux solutions.

Le Zirconium-Niobium dans la solution d'attaque est pratiquement indécélable.

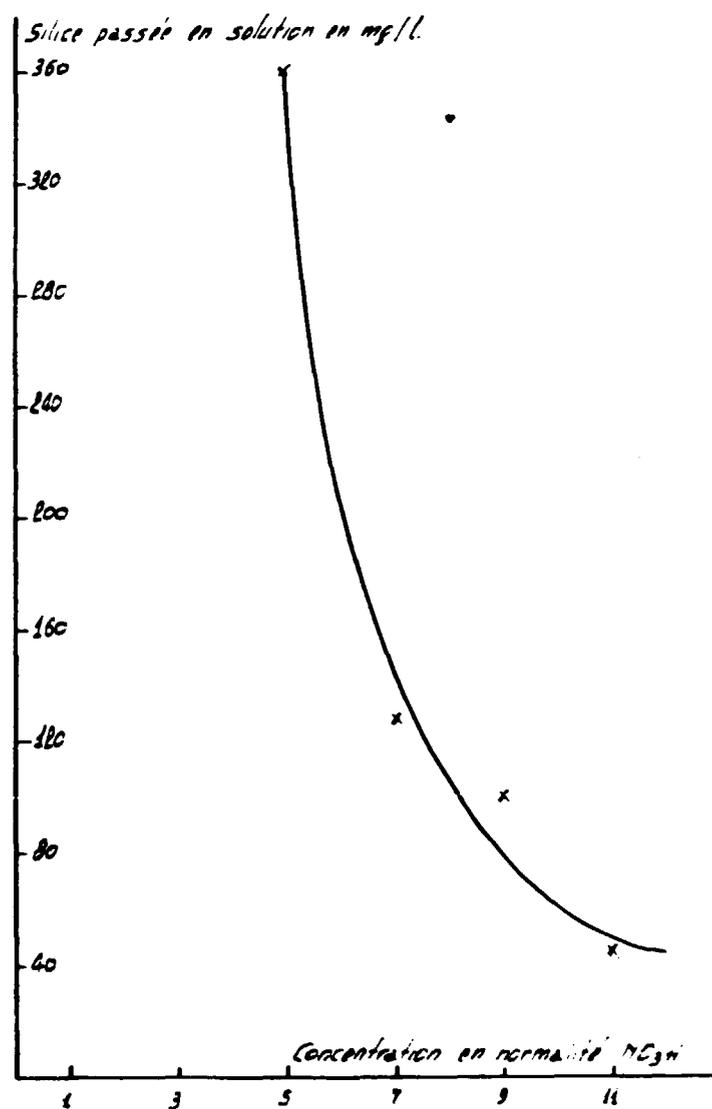


Fig. 6

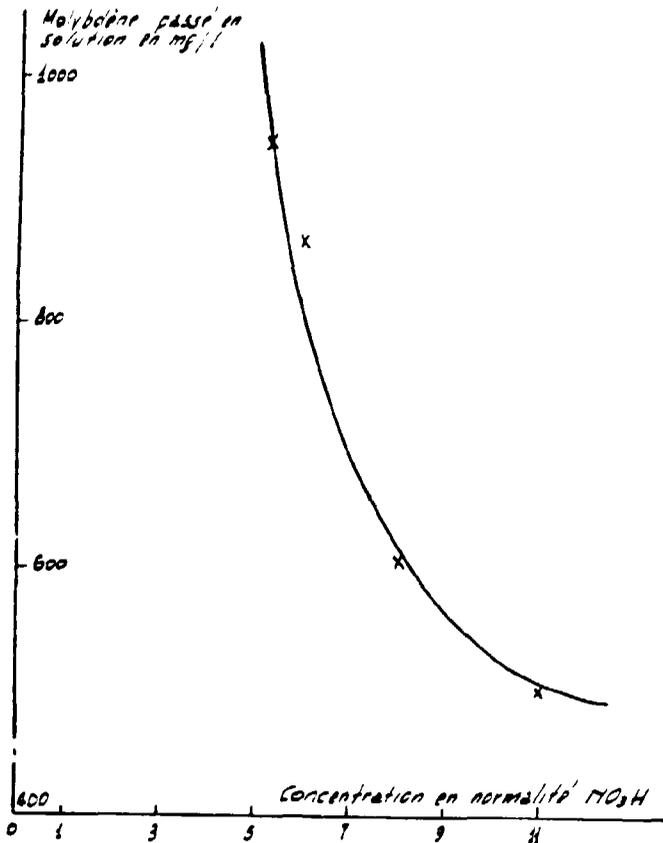


Fig. 7

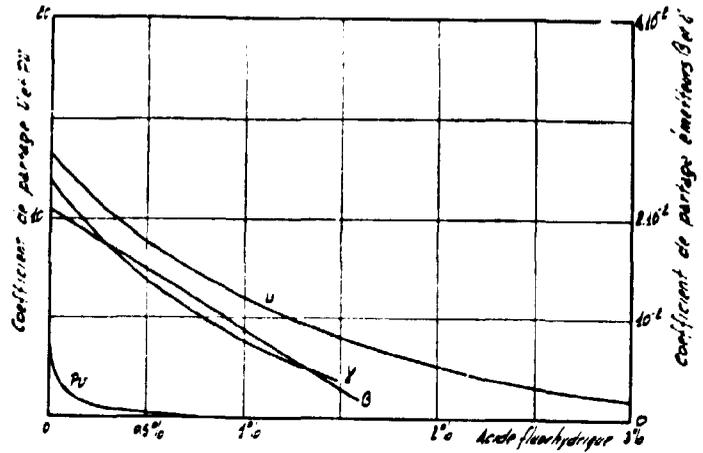


Fig. 9

Extractions :

Après dissolution et filtration ou centrifugation, s'il y a lieu, nous avons en principe une phase aqueuse homogène, ajustée en acidité et uranium aux conditions requises pour une bonne extraction.

Dans le cas de l'alliage Uranium-Aluminium, l'Aluminium n'intervient pas dans le phénomène d'extraction et on le retrouve intégralement dans la solution de produits de fission dans la première extraction. Le cas est le même pour le Chrome dans l'alliage Uranium-chrome.

Le cas de l'Uranium-Zirconium est spécial car l'acide

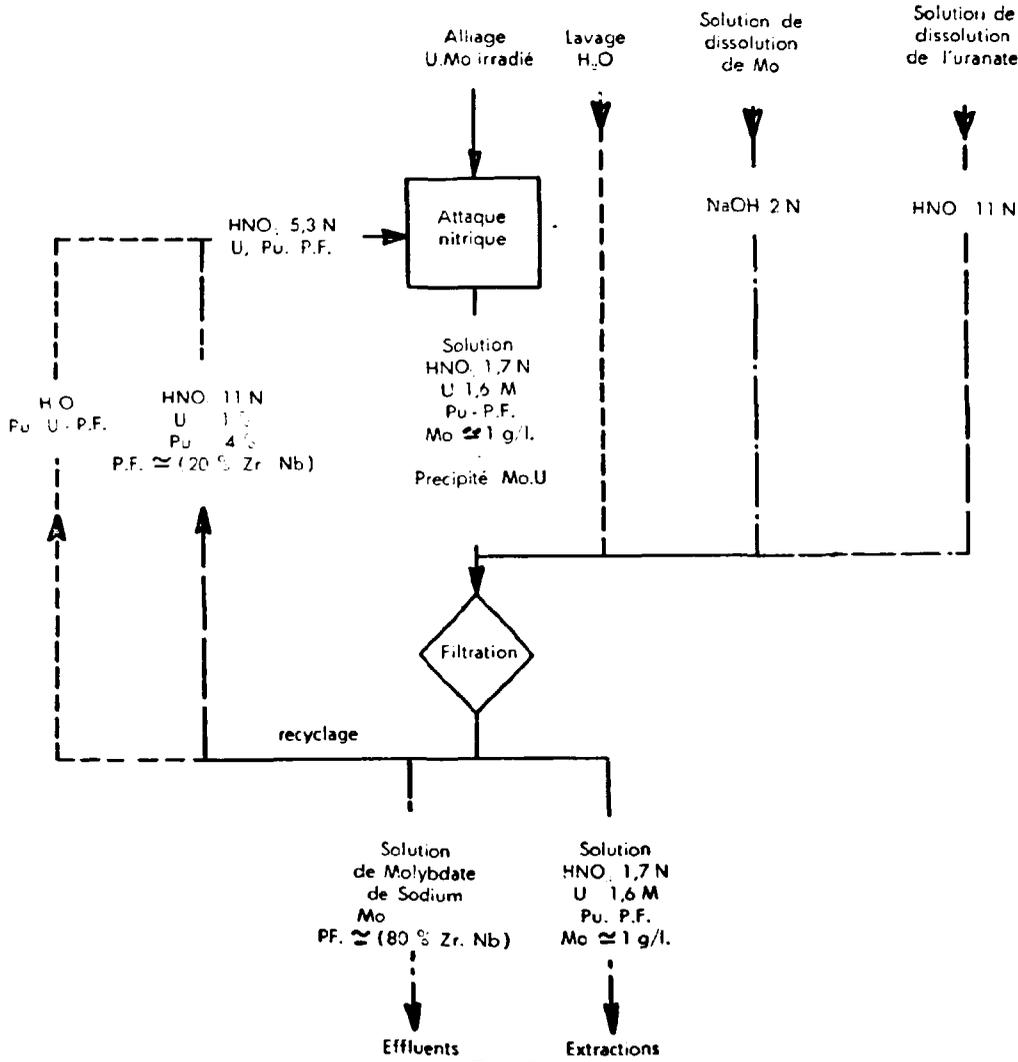


Fig. 8

fluorhydrique diminue l'extraction de l'Uranium et du Plutonium (voir le schéma de la figure 9) ; aussi pour neutraliser son effet néfaste on le complexe en ajoutant du nitrate d'aluminium. Tout redevient normal ensuite et la solution des produits de fission renferme tout l'aluminium et la majeure partie du Zirconium.

La présence de silice dans le cas des alliages Uranium-Silicium n'influence pas l'extraction proprement dite ; on remarque toutefois un léger voile aux interphases, mais ce dernier semble ne pas augmenter sensiblement au cours du temps. La majorité de la silice reste dans la solution des produits de fission de l'extraction 1.

Le Molybdène, dans le cas des alliages Uranium-Molybdène, reste en majorité dans la solution des produits de fission : 99,5 %. on en retrouve 0,04 à 0,11 % dans la deuxième extraction avec le Plutonium soit 1/1000 par rapport au poids du Plutonium.

Traitement des produits de fission en vue de leur stockage :

Nous rappelons que la concentration des solutions a lieu avec destruction continue de l'acide nitrique par le formol de façon à maintenir dans la solution une concentration en acide de 1,5 à 2 N.

La présence d'éléments étrangers (Chrome, Molybdène, Silicium, Zirconium...) dans la solution des produits de fission diminue d'autant le facteur de concentration. La limite est imposée en général par la solubilité du nitrate de l'élément constituant l'alliage.

Alors que dans le cas du Chrome on peut concentrer suffisamment grâce à la grande solubilité du nitrate pour l'alliage Uranium-Aluminium à 0,5 %, on assiste à une précipitation à partir d'une réduction de volume de 20 à 25.

Dans le cas de la silice et du Molybdène, vue la faible solubilité de ces corps, on s'attendrait à une concentration limitée. Toutefois, dans le cas de la Silice, on remarque, au cours de la concentration, la présence d'un précipité léger facilement entraînable. Dans ce dernier cas, il est possible d'effectuer une forte concentration si on prévoit un nettoyage périodique de l'évaporateur par une solution de soude chaude.

La concentration de la solution des Produits de fission contenant du Molybdène conduit à une solution visqueuse comportant un léger trouble. Mais il semble que cette solubilité inattendue du Molybdène soit due à certains produits présents dans la solution et la possibilité de précipitation dans des conditions légèrement différentes n'est pas exclue.

Purification finale du Plutonium :

Il n'y a aucune incidence sur le procédé car tous les éléments des alliages, après les extractions, sont en traces infimes par rapport au Plutonium.

* * *

En conclusion, nous pouvons résumer sous forme de tableau pour chaque alliage les incidences sur le procédé dans chacune des phases, sans toutefois émettre d'opinion.

Nous tenons à remercier ici les techniciens de la Compagnie Saint-Gobain (Laboratoires de la Croix de Berny) et MM. M. ANAV, M. DUR, L. JAUEN, G. VERGNAUD du Commissariat à l'Energie Atomique pour leur précieuse collaboration.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) LEHMANN, AUBERT -- Communication aux Journées Métallurgiques d'Autonne (Octobre 1957).
- (2) GALLET : Energie Nucléaire Volume 2 n° 1 ; FAUGERAS, VERGNAUD : Energie Nucléaire Volume 1 n° 3.
- (3) Rapport de la Cie Saint-Gobain — Laboratoires de la Croix de Berny.
- (4) LARSEN, SHOR, FEDER, FLIKKEMA : ANL. 5135 (1954).
- (5) FAUGERAS, BOUZOU : Dissolution des alliages d'Uranium ; Rapport CEA n° 61 (non publié).

* * *

Cette communication a donné lieu aux interventions suivantes :

Question posée par Mr. FUGER.

Quelle est la nature des filtres pour la séparation des précipités formés lors de la dissolution des alliages U-Zr et U-Mo ?

Réponse de l'auteur.

Au stade laboratoire.

Dans le cas des alliages U-Mo un verre fritté ordinaire type 3 suffit.

Dans le cas des alliages U-Zr il est préférable d'utiliser la centrifugation, à cause de la présence de fluorures.

Au stade usine pilote, dans le cas des alliages U-Zr, il sera absolument nécessaire d'utiliser la centrifugation.

Question posée par Mr. LAFONTAINE.

Avez-vous envisagé une méthode différente de dégainage des éléments de combustible. C'est-à-dire l'utilisation d'une méthode physique telle que le dégainage par courant haute-fréquence ?

Réponse de l'auteur.

Non, nous avons utilisé uniquement le dégainage chimique.

Alliages (% en poids)	Dissolution	extractions	Concentration des Produits de fission (50 fois)	Purification du Plutonium
U - Al 0,5 %	aucune	aucune	précipitation (réduction de volume limitée à 20 - 25)	aucune
U - Cr 0,5 %	dissolution très lente	aucune	aucune	aucune
U - Si 0,1 %	précipité à éliminer	aucune	entartrage du récipient	aucune
U - Mo 1 %	précipité à traiter	aucune	risque de précipitation	aucune
U - Zr 2,5 %	corrosion accrue par la présence d'acide fluorhydrique	Addition de $Al(NO_3)_3$		aucune

Question posée par Mr. MECHELYNCK.

Dans la dissolution des alliages U-Mo, quel pourcentage de Mo précipite-t-on? Ne pourrait-on pas augmenter ce précipité en augmentant l'acidité?

Réponse de l'auteur.

75% du Mo précipite. On peut en effet augmenter ce pourcentage, mais la réaction devient difficile à contrôler si l'acidité est rendue plus élevée.

Questions posées par Mr. DHONT.

1. Sait-on à quoi est dû l'effet inhibiteur de l'acide fluorhydrique dans le cas de la dissolution des alliages du zirconium?

2. Vos expériences ont-elles donné lieu à un choix entre la filtration et la centrifugation comme méthode en cas d'opérations radioactives?

Réponses de l'auteur.

1. : à la formation du composé chimique sans plus.

2. : Les deux méthodes ont été utilisées, excepté dans le cas des alliages au zirconium où la présence de l'HF ne permet pas l'utilisation de filtres en verre fritté.

Toutefois, on a tendance en ce moment à choisir la centrifugation pour les opérations à un niveau de radioactivité élevé, afin d'éviter les changements du filtre.

FIN