

Uranium : traitement du minerai et recyclage du combustible

L'uranium, sous forme de dioxyde UO_2 , est le constituant principal du combustible nucléaire. L'écorce terrestre en contient environ 3 ppm (essentiellement sous forme d'uranite UO_2 et de pechblende U_3O_8) et l'eau de mer $3\mu\text{g}$ par litre. L'exploitation des gisements est rentable lorsque les teneurs en uranium dépassent 0,1 % : le gisement le plus riche au monde (Cigar Lake, au Canada) contient plus de 10 % d'uranium.

Seul l'isotope ^{235}U est fissile (donc utilisable comme combustible nucléaire), et l'obtention du combustible nécessite une étape d'enrichissement isotopique en ^{235}U : à environ 3 % pour les réacteurs classiques, à plus de 90 % pour l'alimentation des réacteurs des sous-marins nucléaires.

Par ailleurs, c'est un métal très lourd (masse volumique $19,05\text{ g.cm}^{-3}$), ce qui rend l'« uranium appauvri » en ^{235}U (sous-produit de l'enrichissement en ^{235}U et constituant important du combustible usé) utile à des fins civiles (quilles de bateaux, contrepoids dans les ailes d'avions) et à des fins militaires (charges creuses d'obus).

Le but de ce problème, constitué de 3 parties indépendantes, est l'étude d'une partie de la métallurgie de l'uranium et le principe de sa séparation du combustible usé selon le procédé PUREX.

On considérera les gaz comme parfaits, et on prendra $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1. L'élément uranium

L'uranium a pour numéro atomique 92 et existe essentiellement sous la forme de deux isotopes : ^{235}U et ^{238}U .

1.1. Définir le terme isotope.

1.2. Quelle est la constitution d'un atome de ^{235}U et de ^{238}U ?

1.3. La masse atomique, exprimée en u.m.a., de ^{235}U est 235,0439, celle de ^{238}U 238,0508 et celle de l'uranium naturel 238,0289 (valeurs relatives à la valeur étalon 12 pour ^{12}C). En déduire la proportion de ^{235}U dans l'uranium naturel.

1.4. Sachant que ^{235}U et ^{238}U se décomposent avec des temps de demi-vie $t_{1/2}$ respectivement de 7.10^8 ans et $4,4.10^9$ ans, calculer la proportion de ^{235}U lors de la formation de la terre, il y a 5 milliards d'années, en admettant que seuls ces deux processus de décomposition soient impliqués dans l'évolution de la quantité d'uranium sur Terre.

2. Préparation du combustible nucléaire

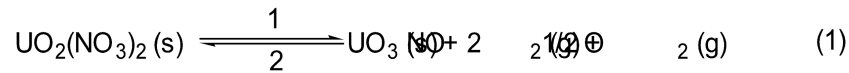
2.1. Traitement du minerai

2.1.1. L'uranium est naturellement sous forme d'uranite UO_2 ou pechblende U_3O_8 . Ce dernier est un oxyde mixte U(IV)-U(VI), quelles y sont les proportions de chaque degré d'oxydation ?

2.1.2. Le minerai est traité par des solutions acides ou basiques et oxydé pour passer en solution sous forme de diuranate d'ammonium $(\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2)$, « yellow cake » ou de nitrate d'uranyle $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$. Quel est le degré d'oxydation de l'uranium dans ces espèces ?

2.2. Obtention du trioxyde UO_3

UO_3 est obtenu par calcination du diuranate d'ammonium ou du nitrate d'uranyle, selon la réaction :



L'enthalpie libre standard de cette réaction (1) à 473 K vaut $\Delta_r G_1^\circ(473 \text{ K}) = -14,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le nitrate d'uranyle et le trioxyde d'uranium sont deux solides non miscibles.

2.2.1. Calculer la variance du système à l'équilibre dans le cas général. Quel est le nombre de degrés de liberté du système si on part de nitrate d'uranyle seul ? Conclure.

2.2.2. Rappeler les définitions de $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$. De quoi dépend $\Delta_r G^\circ$?

2.2.3. La réaction de décomposition du nitrate est effectuée à température fixe $T = 473 \text{ K}$. Quelle est la pression totale p_{eq} si l'équilibre chimique est atteint ?

2.2.4. La réaction est effectuée à température fixe $T = 473 \text{ K}$ et à pression constante p . On part de $n_0 = 1 \text{ mol}$ de nitrate d'uranyle pur.

2.2.4.1. Montrer que l'enthalpie libre G du système peut s'exprimer en fonction de l'avancement ξ de la réaction par la relation :

$$G = n_0 \cdot \mu^0(UO_2(NO_3)_2(s), T) + (\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(f(p)))\xi$$

où f est une fonction de p que l'on explicitera.

2.2.4.2. En déduire que G peut s'écrire :

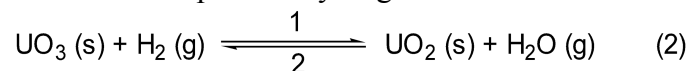
$$G = n_0 \cdot \mu^0(UO_2(NO_3)_2(s), T) + 5/2 RT \xi \ln(p/p_{\text{eq}})$$

2.2.4.3. Tracer l'allure de la courbe donnant les variations de G en fonction de ξ , selon la valeur de p .

2.2.4.4. En déduire l'expression de l'affinité A du système. Quel est l'état du système à l'équilibre thermodynamique ?

2.3. Réduction en dioxyde d'uranium

Le trioxyde d'uranium est réduit par le dihydrogène à 700°C selon la réaction :



On trouve dans les tables thermodynamiques les enthalpies standard de formation et les entropies standard des différents corps purs considérés, à 700 K :

	$UO_3(s)$	$H_2(g)$	$UO_2(s)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ(700 \text{ K}) (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1 220	0	-1 082	-242
$S^\circ(700 \text{ K}) (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	166	155	131	217

2.3.1. La réaction (2) est-elle favorisée dans le sens 1 par une augmentation ou une diminution de température ?

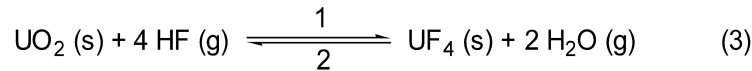
2.3.2. Quel est l'effet d'une variation de pression totale sur l'équilibre (2) ?

2.3.3. Calculer la constante K° de la réaction (2) à 700 K . Conclure.

2.4. Passage à l'hexafluorure d'uranium

Afin de pouvoir effectuer l'enrichissement isotopique, il est nécessaire de passer par l'hexafluorure d'uranium UF_6 .

2.4.1. Le dioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure par la réaction suivante :



Les deux solides ne sont pas miscibles.

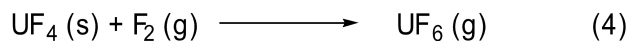
2.4.1.1. Quelle est l'influence d'une variation de pression sur cet équilibre ?

2.4.1.2. UO_2 est traité par un courant de fluorure d'hydrogène gazeux sous pression $p = 1$ bar à 473 K. On mesure en sortie de réacteur :

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HF}}} = 70$$

En déduire la constante $K^\circ(473 \text{ K})$ de l'équilibre (3).

2.4.2. Le tétrafluorure d'uranium est oxydé en hexafluorure par le fluor moléculaire, sous pression $p = 1$ bar, par la réaction quantitative suivante :

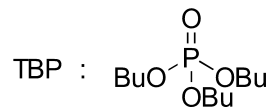


Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et la réaction est initiée à 373 K dans un réacteur adiabatique. Calculer la température maximale atteinte dans le réacteur à l'issue de cette réaction. On donne : $\Delta_r H_4^\circ = -260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $C_p^\circ (\text{UF}_6 (\text{g})) = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (indépendants de T).

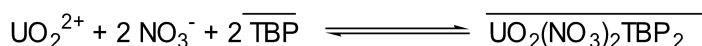
L'opération d'enrichissement isotopique est alors effectuée sur UF_6 , qui est ensuite transformé en UO_2 par des réactions que nous n'étudierons pas ici.

3. Traitement du combustible utilisé

Les déchets nucléaires sont traités par le procédé PUREX, qui consiste à récupérer l'uranium appauvri et le plutonium, sous-produit des réactions nucléaires. Le combustible brut est d'abord oxydé par une solution d'acide nitrique concentré à chaud, ce qui dissout presque tous les métaux et conduit à la formation de nitrate d'uranyle UO_2^{2+} , 2NO_3^- aqueux. L'uranium est alors sélectivement extrait par extraction liquide-liquide entre l'eau et une solution de tributylphosphate (abrégé TBP) dans le dodécane, solvant organique non miscible à l'eau.



La réaction considérée est la suivante :



La barre horizontale signale les espèces dissoutes dans la phase organique, les autres sont dissoutes en phase aqueuse.

Cette réaction est associée à une constante thermodynamique $K(\text{U})$ définie par :

$$K(U) = \frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\overline{\text{TBP}}]^2}$$

Des constantes $K(M)$ peuvent être définies de la même façon pour d'autres cations métalliques M^{n+} . Toutes ces constantes $K(M)$ sont inférieures à $K(U)$.

3.1. Pourquoi le TBP peut-il former des complexes avec des cations métalliques ?

3.2. Justifier le fait que UO_2^{2+} et NO_3^- soient solubles en phase aqueuse, et que TBP et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_2$ soient solubles dans le dodécane.

3.3. On considère une solution aqueuse concentrée en nitrate d'uranyle, que l'on souhaite purifier de cations métalliques résiduels.

3.3.1. Cette solution est extraite par une solution molaire de TBP dans le dodécane. En quoi cette extraction est-elle une purification ? À quelle condition est-elle totale ?

3.3.2. La phase organique obtenue après cette extraction est lavée plusieurs fois par une solution aqueuse concentrée d'acide nitrique. Quel est l'intérêt de ces lavages ?

3.3.3. Comment obtenir alors une solution aqueuse contenant le nitrate d'uranyle purifié ?