

GUTEC
(Géologie de l'Uranium et du Thorium ; Extraction, Conversion)
Appel à projets 2011

I Préambule

GUTEC est une action interne du programme interdisciplinaire (PIR) PACEN (Programme sur l'Aval du Cycle et l'Energie Nucléaire) du CNRS.

Elle a pour ambition de soutenir, de faire émerger et de structurer une communauté académique nationale de chercheurs intéressés à faire progresser l'ensemble des connaissances relatives à l'amont du cycle nucléaire.

Il existe déjà en France une R&D active sur ce domaine. Celle-ci, quand elle implique le monde académique, est en général focalisée sur les objectifs de grands acteurs et en particulier d'AREVA qui est présent sur l'ensemble des thématiques de GUTEC. Dans ce cas, les préoccupations industrielles ont tendance à recentrer les programmes existants sur des problématiques spécifiques (tel site géologique, tel procédé en cours à optimiser ou à améliorer). Ces programmes sont aussi en général organisés de façon bilatérale laboratoire-industriel (ou organisme) par des contrats spécifiques.

GUTEC souhaite clairement se placer en complément de cette activité dont il souhaite aussi contribuer à lui servir de fondement en clarifiant l'intérêt de pistes de recherche prospectives. Il souhaite donc se positionner soit sur l'exploration scientifique du contexte global de l'amont du cycle soit sur l'étude de méthodes dont bien qu'elles aient un potentiel scientifique indéniable, ne semblent pas suffisamment explorées pour permettre une évaluation de leur potentiel applicatif. On attend que les résultats des travaux soutenus par GUTEC soient à terme publiés dans des revues scientifiques internationales représentatives des domaines concernés.

II Organisation

GUTEC est organisé comme un Programme Commun de Recherche (PCR), l'adjectif « commun » reflétant la volonté du CNRS de faire collaborer des scientifiques de différentes disciplines relevant de plusieurs Instituts.

Le pilotage de GUTEC en tant qu'action relevant de PACEN est assuré par l'IN2P3 par délégation du CNRS. La supervision du pilotage scientifique de GUTEC est sous la responsabilité des Instituts INC et INSU.

Le PCR GUTEC est piloté par une équipe de direction. Il fonctionne sur la base d'un appel à projets annuel. Les projets sont soumis à l'évaluation d'un comité scientifique (CS). Celui-ci, compte tenu des ressources financières de l'année, conseille l'équipe de direction et PACEN sur les projets à retenir. Il conseille la direction de GUTEC et les Instituts en charge de la supervision scientifique sur les évolutions souhaitables du programme scientifique du PCR.

Certains des projets soumis à GUTEC correspondront à un programme de recherche pluriannuel. Néanmoins les attributions seront discutées par le CS année après année. La remise de rapport d'étape sera la condition de la discussion d'une attribution visant à prolonger une activité.

Il est rappelé que les soutiens de PACEN/GUTEC comme ceux des PIR ne peuvent pas couvrir des dépenses de personnel (thésards, post-docs, vacataires).

Pour l'année 2011, l'enveloppe financière allouée à GUTEC par PACEN s'élève à 80 k€. Comme dans les autres PCR, le financement par GUTEC peut être demandé pour couvrir tout le financement d'un projet ou seulement d'une partie.

III Programme Scientifique

L'équipe scientifique, après de multiples discussions avec les équipes françaises, s'est attachée à faire remonter l'ensemble des thématiques présentées dans la suite de ce document. Ces thématiques, sont originales et en accord avec la mission exploratoire sur l'amont du cycle nucléaire, assignée à GUTEC par PACEN.

Par l'intermédiaire de la direction de GUTEC, le CS peut être saisi d'une demande d'évaluation de demandes d'évolution du programme scientifique pour le cadrage des appels à projets futurs.

III.A Géologie

L'objectif de GUTEC est de développer une approche fondamentale du cycle géologique de l'uranium mais également du thorium avec l'ambition, dans ce domaine de renouveler l'état des connaissances dans une perspective de moyen et long terme. Il convient donc d'éviter les superpositions avec des travaux R&D d'AREVA et avec toutes les études métallogéniques en cours dans ce cadre par les équipes françaises du CNRS et des universités.

Les recherches se feront par une approche pluridisciplinaire, analytique, expérimentale et modélisatrice, en particulier sur le fonctionnement des sources et la libération des métaux, les conditions physico-chimiques de transport de l'uranium et du thorium associés aux chemins de circulation et aux paramètres essentiels qui déterminent le dépôt de l'uranium et du thorium.

Les thématiques qui se dégagent pour ce premier appel d'offre sont explicitées ci-dessous :

Une meilleure connaissance du **cycle de l'uranium lors de l'évolution précoce de la Terre** est certainement une voie de recherche qu'il ne faut pas négliger. Même si des concentrations d'uraninite de type placer ont été indubitablement mises en évidence, il n'est pas certain que localement des remobilisations de l'uranium n'aient pas eu lieu, résultant de variations locales de fO_2 . Enfin pour les uraninites détritiques, il reste à expliquer les processus magmatiques qui ont abouti à la formation de roches granitiques et/ou pegmatitiques archéennes riches en uraninite.

Pour la formation de certains gisements, il est communément admis que l'uranium provient du lessivage de minéraux accessoires, les uraninites, par exemple, présentes dans les roches fertiles (granites, roches volcaniques, ...). Or, il existe peu de données sur **la solubilité des minéraux accessoires uranifères et thorifères** (thorianite, thosite, monazite) en fonction du Eh, du pH, de la chimie des solutions, de la température, des ligands organiques...). L'objectif est donc de déterminer par expérimentation les paramètres importants et d'aboutir si possible à une **modélisation du fonctionnement des sources** et de mettre en évidence les conditions optimales pour leur remobilisation. Le **rôle de la sorption** est mal connu, elle pourrait dans certains cas être un relais nécessaire entre la source passive primaire et la source passive secondaire. De plus, dans cette approche, il faut prendre en compte **les interactions entre les radiations et les minéraux**. Le phénomène de métamictisation (recul alpha) en détruisant partiellement ou totalement le réseau cristallin entraînera une forte augmentation de la solubilité de l'uranium. Ce phénomène est bien connu mais il n'existe à ce jour aucune quantification applicable en métallogénie de l'uranium.

Avec les formidables progrès techniques de ces dernières années, il est maintenant possible d'obtenir une **signature isotopique de l'uranium** dans les roches et les minéralisations en déterminant un $\square^{238}\text{U}$. Ce pourrait être une avancée extraordinaire pour signer l'origine de l'uranium mais dans un premier temps il est nécessaire de comprendre les processus (oxydo-réduction, adsorption, ...) qui sont à l'origine du fractionnement très faible, mais mesurable, entre ^{238}U et ^{235}U . Il sera également très intéressant de prendre en compte les **isotopes des éléments de masse intermédiaire, accompagnateurs de l'uranium** (Se, Mo, Fe, ...) et d'en définir les domaines d'application (source, transport, dépôt) pour les minéralisations uranifères et thorifères. L'utilisation de **traceurs élémentaires** est encore possible, par exemple la teneur en Cl dans les uraninites est susceptible de donner des informations sur la nature des solutions minéralisatrices en combinant avec des approches géochimiques plus classiques (isotopes de l'O, du C, du S, ...). La proportion d'U(VI) dans l'uraninite étant variable d'un gisement à l'autre, il est fondamental de pouvoir établir une corrélation directe entre cette proportion, la nature des fluides minéralisateurs et l'efficacité des agents réducteurs.

Que ce soit pour la compréhension de la formation des gisements ou le développement des techniques de récupération in-situ de l'uranium, des données précises sont nécessaires sur **l'effet de la texture et de la minéralogie des roches sur les écoulements et le transport des solutés**. Il est donc indispensable de faire une analyse quantitative de la distribution spatiale 3D et multi-échelle du squelette minéral et du réseau poral associé dans le but d'établir le lien entre texture et propriétés macroscopiques relatives au transport des solutés et au comportement mécanique.

La reconnaissance **des chemins de circulation des solutions minéralisantes en 4D** est probablement une thématique où des progrès considérables peuvent être réalisés à partir d'études géochimiques et minéralogiques. Pour l'uranium et le thorium, il faut tirer profit des défauts d'irradiation qu'ils induisent dans les minéraux. Des études en laboratoire sont nécessaires pour connaître la stabilité des défauts d'irradiation à l'échelle géologique. Il est à noter que la géochimie des gaz rares a un potentiel énorme, encore très peu développé, pour la **datation et le traçage des solutions minéralisatrices**. Il est également important de caractériser précisément un front redox dans différents contextes minéralogiques et géochimiques. De nouvelles approches très prometteuses devraient permettre de déterminer le sens de circulation des fluides à partir de la dissymétrie des cimentations et de l'enregistrement de l'Anisotropie de Susceptibilité Magnétique (ASM). Il est aussi nécessaire de développer des méthodes de datation innovantes permettant de fixer dans le temps les différentes circulations.

La simulation génétique des gisements, très balbutiante à ce jour, est certainement une voie d'avenir prometteuse. Les gisements de type roll-front pourraient constituer le point de départ de cette modélisation. L'objectif serait de cerner les éléments de l'environnement géologique ayant une influence sur la forme et les teneurs des corps minéralisés. La communauté ressent un manque criant de données expérimentales permettant de bien interpréter la solubilité, le transport et le dépôt de l'uranium et du thorium. Le rôle des composés organiques mérite une étude particulière concernant l'uraninite, la thorianite, la thorite, la coffinite. Celui du graphite reste encore très discuté.

A partir des **données géochronologiques, la formation des gisements est reliée à des événements géodynamiques** sans que l'on sache exactement quels sont les paramètres qui entrent en jeu. Durant certaines orogénèses, la formation de gisements d'uranium est rare,

alors que d'autres orogénèses sont productives. Bien que les concentrations uranifères devraient être les plus faciles à dater par U/Th/Pb, il existe un problème de compréhension des données obtenues sur des concentrations uranifères. Une réflexion à l'échelle des continents est nécessaire associant la géologie structurale, la géodynamique et la géochimie.

Des travaux sont encouragés sur **les concentrations d'uranium non conventionnelles**. Il est nécessaire de comprendre la variabilité spatiale des teneurs en uranium et pourquoi certaines zones sont plus riches (phosphates, shales noirs, anatexite). Dans ce registre, le comportement de l'uranium et du thorium lors de la migmatisation mérite d'être expliqué. Pourquoi aboutit-on parfois à des concentrations uranifères et/ou thorifères. La réponse devrait surtout provenir de données expérimentales et de l'analyse fine de ces concentrations en particulier en terme d'oxydo-réduction. L'uranium contenu dans ces concentrations non conventionnelles est extrêmement difficile à extraire. Des progrès notables pourraient être obtenus par une approche concertée entre géologues et chimistes. En effet, en déterminant **des analogues naturels**, il devrait être possible de mieux comprendre la libération de l'uranium dans le milieu naturel et ainsi de déboucher sur de nouvelles méthodes de traitement de minerais. Le traçage de la migration/concentration de l'uranium et du thorium par les déséquilibres radioactifs est bien adaptée à cette approche, associée à des études minéralogiques et géochimiques plus couramment utilisées.

III.B La Chimie de l'extraction

Pour faire face à la demande prévisible d'uranium et évaluer le potentiel d'alimentation de réacteurs basés sur le cycle du thorium, il est impératif d'augmenter les capacités de production en optimisant les procédés existants et en construisant de nouvelles usines, sachant que la ressource existe. En effet, un rapport conjoint de l'OCDE et de l'AIEA paru en 2008 évalue à environ 5,5 millions de tonnes les ressources classiques connues, récupérables à un coût inférieur à 130 USD/kg.

Néanmoins, pour atteindre ce but, de nombreux défis scientifiques et technologiques doivent être relevés.

Ainsi, la mise en exploitation de nouveaux sites comme au Niger (Imouraren) et en Namibie, et l'exploitation de nouveaux gisements dans des sites existants nécessitent de revisiter les procédés d'exploitation fondés sur la lixiviation acide ou alcaline des minerais, l'extraction de l'uranium présent dans les solutions d'attaque et diverses étapes de précipitation pour arriver *in fine* au yellow cake. Par exemple, l'usine de Cominak au Niger avait un procédé bien adapté au gisement exploité et donc parfaitement maîtrisé jusqu'à l'exploitation d'une nouvelle zone beaucoup plus complexe contenant du vanadium et du chrome. La chimie du vanadium et du chrome a fait l'objet de nombreuses études, mais peu d'entre elles se sont intéressées à la chimie de ces éléments dans le contexte de l'extraction liquide-liquide. Or la présence de vanadium, de chrome, etc., induit une dégradation progressive de l'amine tertiaire utilisée comme extractant de l'uranium et conduit à la formation prohibitive de crasses, ce qui pénalise fortement la production d'uranium. De tels problèmes nécessitent de revisiter l'ensemble de la chimie du procédé.

Par ailleurs, l'exploitation de fractions marginales de minerais doit être recherchée. Ainsi, la lixiviation en tas (heap leaching) permet de valoriser des minerais à faibles teneurs en uranium (<1 kg/t) qu'il ne serait pas rentable d'exploiter par les méthodes conventionnelles. De cette manière, sur le site de Somaïr (Niger), une quantité annuelle complémentaire de 500 à 750 t/an d'uranium pourrait être produite en traitant 1,4 Mt/an de minerai marginal. Aujourd'hui, l'efficacité de ce procédé ne dépasse guère 50%, ce qui

nécessite d'en revisiter la chimie et la physicochimie (nature de l'agent de lixiviation, oxydant, etc.).

Des techniques alternatives à l'exploitation minière classique doivent être développées ou renforcées. Parmi ces techniques, la récupération in-situ (In-Situ leaching or In-Situ Recovery) est déjà largement utilisée dans la production d'uranium, comme au Kazakhstan (à l'exception du site de Stepnogorsk), en Uzbekistan, aux Etats Unis et en Australie. En 2007, 28% de la production mondiale d'uranium provenait de la récupération in-situ. La récupération in-situ présente de nombreux avantages en termes d'investissement et de coût de fonctionnement, néanmoins elle est limitée à des roches perméables et présente un risque de contamination des eaux profondes dans la mesure où la lixiviation libère un certain nombre d'éléments en même temps que l'uranium : arsenic, molybdène, sélénium, vanadium, etc. De plus, les rendements de lixiviation peuvent être moindres que par l'exploitation classique. Là encore, une maîtrise renforcée de la chimie du site s'impose pour optimiser le procédé.

Enfin, l'exploitation de ressources secondaires, comme les phosphates, peut devenir attractive. Plusieurs procédés hydrométallurgiques de récupération de l'uranium ont été envisagés dans le passé, mais actuellement aucun n'est exploité industriellement. Le développement d'un nouveau procédé répondrait donc à un besoin réel, mais il se heurte à des lacunes de connaissances concernant la chimie des solutions en milieu acide phosphorique (30 à 45% en P_2O_5) et à la nécessité de développer de nouveaux extractants (extractants uniques ou mélanges synergiques).

Les thématiques retenues pour ce premier appel d'offre sont :

Intensification des procédés hydrométallurgiques par le développement et la mise en œuvre de nouvelles technologies

– **Systèmes membranaires greffés, supportés ou émulsionnés** *Dans divers secteurs de l'industrie (traitement de l'eau, agroalimentaire, etc.), les systèmes membranaires sont aujourd'hui incontournables. La situation est différente en hydrométallurgie lourde où les dispositifs conventionnels (mélangeurs-décanteurs et colonnes pulsées) occupent encore une place prépondérante. L'introduction de dispositifs membranaires mériterait d'être envisagée dans la perspective d'une intensification des procédés hydrométallurgiques.*

– **Systèmes microfluidiques à grande échelle** *La microfluidique connaît actuellement un développement spectaculaire à l'échelle du laboratoire car elle offre à la fois la possibilité d'atteindre des rapports surface d'interface sur volume de phase extrêmement grands en systèmes liquide-liquide et de contrôler les tailles de gouttes, ces deux paramètres étant essentiels pour la mise en œuvre des réactions d'extraction liquide-liquide qui sont largement utilisées en hydrométallurgie. La transposition de l'échelle du laboratoire à l'échelle du procédé reste encore aujourd'hui un défi, mais les perspectives offertes par le couplage en parallèle d'un grand nombre de dispositifs microfluidiques méritent d'être évaluées.*

Spéciation et réactivité de l'uranium et des impuretés qui l'accompagnent dans les solutions hydrométallurgiques complexes, dont l'acide phosphorique concentré

Cinétiques et mécanismes des réactions d'extraction liquide-liquide et connaissance des mécanismes d'extraction liquide-liquide - Applications aux dispositifs à temps de séjour court et aux systèmes microfluidiques *La compréhension des mécanismes d'extraction, c'est-à-dire l'ensemble des étapes élémentaires qui concourent à l'extraction d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique, est essentielle pour optimiser les procédés d'extraction. Or force est de constater, qu'il y a très peu d'équipes*

dans le monde qui travaillent sur l'étude des cinétiques et des mécanismes d'extraction. Dans ce domaine, la communauté académique peut jouer un rôle déterminant aussi bien en développant de nouveaux outils d'étude (par exemple la technique de génération de second harmonique (SHG)) qu'en étudiant des systèmes modèles. En particulier, de grands progrès restent à accomplir pour sonder les interfaces liquides-liquides au cours des réactions d'extraction.

Compréhension de la sélectivité dans les systèmes d'extraction *Malgré de nombreuses avancées, la compréhension de la sélectivité dans les systèmes d'extraction liquide-liquide reste encore un défi à relever, or l'accroissement de la sélectivité permettrait de résoudre de nombreux problèmes rencontrés en exploitation, dont le vieillissement prématuré des solvants d'extraction ou la formation des crasses dus, en partie au moins, à une faible co-extraction d'impuretés sensibles (vanadium, molybdène, fer, etc.).*

Modélisation multi-échelle des systèmes d'extraction

Physico-chimie de la formation des crasses *Faute de pouvoir éviter totalement la co-extraction parasite d'impuretés métalliques, une meilleure connaissance de la physico-chimie des crasses permettrait de mieux maîtriser la formation et les effets.*

Gestion de l'eau sur les sites d'exploitation

Compréhension des réactions minéral/solution pendant l'étape de lixiviation: influence du pH et de composés oxydants.

III.C La Chimie de la conversion

La chimie de l'amont du cycle électronucléaire a pour but de préparer du combustible nucléaire avec des spécificités données. De nombreuses étapes chimiques permettent de transformer la matière nucléaire extraite en un composé utilisable pour produire de l'énergie. Deux matériaux fertiles sont ici considérés : l'uranium et le thorium.

On propose dans le cadre de GUTEC que la communauté scientifique CNRS (spécialistes d'hydrométallurgie, de pyrochimie, d'électrochimie, de chimie analytique et des matériaux) puisse réfléchir et proposer des études répondant aux questions suivantes :

III.C.1 Recherches sur le combustible Thorium : *Le thorium n'étant pas actuellement un élément fertile de référence pour l'énergie nucléaire, il n'y a que peu d'études, notamment sur la chimie, de cet élément.*

Recherches de nouveaux procédés d'extraction et de purification des terres rares visant à extraire à la fois les terres rares et à valoriser le thorium tout en réduisant les impacts sur l'environnement. *Si le thorium est un élément extrêmement abondant sur Terre, son extraction est rendue difficile du fait de sa très faible mobilité et, donc, de sa faible concentration dans les minerais. Cependant, à ce jour, des tonnes de thorium ont été extraites lors du traitement des minerais pour la production des terres rares, industrie qui est en pleine expansion particulièrement en Chine. Toutefois, ces procédés sont très polluants.*

Etablir et comprendre la relation entre la préparation du combustible ThO₂ et sa vitesse de dissolution en solution aqueuse. *La difficulté d'utiliser le thorium en tant que combustible réside également en sa difficulté de le traiter. Un procédé, THOREX, a été développé et est, à l'instar de PUREX (mis en œuvre pour le combustible U-Pu), basé sur l'extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse et une phase organique. La première étape de THOREX, comme de PUREX, est la dissolution du combustible oxyde usé. Si les pastilles d'oxyde d'uranium(IV) sont aisément solubilisées, la dissolution de la thorie nécessite la mise en œuvre de solutions acides très concentrées et additionnées d'acide fluorhydrique. L'utilisation de ces solutions très acides rend complexe l'extraction liquide-liquide avec la formation d'une troisième phase. Même si le procédé THOREX n'a pas été optimisé avec la recherche de molécules extractantes spécifiques au thorium, un procédé hydrométallurgique nécessitera la dissolution des pastilles de combustible. Des études suggèrent une relation entre la cinétique de dissolution et les spécificités des pastilles de combustible thorié, à savoir la méthode de préparation, la densité, la granulométrie. Les procédés de traitements pyrochimiques n'ont fait jusqu'à aujourd'hui l'objet de peu ou pas d'études. L'alternative de la mise en œuvre de tels procédés pour le traitement de combustible thorié pourrait être regardée avec attention.*

III.C.2 Recherches sur le combustible Uranium *L'uranium a besoin d'être enrichi en ²³⁵U pour être utilisé en tant que combustible nucléaire. Cette étape d'enrichissement basée sur des techniques de diffusion gazeuse ou d'ultra centrifugation nécessite l'utilisation d'uranium sous forme du gaz UF₆. L'uranium est extrait de la mine sous forme de « yellow cake » contenant environ 75% de U₃O₈. Ce composé va subir une succession d'étapes chimiques avant d'être transformé en UF₆.*

Des recherches sur le traitement de la phase aqueuse dans laquelle sont retenues les impuretés du yellow cake et sur le développement de procédés innovants de purification de l'uranium. *La première étape consiste en une purification par extraction liquide-liquide. Cette étape utilise une phase aqueuse d'acide nitrique et une phase organique (isane) contenant une molécule extractante le TBP. Ce procédé est très efficace mais il génère beaucoup d'effluents liquides, en particulier la phase aqueuse qui contient des nitrates et des impuretés et qui est éliminée.*

Des procédés innovants de traitement de lagunes pourraient être recherchés. *L'étape suivante est une Transformation du nitrate d'uranyle en UO₃ par action de l'ammoniac qui entraîne la production de nitrate d'ammonium mis en lagune. Ces lagunes sont actuellement en cours de traitement.*

Les étapes suivantes sont davantage technologiques. Une voie d'amélioration repose sur l'optimisation des matériaux constitutifs des fours.

Réduction de UO₃ en UO₂ par action de l'ammoniac à haute température. L'ammoniac est « cracké » en H₂ et N₂ et l'hydrogène réduit UO₃ en UO₂. L'utilisation directe de H₂ est envisagée.

Hydrofluoration de UO₂ en UF₄ par action de HF gazeux dans un four entre 350 et 600°C.

Fluoration de UF₄ en UF₆ par réaction chimique avec le fluor gazeux. Cette réaction est réalisée dans un réacteur à flamme.

Recherches sur un matériau d'anode métallique pour résoudre certains problèmes de l'électrolyse et pour améliorer les performances et la durée de vie des

matériels. *La production fluor gazeux nécessaire à la réaction de conversion est réalisée par électrolyse de solution 2HF-KF à 95°C. L'usine de COMURHEX, qui date du début des années 60 est en cours de reconstruction. Les problèmes majeurs rencontrés dans les électrolyseurs sont les suivants :*

Une corrosion importante est observée au niveau des busbars (amenées de courant) en cuivre et des cuves d'électrolyses qui provoquent la formation de boues.

La recombinaison même partielle entre l'hydrogène produit à la cathode et le fluor produit à l'anode entraîne une diminution du rendement d'électrolyse.

Les anodes de carbone se recouvrent sous électrolyse d'un film passivant de fluor qui diminue la conductivité de l'anode, augmente la surtension entre les électrodes et provoque un échauffement et une perte énergétique très conséquente.