

Le fluor, élément clé pour l'énergie nucléaire

Synthèse électrochimique du fluor de 1886 à 2006

Henri Groult, Frédéric Lantelme, Didier Devilliers, Céline Belhomme, Bertrand Morel, François Nicolas et Jean-Pierre Caire

Résumé Parmi les sujets d'importance économique capitale, la maîtrise de l'énergie reste l'une des priorités du XXI^e siècle. Dans ce contexte, la préparation du fluor par électrolyse d'un sel fondu fluoré par Henri Moissan fut sans conteste l'une des découvertes majeures des siècles précédents. En effet, en plus de ses très nombreuses applications dans des domaines d'activité très variés (médecine, pharmacologie, médecine, agrochimie...), le fluor occupe une place essentielle dans ce que l'on a coutume d'appeler le cycle du combustible nucléaire : il est un maillon indispensable pour la préparation du UF₆ utilisé dans le procédé d'enrichissement de l'uranium employé dans les centrales nucléaires. Du fait de l'augmentation de la demande énergétique dans tous les pays industrialisés et émergents, la demande d'uranium enrichi et par voie de conséquence celle de F₂ devrait croître fortement. Cet article aborde les diverses évolutions du procédé de préparation du fluor, ainsi que son utilisation dans le cycle du combustible.

Mots-clés Henri Moissan, KF-2HF, fluor, UF₆, enrichissement isotopique.

Abstract **Electrochemical synthesis of fluorine from 1886 to 2006: fluorine, a key-element for nuclear energy**
The preparation of fluorine gas by electrolysis of molten fluorides by Henri Moissan was one of the most important discoveries in chemistry during the last century. Indeed, in addition to its use in many industrial fields (microelectronic, surface cleaning, pharmacology, medicine...), fluorine gas is involved in the development of nuclear energy since it is directly used for the preparation of UF₆, the process gas for isotopic enrichment of uranium. Due to the increase of the energy demand in industrialized and emergent countries, the production of UF₆ and thus of fluorine is bound to increase significantly during the next decades. The aim of this paper is to present the process which has been used to produce fluorine from the origin to the present. The use of fluorine in the nuclear field will be also discussed.

Keywords Henri Moissan, KF-2HF, fluorine, UF₆, isotopic enrichment.

Le fluor doit son étymologie à la fluorine, CaF₂, dont les propriétés de fondant métallurgique – c'est-à-dire de composé qui permet la fusion, l'écoulement (du latin *fluere*, couler) – sont connues depuis plusieurs siècles. Même si de nombreux composés contenant des fluorures étaient déjà utilisés bien avant la découverte d'Henri Moissan, ce n'est qu'en 1886 que ce dernier réussit la synthèse de F₂ par électrolyse d'un sel fondu contenant du fluorure de potassium déshydraté (KF) dissous dans de l'acide fluorhydrique anhydre (HF).

De nos jours, le fluor produit peut atteindre des niveaux de pureté très élevés et trouve ainsi des applications dans des secteurs industriels très variés. Il est principalement utilisé pour la préparation de SF₆ (diélectrique), de NF₃ (agent de nettoyage et de gravure en microélectronique), de WF₆ (dépôt par CVD), de ClF₃ (microélectronique, nettoyage des barrières de diffusion, gaz incendiaire), mélange de F₂ et N₂ (imperméabilisation des réservoirs d'essence de voiture), et surtout d'hexafluorure d'uranium UF₆ (séparation des isotopes de l'uranium). On estime qu'environ 60 % de la production mondiale de F₂ est affectée à la production de UF₆. De fait, le fluor élémentaire fait partie intégrante de ce que l'on appelle couramment le « cycle du combustible » et constitue à ce titre un maillon indispensable pour la préparation de l'électricité *via* les centrales nucléaires. La société française Comurhex, filiale d'AREVA NC, occupe le 1^{er} rang au niveau européen et le 2^e au niveau mondial pour la prépa-

ration du fluor. Elle est en outre le leader mondial pour la production de UF₆ sur son site de production. Depuis 1962, l'usine AREVA/Comurhex de Pierrelatte, située sur le site nucléaire du Tricastin, effectue la deuxième étape de conversion de l'uranium (UF₄ → UF₆) commencée à l'usine de Malvési (concentrés miniers → UF₄).

Cet article résume les différentes évolutions du procédé depuis la découverte d'Henri Moissan jusqu'aux électrolyseurs utilisés par AREVA/Comurhex pour la préparation du fluor. Nous évoquerons brièvement les recherches menées dernièrement pour la compréhension et l'amélioration du procédé d'électrolyse avant de montrer l'importance stratégique de ce gaz dans le cycle du combustible nucléaire.

Le procédé de fabrication du fluor

Rappelons tout d'abord quelques propriétés de ce gaz : dans les conditions normales de température et de pression, le fluor est un gaz d'odeur irritante, difficile à liquéfier. Il est très toxique par inhalation (pouvant provoquer un œdème pulmonaire parfois mortel), très corrosif pour les yeux, le système respiratoire et la peau. C'est l'un des corps les plus réactifs de toute la chimie : il réagit avec quasiment toutes les substances hormis trois gaz rares (néon, argon et hélium) et certains alliages spéciaux. Dans tous ses composés, il prend la valence - 1 (ou 0 dans F₂). Son énergie de dissociation est très faible (153 kJ/mole) et son énergie de liaison

très forte : F-C (490 kJ/mol), F-H (570 kJ/mol), ou F-S (330 kJ/mol). Enfin, son point d'ébullition est faible (- 188 °C).

Les cellules d'électrolyse

Le fluor est produit par électrolyse d'un sel fondu de composition KF-xHF. HF pur présente en effet une faible conductivité ionique (10^{-6} S/cm) et il est donc nécessaire de le rendre conducteur par ajout d'un fluorure métallique (KF). Le diagramme de phases (figure 1) a été établi par Cady en 1934 [1]. Seuls les deux composés définis KF-HF et KF-2HF présentent une faible valeur de la pression de vapeur de HF, p_{HF} , au voisinage de leur température de fusion.

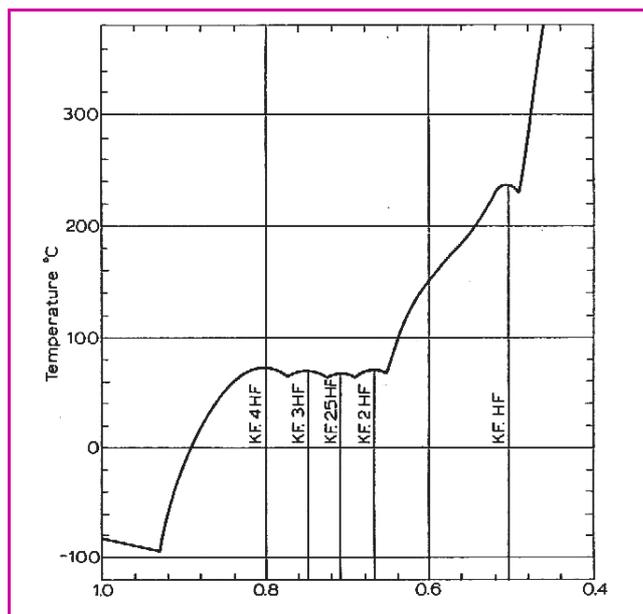


Figure 1 - Diagramme de phases du système KF-xHF (d'après [1]).

Les cellules « basses températures »

Bien que l'existence du fluor ait été connue dès le début du XIX^e siècle, grâce notamment aux travaux d'André-Marie Ampère en France et Humphry Davy en Angleterre, personne avant Henri Moissan n'avait réussi à isoler ce gaz en raison de sa grande réactivité. Quelques années auparavant, Edmond Frémy avait presque touché au but en électrolysant des fluorures de calcium et potassium fondus au moyen d'une électrode positive en platine. Il avait effectivement constaté que cette électrode était attaquée au cours de l'électrolyse sous l'effet d'un gaz doté d'une activité chimique exceptionnelle, si exceptionnelle que Frémy ne parvint pas à le recueillir ! En 1886, Henri Moissan, se basant sur les travaux de son illustre prédécesseur, effectua l'électrolyse de l'acide fluorhydrique contenant des traces de fluorure de potassium dans une cellule constituée d'un tube en U en platine à basse température (<0 °C). Il se dégagait alors de l'hydrogène au pôle négatif et un gaz inconnu au pôle positif, qu'il identifia comme étant du fluor gazeux ou du perfluorure d'hydrogène. C'est en effectuant ensuite l'électrolyse du fluorhydrate de potassium qu'il démontra que ce gaz, entièrement absorbé par du fer rougi (formation de fluorure de fer) et sans dégagement d'hydrogène, ne pouvait être du perfluorure d'hydrogène. C'est ainsi qu'Henri Moissan réussit à isoler le fluor [2]. Cependant, les bains « basses températures » trop volatils (tension de HF) n'ont jamais donné lieu à des développements industriels probants.

Les cellules « hautes températures »

La première cellule d'électrolyse de ce type construite par Argo en 1919 fonctionnait avec un sel de Frémy de composition KF-HF à 250 °C [3]. Le récipient en cuivre jouait le rôle de cathode, l'anode était en graphite (inutilisable dans les conditions opératoires de Moissan). Même si un développement industriel a été répertorié, notamment en Allemagne dès la Seconde Guerre mondiale, ce procédé a été abandonné en raison de sa température d'utilisation qui engendre des difficultés majeures pour maintenir un titre HF constant et une pollution du fluor par le CF₄ produit par la corrosion du graphite.

Les cellules « moyennes températures »

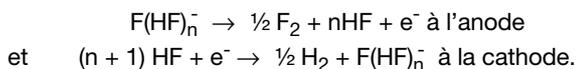
Pour remédier à la pollution du fluor par le CF₄, Lebeau et Damiens proposèrent l'électrolyse de KF-3HF à 65 < T < 75 °C [4]. Le récipient en cuivre qui contenait le sel servait de cathode, l'anode étant en nickel. Cady préconisait l'utilisation de KF-2,2HF à 75 °C car la pression de vapeur de HF au-dessus de ce sel fondu est encore plus faible que pour KF-3HF. De fait, la composition de l'électrolyte peut varier dans un domaine assez large sans entraîner de variations notables de la température d'utilisation.

Description du procédé actuel

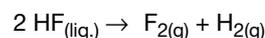
Les cellules industrielles actuelles [5-6] sont cataloguées dans la rubrique cellules « moyennes températures » car elles utilisent un sel fondu de composition KF-2HF (40,8 w% HF) à environ 95 °C. L'optimisation du procédé actuel est le fruit de plusieurs années de recherche et développement sur l'étude des mécanismes réactionnels aux électrodes et par voie de conséquence, l'optimisation des matériaux d'électrodes [7-12], l'étude des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte et de sa modélisation [9, 13-14], la modélisation de la cellule d'électrolyse grâce notamment à un modèle numérique, électrocinétique et thermique couplé à un modèle de mécanique des fluides diphasiques [15-16].

Les problèmes inhérents à l'utilisation d'anodes en graphite ont été résolus en remplaçant ce dernier par du carbone non graphité. Les cellules AREVA/Comurhex opèrent à 6 kA (densité de courant de 12 A.dm⁻²) avec des anodes en carbone parallélépipédiques et des cathodes en acier. Le corps de cellule est en acier recouvert de Mone⁽¹⁾. Les cellules ne comportent pas de séparateur des compartiments anodique et cathodique tels que des diaphragmes, mais une simple garde hydraulique. De ce fait, contrairement au procédé chlore-soude où les électrodes peuvent être proches de quelques millimètres seulement, il est nécessaire d'espacer de plusieurs centimètres l'anode et la cathode de façon à éviter toute recombinaison parfois explosive des gaz formés (F₂ et H₂).

Lors de l'électrolyse de KF-2HF, les ions mis en jeu dans les réactions électrochimiques sont les ions F⁻ solvatés par (HF)_n, avec n = 1 à 5 [13-14]. Le fluor et l'hydrogène sont produits respectivement à l'anode et à la cathode suivant les deux demi-réactions :



La réaction globale s'écrit :



Le procédé de dégagement de fluor [5-20] est caractérisé par un bon rendement électrique avoisinant 0,9, mais surtout

par un rendement énergétique très faible d'environ 0,3. Les faibles rendements énergétiques induisent un coût de production élevé par rapport aux grandes électrolyses que sont celles du chlore ou de l'aluminium mais supportable compte tenu du faible tonnage à produire (production mondiale ~ 15 000 t/an). Bien que le potentiel thermodynamique de décomposition de HF soit d'environ 2,9 V [19], une différence de potentiel anode-cathode comprise entre 8,5 et 10 V doit être appliquée aux bornes des électrolyseurs industriels pour obtenir une densité de courant de 12 A.dm⁻². La tension aux bornes d'une cellule industrielle se décompose en quatre contributions majeures : la tension de décomposition de HF (3,1 V si l'on ajoute au potentiel thermodynamique de décomposition de HF l'endothermicité de la réaction), la chute ohmique dans l'électrolyte ($\approx 2,8$ V), la surtension cathodique ($\approx 0,2$ à 0,5 V), et la surtension anodique ($\approx 2,5$ à 3,5 V). L'importante chute ohmique observée résulte de la distance qui sépare l'anode de la cathode, comme indiqué ci-dessus. La surtension anodique est sans conteste la plus importante parmi tous les procédés électrolytiques de préparation de composés inorganiques. La compréhension de son origine a fait l'objet ces dernières années de nombreuses recherches fondamentales dont l'issue a permis de mieux comprendre le mécanisme complexe de décharge des ions fluorures et de modifier les conditions opératoires pour la préparation du fluor [20]. Par exemple, il a longtemps été admis que la surtension anodique était due à la formation d'un film fluorocarboné solide très isolant composé de fluorures de graphite (noté CF_x) à la surface du carbone au cours de l'électrolyse. Le transfert d'électrons s'effectuerait au travers de ce film par effet tunnel comme dans le cas d'un transfert électronique classique au travers d'un semi-conducteur ; en d'autres termes : le film fluorocarboné agirait ainsi comme une barrière inhibitrice pour le franchissement des électrons lors de la réaction de dégagement de fluor. Les très faibles valeurs de coefficient de transfert anodique sont effectivement en accord avec un tel mécanisme incluant l'effet tunnel à travers un film passif. Pour un tel mécanisme, la probabilité de transfert des électrons dépend de l'épaisseur et de la hauteur de la barrière de potentiel. Le film fluorocarboné s'intercale entre le conducteur électronique constituant l'électrode (carbone) et le couple redox en solution (F₂/F(HF)_n⁻). L'interface électrode/électrolyte était classiquement décrite par la structure en « sandwich » suivante : C/CF_x/F₂/KF-2HF.

Toutefois, les bulles de fluor générées sur une anode horizontale (figure 2a) sont lenticulaires et fortement adhérentes à la surface des anodes de carbone. La question évidente qui découle de cette observation est la suivante : comment des densités de courant très importantes (pouvant dépasser les 1 A.cm⁻²) arrivent-elles à circuler au travers de l'interface électrode/électrolyte si l'on considère à la fois un recouvrement complet de l'électrode par du fluor gazeux et la présence d'un film très isolant en surface du carbone ? Pour tenter d'y répondre, notre attention s'est plus particulièrement portée non seulement sur l'étude des propriétés électroniques et de la composition du film fluorocarboné, mais aussi sur l'influence du transfert de masse à l'interface électrode/électrolyte en dépit du fait que, de prime abord, ce phénomène ne devrait pas être un facteur limitant pour la cinétique

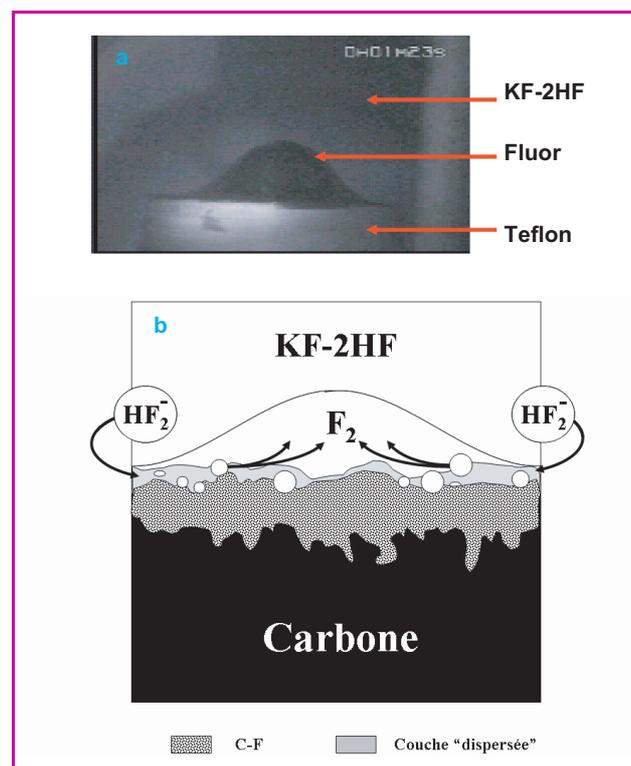


Figure 2 - a) Bulle de fluor générée dans KF-2HF sur anode de carbone brute dont la surface électroactive horizontale est dirigée vers le haut de la cellule ($\varnothing = 1,6$ cm) ; b) Représentation schématique de l'interface C/KF-2HF.

réactionnelle, l'électrolyse mettant en jeu le constituant majoritaire du bain.

Des techniques électrochimiques « classiques » (voltamétrie cyclique et impédancemétrie) ont été couplées à des observations *in situ* et à des méthodes d'investigation physico-chimiques telles que la microscopie à champ proche. A titre d'illustration, un chronoampérogramme caractéristique est présenté en figure 3. A $t = 0$, une impulsion potentiostatique est appliquée à l'électrode : la densité de courant, j , atteint rapidement une valeur maximale ; ensuite, une lente décroissance de j est observée jusqu'à une valeur constante différente

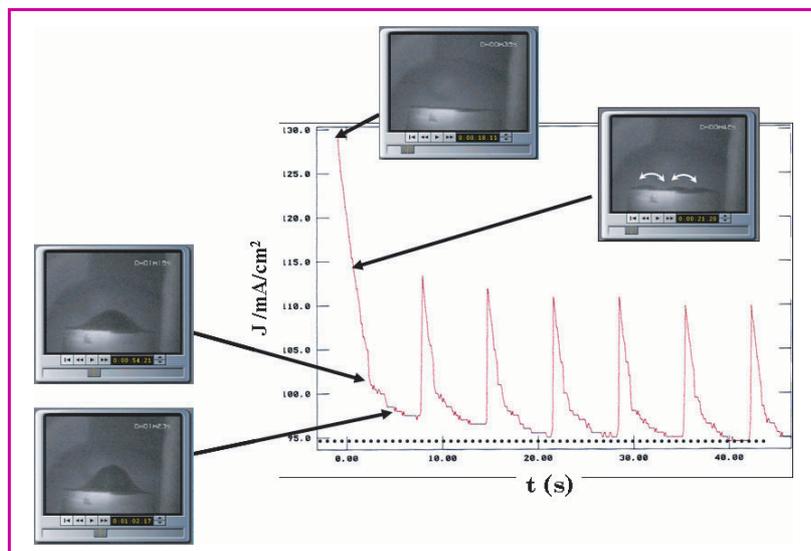


Figure 3 - Chronoampérogramme obtenu sur anode de carbone dans KF-2HF. Potentiel imposé : $E = 4,5$ V vs Cu/CuF₂.

de 0. La coalescence latérale des bulles de fluor continue jusqu'au recouvrement total de la surface de l'électrode. Lorsque le volume de la bulle de fluor atteint sa taille maximale, la bulle de gaz se dégage de la surface de l'électrode et la densité de courant atteint un nouveau maximum inférieur à celui obtenu au début de l'impulsion. La densité de courant observée, même après recouvrement total de l'électrode par le gaz, n'atteint jamais une valeur nulle, contrairement à ce qui est attendu. Ces analyses, complétées par des tests par impédancemétrie et voltamétrie cyclique, nous ont permis de proposer une nouvelle représentation schématique de l'interface carbone/KF-2HF [21] faisant intervenir une couche hétérogène et conductrice (dite couche « dispersée ») dans laquelle coexistent l'électrolyte liquide (KF-2HF) et le fluor dissous à saturation. Cette couche, dans laquelle le courant circule, s'intercale entre le film mince fluorocarboné présent à la surface du carbone et la bulle de gaz qui croît par diffusion du fluor (figure 2b).

L'étude des propriétés du film fluorocarboné a mis en œuvre de nombreuses techniques d'analyse physico-chimiques (DRX, spectrométrie Raman, XPS, STM/AFM⁽²⁾...). Parmi celles-ci, la microscopie à champ proche a apporté de précieuses informations. Les images obtenues en STM avec des échantillons de graphite HOPG⁽³⁾ bruts et fluorés dans KF-2HF sont présentées à titre d'illustration en figure 4 [22]. Ce matériau a été sélectionné car il permet d'obtenir la résolution atomique. Dans le cas de l'échantillon brut (figure 4a), la symétrie hexagonale typique du HOPG après clivage est observée : seulement la moitié des atomes de carbone d'un graphène génère une densité électronique importante en raison de la structure feuilletée du graphite. Dans le cas du HOPG fluoré électrochimiquement dans KF-HF, trois zones distinctes ont été mises en évidence à la surface du HOPG : i) une zone isolante avec perte de la structure hexagonale initiale où sont *a priori* générés des fluorures de graphite (CF_x) à caractère isolant et dont les liaisons C-F sont de type covalent ; ii) une zone conductrice où l'on observe une perte de la structure hexagonale initiale due à l'insertion d'ions F(HF)_n⁻ pour former un composé conducteur de type GIC (« graphite intercalation compound ») de formule générale C_x(HF)_yF ; iii) une zone conductrice avec conservation de la structure hexagonale initiale (figure 4b) où est généré un autre composé conducteur de type GIC de formule générale C_{2n}F (figure 4c). Des analyses ESCA⁽²⁾ ont montré que les liaisons C-F dans les composés de type C_x(HF)_yF et C_{2n}F étaient bien de type ionique et/ou semi-ionique. Le recouvrement des orbitales moléculaires observé sur ces images résulte de la présence de ces liaisons C-F en surface. Des analyses complémentaires de réactivité locale par AFM sur ces

mêmes échantillons fluorés ont permis de mettre en évidence une grande hétérogénéité en terme de résistivité résultant de la présence de composés conducteurs (de type GIC) et isolants (de type CF_x), en bon accord avec les mesures de conductivité électrique effectuées par impédancemétrie. Ainsi, le développement des techniques physico-chimiques d'analyse nous a permis de considérer autrement les conclusions énoncées auparavant dans la littérature quant à la nature et aux propriétés électriques du film fluorocarboné formé sur les anodes de carbone au cours de l'électrolyse.

La représentation pertinente de l'interface carbone/KF-2HF proposée a également contribué à comprendre l'origine de la surtension anodique totale : elle résulte à la fois du film solide fluorocarboné présent à la surface du carbone et de la couche dite « dispersée » dans laquelle s'écoule le courant.

Une attention toute particulière a été portée à l'étude du dégagement de fluor à proprement parlé et aux problèmes de tension superficielle à l'interface électrode/électrolyte, en s'appuyant sur le modèle proposé pour la représentation de cette interface. L'interprétation des résultats obtenus par des techniques transitoires (chronopotentiométrie et chronoampérométrie) a permis de mieux comprendre le mécanisme complexe mis en jeu lors du procédé électrolytique qui fait intervenir non seulement les transferts de charge électrochimiques, mais aussi les propriétés de l'interface carbone/fluor. Le rôle important des forces capillaires, des tensions superficielles et de la pression interne a été démontré. Pour décrire l'ensemble de ces phénomènes, nous avons élaboré un modèle réactionnel dont la pertinence a été validée par le bon accord entre les prévisions déduites des méthodes de la simulation numérique et les résultats expérimentaux, y compris la géométrie atypique des bulles de gaz à la surface de l'électrode horizontale [23].

Comme nous l'avons indiqué, la fabrication du fluor à l'échelle industrielle trouve sa genèse dans le développement de l'énergie nucléaire, notamment en France. Aussi, nous nous proposons de montrer dans le paragraphe suivant, pourquoi ce gaz constitue aujourd'hui un élément clé dans le domaine de l'énergie nucléaire.

Le fluor dans le cycle du combustible nucléaire

Exposé du contexte énergétique actuel

La France s'est engagée dès la fin de la Seconde Guerre mondiale à promouvoir l'énergie nucléaire, notamment par la création du CEA en 1945. Mais ce n'est que lorsqu'il fut confronté aux problèmes de l'approvisionnement en énergie

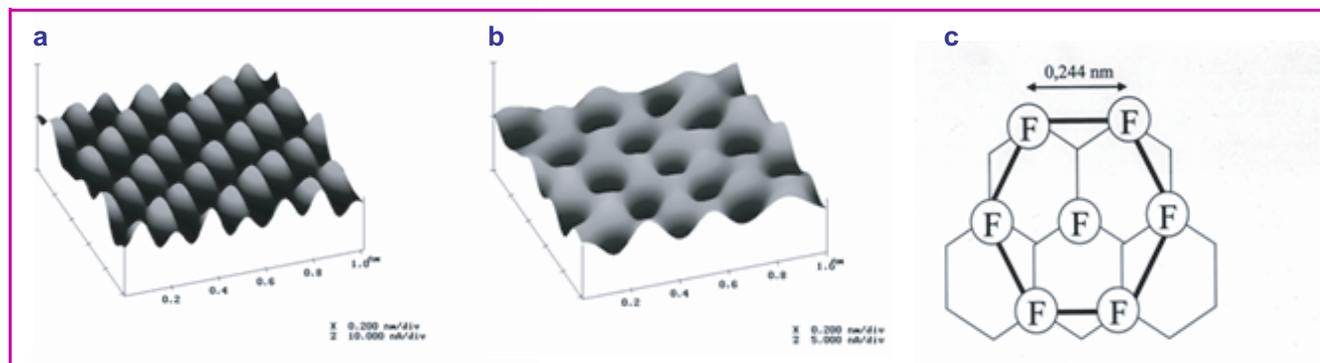


Figure 4 - a) Image STM d'un échantillon d'HOPG brut ; b) Image STM d'un échantillon d'HOPG fluoré électrochimiquement dans KF-2HF ; c) Représentation schématique dans le plan d'HOPG fluoré dans KF-2HF.

lors du premier choc pétrolier des années 70 que le pays s'est lancé résolument dans un programme d'envergure de construction de centrales nucléaires. La France possède ainsi une grande indépendance énergétique, même si son économie reste encore sensible aux variations de prix du pétrole et du gaz naturel importés. Grâce à son parc de 58 réacteurs nucléaires, notre pays atteint un taux d'indépendance énergétique proche de 50 %. La part du nucléaire dans la production d'électricité y est aujourd'hui d'environ 80 %. Le parc nucléaire français compte 34 unités de 900 MW, 20 unités de 1 300 MW et quatre réacteurs de 1 450 MW, dont la dernière unité a été mise en service en 1999 à Civaux. Vingt-deux réacteurs sont en construction dans le monde dont huit en Chine, quatre en Ukraine, trois au Japon, et l'EPR (« European pressurised reactor »), le 1^{er} réacteur de 3^e génération, est en construction en Finlande. L'énergie nucléaire représente environ 17 % de la production mondiale d'électricité, et environ 35 % pour les pays de l'Union européenne. En 2004, EDF a décidé d'engager la construction d'un réacteur nucléaire de technologie EPR sur son site de Flamanville dans la Manche.

Au même titre que l'hydraulique, le nucléaire nécessite initialement d'importants investissements, mais une fois ceux-ci réalisés, il assure ensuite une bonne stabilité des coûts de production de l'électricité. En dehors du nucléaire, du fossile, du thermique et de l'hydraulique, il existe d'autres modes de production d'électricité (figure 5) qui présentent certains avantages tels que leur petite taille, leur souplesse de fonctionnement, l'utilisation des ressources renouvelables, l'intégration dans l'environnement local... Cependant, ces énergies alternatives ne peuvent suffire à produire toute l'énergie dont nous avons besoin, même s'il est vraisemblable que leur contribution à la production totale d'électricité devrait croître dans le futur.

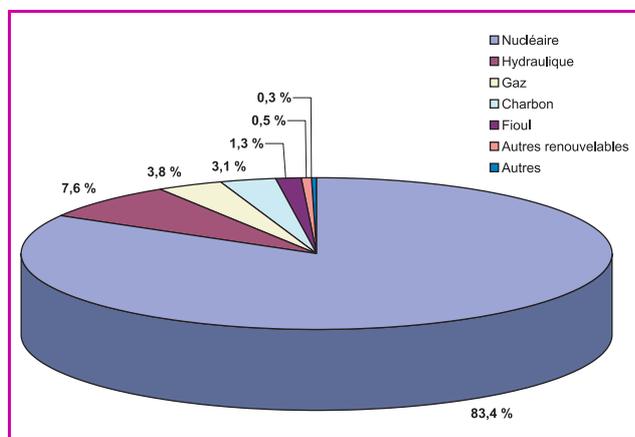


Figure 5 - Répartition entre les différentes sources d'énergie primaire utilisées par EDF en 2004 (Source : EDF).

Les prévisions établies en terme d'énergie montrent que la consommation mondiale devrait presque doubler à l'horizon 2020, en raison non seulement de l'augmentation constante de la demande énergétique dans les pays industrialisés, mais aussi de l'accroissement de la population et de l'industrialisation des pays émergents, en Asie et en Amérique latine principalement. La contribution du nucléaire devrait donc logiquement augmenter dans la mesure où, en l'état actuel de nos connaissances, les ressources fossiles (pétrole, gaz et charbon) devraient fortement se réduire à

terme et où le potentiel des énergies renouvelables (éolienne, solaire, etc.) est pour le moment insuffisant pour satisfaire la demande.

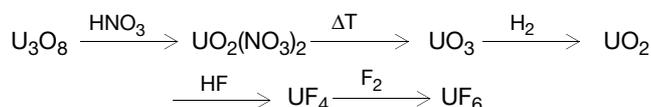
La préparation du combustible [24-25]

L'uranium est un métal gris-blanc plus dense que le plomb. Il est présent combiné chimiquement dans pratiquement tous les milieux naturels (roches, eau...), bien que parfois en proportion infime. Les gisements en cours d'exploitation contiennent généralement quelques centaines de grammes à quelques kilogrammes d'uranium par tonne de minerai extrait. Toutefois, des gisements exceptionnellement riches sont en exploitation au Canada avec une teneur pouvant dépasser quelques dizaines de kilogrammes par tonne de minerai. Les principaux gisements se situent en Afrique (Niger, Afrique du Sud, Namibie), en Australie, au Canada, au Kazakhstan, en Ouzbékistan et en Russie.

Quelles que soient les teneurs en uranium des minéraux utilisés pour son extraction, il est présent essentiellement sous deux formes isotopiques : 99,28 % d'uranium 238 (noyau fertile) et 0,71 % d'uranium 235 (noyau fissile). Seul l'²³⁵U peut libérer de l'énergie par fission dans la plupart des réacteurs nucléaires. Il faut donc procéder à une étape d'enrichissement. Mais avant cela, il est nécessaire de concentrer ces minerais sur site : après concassage, les roches sont finement broyées. L'uranium est ensuite extrait par différentes opérations chimiques qui se déroulent généralement selon un même protocole : dans un premier temps, le minerai est attaqué par voie acide ou alcaline ; dans un second temps, l'uranium est extrait par précipitation chimique sous forme d'uranate de magnésium, de sodium, d'ammonium ou sous forme de peroxyde. Le concentré ainsi obtenu est sous forme d'une poudre jaune (appelé « yellow cake ») de formule générale U₃O₈ et contient environ 75 % d'uranium. Un raffinage est ensuite effectué en même temps que la conversion en composés fluorés (UF₆) afin d'éliminer du « yellow cake » les impuretés « neutrophages » susceptibles de nuire à l'entretien de la réaction en chaîne dans les réacteurs.

Les réacteurs nucléaires à eau pressurisée et à eau bouillante sont actuellement les plus répandus dans le monde. Ils utilisent un combustible contenant entre 3 et 5 % d'²³⁵U. L'enrichissement de l'uranium naturel est effectué via l'UF₆ (seul composé gazeux de l'uranium), non seulement en raison de sa relative stabilité chimique et de sa basse température de sublimation, mais aussi parce que l'élément fluor a la singularité de ne comporter qu'un seul isotope (¹⁹F). De fait, il ne contrarie pas la séparation des isotopes de l'uranium. Rappelons brièvement quelques propriétés de l'UF₆ : c'est un gaz incolore au-dessus de 65 °C et un solide blanc à température ambiante. Il est très hygroscopique, engendrant du fluorure d'uranyle (UO₂F₂) et du HF. Il ne réagit pas avec l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et les halogènes (en phase gazeuse) ; la présence d'impuretés métalliques lui confère une coloration jaune.

Le procédé industriel actuel pour le passage du concentré minier à l'UF₆ s'effectue selon la chaîne suivante :



Concernant l'étape d'enrichissement de l'uranium, deux procédés sont mis en œuvre industriellement :

La diffusion gazeuse

Ce procédé est utilisé en France à l'usine Eurodif du Tricastin (1/4 de la capacité mondiale en service d'enrichissement). Son principe repose sur la légère différence de masse entre les deux isotopes de l'uranium. L' UF_6 circule au travers de micropores dont le rayon est faible comparé au libre parcours moyen des molécules. Les molécules plus légères ($^{235}UF_6$) franchissent plus rapidement ces barrières de diffusion que celles contenant de $^{238}UF_6$. La fraction enrichie est envoyée à l'étape d'enrichissement supérieur alors que la fraction appauvrie est retournée à l'étape précédente. Cette opération est renouvelée 1 400 fois pour atteindre des taux d'enrichissement compris entre 3 et 5 %, rejetant l'uranium épuisé aux environs de 0,2 %.

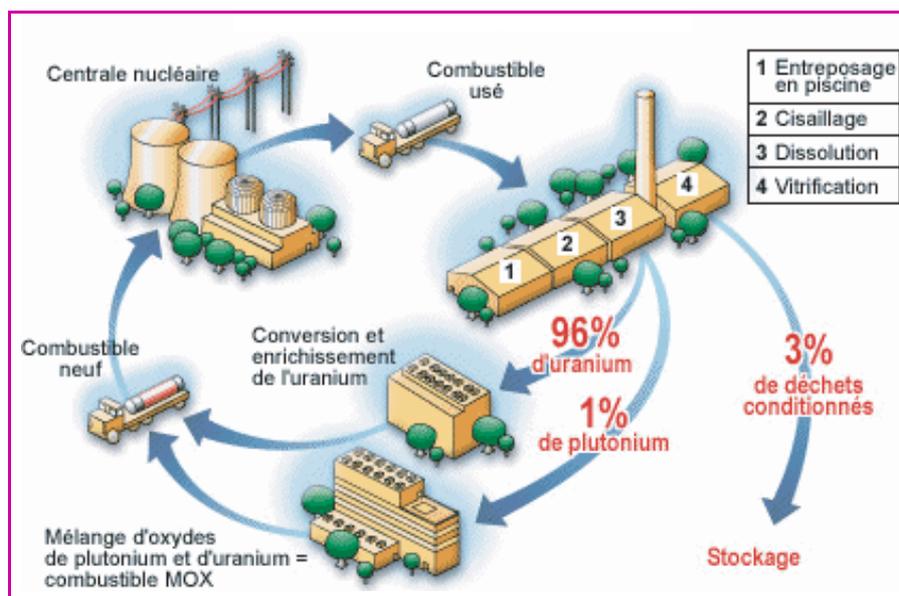


Figure 6 - Traitement et recyclage du combustible usé (Source : AREVA NC).

L'ultracentrifugation

Elle est également basée sur le principe de la différence de masse entre isotopes. L' UF_6 est introduit dans des centrifugeuses tournant à haute vitesse : les molécules les plus légères se concentrent au cœur de la centrifugeuse ; il s'établit une séparation verticale avec un gradient du plus léger en haut au plus lourd en bas. La fraction enrichie est récupérée par une écope en tête de centrifugeuse et on soutire l'appauvri du bas de la centrifugeuse. Des milliers de centrifugeuses en cascade sont nécessaires pour disposer de capacités industrielles compatibles avec les besoins d'un parc électronucléaire. AREVA NC a décidé d'utiliser cette technologie pour remplacer à terme l'usine d'enrichissement par diffusion gazeuse trop consommatrice d'énergie (puissance demandée de 2 500 MW).

L' UF_6 enrichi est ensuite converti par réduction chimique en oxyde d'uranium (UO_2) et conditionné sous forme de petites pastilles d'une dizaine de grammes qui sont frittées à haute température. Ces pastilles sont ensuite introduites dans de longs tubes métalliques en alliage de zirconium (« crayons ») hermétiquement scellés, regroupés en assemblages combustibles⁽⁴⁾. Ceux-ci seront insérés dans le cœur du réacteur où ils séjourneront en moyenne entre quatre et cinq ans avant d'être renouvelés.

Conclusions et perspectives

Comme nous l'avons indiqué dans ce document, la production d'électricité d'origine nucléaire devrait connaître un essor considérable au cours des prochaines décennies pour répondre à la demande énergétique mondiale sans cesse croissante. Malgré les avantages qu'offre le nucléaire en terme de coût du kWh produit et d'indépendance énergétique, le problème majeur que rencontre cette filière réside dans la gestion des déchets, et ceci en dépit des récents développements technologiques. Toutefois, le recyclage à l'échelle industrielle des matières radioactives contenues dans les combustibles nucléaires usés est une opération industriellement réalisée dans un petit nombre de pays (France, Russie, Royaume-Uni). En France, l'Andra⁽⁵⁾ est chargée du stockage des déchets, tandis que AREVA NC traite le combustible usé. Ainsi, 96 % du combustible usé

en masse est récupéré. L'uranium avec une teneur en uranium fissile voisine de l'uranium naturel pourra suivre le même cycle d'enrichissement que celui décrit précédemment (figure 6). Ce recyclage permet ainsi d'économiser 15 % des besoins en uranium naturel. Le plutonium extrait (1 %) permet la fabrication d'un nouveau combustible appelé « MOX » (« Mixed OXides ») composé d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium. Ce combustible est déjà utilisé dans un tiers des réacteurs 900 MW français à eau pressurisée : la fission d'un gramme de plutonium permet de produire autant d'électricité que deux tonnes de pétrole. Les déchets ultimes (3 % du combustible non recyclable, hautement radioactifs) sont incorporés et immobilisés dans une matrice de verre. Ils refroidissent ainsi pendant environ 30 à 40 ans avant leur transfert dans un site de stockage définitif.

Malgré tout, il convient d'avoir à l'esprit que la production d'électricité nucléaire présente l'énorme avantage de ne pas participer à l'émission de dioxyde de soufre (SO_2), d'oxyde d'azote (NO_x) et de dioxyde de carbone (CO_2), qui contribuent notamment à l'effet de serre. L'ensemble du parc électronucléaire français évite ainsi le rejet annuel de 300 millions de tonnes de CO_2 .

Dans le contexte énergétique mondial actuel, et si l'on considère que les procédés de fabrication de l' UF_6 et d'enrichissement de l'uranium ne changeront pas lors des prochaines décennies, la demande d' UF_6 (et par voie de conséquence celle de F_2) devrait augmenter considérablement. En outre, la demande en fluor de haute pureté est forte, notamment dans le domaine de la microélectronique. Aussi, la poursuite des efforts de recherche déployés ces dernières années s'avère indispensable pour proposer des améliorations industriellement viables au procédé d'électrolyse actuel afin de répondre à cette demande.

Remerciements

Nous souhaitons rendre hommage à la mémoire du Professeur Marius Chemla, qui a initié au laboratoire LI2C-UMR 7612 les recherches sur la production électrolytique du fluor, en lui dédiant cet article. Nous tenons également à remercier tout particulièrement Michel Combet et Alain

Colisson (Laboratoire R & D, AREVA/Comurhex, Pierrelatte) dont le savoir-faire expérimental a permis la réalisation d'une grande partie des expérimentations très délicates menées au cours de ces dernières années. Nos remerciements vont aussi à Serge Durand-Vidal (Laboratoire LI2C-UMR 7612, Paris) pour les analyses en microscopie à champ proche présentées dans cet article et à Michel Vogler (Laboratoire LI2C-UMR 7612, Paris) pour son aide lors de la rédaction.

Notes

- (1) Monel : alliage de cuivre et de nickel résistant à la corrosion (nom déposé).
- (2) DRX : diffraction des rayons X ; XPS ou ESCA : spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ; STM/AFM : microscopie à effet tunnel/à force atomique.
- (3) HOPG : « highly oriented pyrolytic graphite ».
- (4) Assemblage combustible : ensemble formé d'éléments combustibles et chargé d'un seul tenant dans un réacteur nucléaire.
- (5) Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.

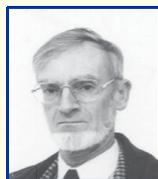
Références

- [1] Cady G.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56(7), p. 1431.
- [2] Moissan H., *C.R. Acad. Sci.*, **1886**, 102, p. 1543 ; 103, p. 202 ; 103, p. 256.
- [3] Argo W.L., Mathers F.C., Humiston B., Anderson C.O., *Trans. Electrochem. Soc.*, **1919**, 35, p. 335.

- [4] Lebeau P., Damiens A., *C.R. Acad. Sci.*, **1925**, 181, p. 917.
- [5] Jaccoud M., Nicolas F., *Techniques de l'Ingénieur*, **1990**, p. J6020-J1453.
- [6] Devilliers D., Tillement O., Vogler M., *L'Act. Chim.*, **1992**, 1, p. 5.
- [7] Devilliers D., Thèse de doctorat d'État, Université Pierre & Marie Curie (UPMC), Paris, **1984**.
- [8] Lamirault S., Thèse de l'UPMC, Paris, **1987**.
- [9] Rouquette S., Thèse de l'UPMC, Paris, **1989**.
- [10] Teisseyre B., Thèse de l'UPMC, Paris, **1988**.
- [11] Groult H., Thèse d'HDR de l'UPMC, Paris, **2003**.
- [12] Rouquette-Sanchez S., Ferry D., Picard G., *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136, p. 3299.
- [13] Simon C., Thèse de l'UPMC, Paris, **2001**.
- [14] Simon C., Cartailier T., Turq P., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, p. 3772.
- [15] Roustan H., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, **1998**.
- [16] Roustan H., Caire J.-P., Nicolas F., Pham P., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28, p. 237.
- [17] Rudge A.J., *Industrial Electrochemical Processes*, A.T. Khun (ed), Elsevier, Amsterdam, **1971**, Chap. 1.
- [18] Pletcher D., *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, **1982**, Chap. 5.
- [19] Devilliers D., Lantelme F., Chemla M., *J. Chim. Phys.*, **1979**, 76, p. 428.
- [20] Groult H., Simon C., Mantoux A., Lantelme F., Turq P., *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, **2005**, Chap. 1.
- [21] Groult H., Lantelme F., *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, p. E13.
- [22] Groult H., Devilliers D., Durand-Vidal S., Nicolas F., Combel M., *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, p. 2793.
- [23] Lantelme F., Groult H., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, p. D121.
- [24] <http://www.avevgroup.com>
- [25] Blanpain P., Capus G., Palussière J.-C., *Chimia*, **2005**, 59, p. 894.



H. Groult



F. Lantelme



D. Devilliers



C. Belhomme



B. Morel



F. Nicolas



J.-P. Caire

Henri Groult (auteur correspondant) est directeur de recherche au CNRS, **Frédéric Lantelme** est directeur de recherche honoraire au CNRS et **Didier Devilliers** est professeur à l'Université Pierre & Marie Curie (Paris 6), Laboratoire LI2C¹.

Céline Belhomme est ingénieur de recherche et **Bertrand Morel** est ingénieur - chef de service contrôle qualité et R & D chez AREVA/Comurhex².

François Nicolas est ingénieur, responsable R & D chez AREVA³.

Jean-Pierre Caire est maître de conférence au LEPMI/ENSEEG⁴.

¹ Laboratoire LI2C, CNRS UMR 7612, Université Pierre & Marie Curie, 75005 Paris.

Tél. : 01 44 27 35 34. Fax : 01 44 27 38 56.

Courriels : groult@ccr.jussieu.fr, frl@ccr.jussieu.fr, devill@ccr.jussieu.fr

² AREVA/Comurhex, Laboratoire R & D, BP 29, 26701 Pierrelatte Cedex.

Tél. : 04 75 50 29 70. Fax : 04 75 50 28 82.

Courriels : cbelhomme@comurhex.fr, bmorel@comurhex.fr

³ BUC, AREVA NC, BP 16, 26701 Pierrelatte Cedex.

Tél. : 04 75 50 42 65. Fax : 04 75 50 42 06.

Courriel : francois.nicolas@areva.com

⁴ LEPMI/ENSEEG, Domaine Universitaire, 1130 rue de la Piscine, BP 75, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex.

Tél. : 04 76 82 66 37. Fax : 04 76 82 67 09.

Courriel : Jean-Pierre.Caire@lepmi.inpg.fr