Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction
de l'énergie nucléaire

Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé

La séparation des actinides – Application à la gestion des déchets

EDITIONS LE MONITEUR

Monographies DEN

Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire
Commissariat à l'énergie atomique,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 64 50 10 00

Comité scientifique
Michel Beauvy, Georges Berthoud, Mireille Defranceschi, Gérard Ducros, Yannick Guérin, Christian Latgé, Yves Limoge, Charles Madic, Philippe Moisy, Gérard Santarini, Jean-Marie Seiler, Pierre Sollogoub, Étienne Vernaz, Directeurs de Recherche

Responsable de thème : Michaël Lecomte

Ont participé à la rédaction de cette monographie :
Eric Abonneau, Pascal Baron, Claude Berthon, Laurence Berthon, Alain Béziat, Isabelle Bisel, Lucie Bonin, Emilie Bossé, Bernard Boullis, Jean-Charles Broudic, Marie-Christine Charbonnel, Nathalie Chauvin, Christophe Den Auwer, Binh Dinh, Jean Duhamet, Jean-Michel Escleine, Stéphane Grandjean, Philippe Guilbaud, Denis Guillaneux Dominique Guillaumont, Clément Hill, Jérôme Lacquement, Michel Masson, Manuel Miguirditchian, Philippe Moisy, Michel Pelletier, Alain Ravenet, Christine Rostaing, Vincent Royet, Alexandre Ruas, Éric Simoni, Christian Sorel, Aimé Vaudano, Laurent Venault, Dominique Warin, Alain Zaetta.

Directeur de la Publication : Philippe Pradel.

Comité éditorial : Bernard Bonin (Rédacteur en chef), Bernard Bouquin, Martine Dozol, Michaël Lecomte, Alain Forestier

Administrateur : Fanny Bazile

Éditeur : Jean-François Parisot.
Maquette : Pierre Finot.

Correspondance : la correspondance peut être adressée à l'Éditeur ou à CEA / DEN Direction scientifique, CEA Saclay
91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01 69 08 16 75

© CEA Saclay et Groupe Moniteur (Éditions du Moniteur), Paris, 2008

ISBN 978-2-281-11376-1
ISSN en cours

La reproduction des informations contenues dans ce document est libre de tous droits, sous réserve de l'accord de la rédaction et de la mention d'origine.

En couverture : Nicolas Poussin, *L'Enlèvement des Sabines* (1637-1638). Musée du Louvre (D.R.).

Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction
de l'énergie nucléaire

Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé

La séparation des actinides – Application à la gestion des déchets

EDITIONS LE MONITEUR

Cette monographie est dédiée à la mémoire de Charles MADIC (8 août 1942 –1er mars 2008), chercheur de renommée internationale à l'origine d'avancées majeures dans le domaine de la séparation des actinides.

Charles MADIC a consacré sa vie de chercheur au service de la radiochimie et à la physicochimie des actinides, notamment ceux présents dans le combustible nucléaire usé. Après de brillantes études à l'université de Paris VI, sanctionnées par un doctorat de 3e cycle (1967), Charles MADIC entame une carrière au CEA (1969) et obtient le grade de docteur ès sciences physiques (1975), grâce à ses travaux sur l'« Influence de l'addition d'acides carboxyliques sur l'extraction des actinides par le nitrate de trilaurylammonium ». Dès le début de ses recherches au centre d'études de Fontenay-aux-Roses, il s'intéresse aux problématiques de la séparation chimique des éléments actinides et des produits de fission, tant du point de vue fondamental que pour des applications à la préparation et la purification de radionucléides. Cette période particulièrement riche et intense va former Charles MADIC aux aspects les plus complexes de la chimie du cycle du combustible et lui permettre de développer, tout au long de sa carrière, un spectre d'activités très large. Dans le domaine du traitement du combustible usé, ses travaux ont permis, d'une part, de mettre au point la dissolution oxydante de l'oxyde de plutonium, et, d'autre part, de réduire à une seule étape la séparation de l'uranium et du plutonium. Il en est résulté les procédés actuellement utilisés à l'usine de La Hague. Dans le domaine de la gestion des déchets, ses travaux ont abouti à des procédés de séparation de l'américium et du curium qui sont aujourd'hui les procédés de référence envisagés pour une future transmutation de ces radioéléments.

Ses compétences et son esprit visionnaire l'ont conduit, dans le cadre de la loi de 1991 sur la gestion des déchets radioactifs, à fonder une communauté de physicochimistes au sein du groupement de recherche PRACTIS (1995), rassemblant une centaine de chercheurs travaillant à l'étude des propriétés des actinides et autres radioéléments en solutions et aux interfaces. À travers l'animation de ce groupement, Charles MADIC contribuera de façon décisive à la renaissance de la pyrochimie en France, à l'utilisation du rayonnement synchrotron pour sonder les composés d'actinides, ainsi qu'au rapprochement des physicochimistes théoriciens avec les radiochimistes expérimentateurs dans une approche cohérente de la séparation poussée, allant au-delà de celles de l'uranium et du plutonium en isolant neptunium, américium et curium.

Au niveau européen, Charles MADIC s'est imposé comme un leader naturel des projets de recherche sur le développement des procédés de séparation poussée. Il a ainsi successivement coordonné les programmes NEWPART (1996-1999), PARTNEW (2001-2003) et EUROPART (2004-2007), diffusant ses connaissances et sa vision stratégique, fédérant l'activité de quelque trente institutions de recherche à travers l'Europe et permettant la production d'un travail collectif exceptionnel par son ampleur et la qualité de ses résultats. Ainsi furent découvertes et exploitées les propriétés remarquables de ligands polyazotés de la famille des bis-triazinyl-pyridines pour la séparation sélective des actinides trivalents.

Auteur de plus de 170 publications et de 11 brevets, ses travaux sur la chimie des actinides lui ont valu d'être lauréat du Prix Ivan Peychès de l'Académie des Sciences, en 2005.

Directeur de Recherche au CEA (1995) et professeur à l'INSTN, Charles MADIC aura marqué toute une génération de chercheurs, en leur transmettant son enthousiasme et sa passion pour la recherche scientifique à travers la direction de nombreuses thèses et ses activités d'enseignement.

Charles MADIC restera dans la mémoire de ses collègues comme un homme tout à fait remarquable par ses qualités humaines et un chercheur exceptionnel par son rayonnement scientifique.

Robert GUILLAUMONT,
de l'Académie des Sciences,
Philippe PRADEL,
Direction de l'énergie nucléaire

Préface

Après un départ fulgurant au cours des années 50, où elle représentait pour beaucoup l'espoir d'une source d'énergie inépuisable et à coût compétitif, l'énergie nucléaire a connu, dans les années 80-90, un rejet de la part d'une majorité de l'opinion publique dans plusieurs pays, en Amérique du Nord et en Europe occidentale, suivi d'un brutal coup d'arrêt de son développement.

En effet, si les chocs pétroliers des années 1973 et 1979 ont marqué le début de programmes d'équipements massifs dans quelques pays lourdement pénalisés par les importations de pétrole – comme la France et le Japon – ils ont paradoxalement été suivis d'une interruption des investissements nucléaires aux États-Unis, d'abord, puis en Europe occidentale. Pourtant, les tensions encore récentes sur le marché du pétrole et le début des inquiétudes sur le caractère épuisable des ressources naturelles auraient dû, au contraire, les renforcer.

Les raisons de cette pause sont certainement multiples et s'expliquent, en partie, par les accidents de Three Mile Island en 1979, et de Tchernobyl en 1986, qui eurent un fort impact sur les opinions publiques. Par ailleurs, les mouvements écologistes et les partis Verts firent de la contestation de l'énergie nucléaire un des thèmes principaux de leurs programmes, fortement relayée par la presse.

En France, alors que l'implantation des centrales nucléaires n'avait, à une exception près, pas suscité de véritable débat dans la population, une attitude de refus s'est fait jour à la fin des années 80 sur la question des déchets nucléaires. Face aux difficultés croissantes rencontrées par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) à la recherche d'un site pour l'implantation d'un laboratoire souterrain, le gouvernement de l'époque décidait de suspendre les travaux, établissait un moratoire d'un an et saisissait du problème l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST).

En reprenant l'essentiel des recommandations de l'Office, notamment la définition d'un programme de recherche diversifié, mais aussi les prémices d'un dialogue démocratique avec les populations concernées, la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires a largement contribué à apaiser le débat. Or, s'il est maintenant bien admis que la gestion à long terme des déchets nucléaires existants est une nécessité, la poursuite du programme électronucléaire en France n'est pas encore assurée : c'est ainsi que la loi sur l'énergie du 13 juillet 2005 se contente de « maintenir l'option nucléaire ouverte à l'horizon 2020 ».

Pourtant, ce siècle devrait être marqué par une prise de conscience collective que la réponse aux besoins en énergie de notre génération ne peut pas se concevoir sans tenir compte du respect de l'environnement et sans préserver le droit des générations futures à satisfaire ces mêmes besoins. C'est le concept du développement durable auquel notre société sera inévitablement confrontée.

L'origine anthropique du réchauffement de la planète sous l'effet de l'accroissement considérable des rejets de gaz à effet de serre, n'est plus aujourd'hui contestée. Seules les conséquences de ce réchauffement font encore l'objet de débats. Les nations industrielles,

qui sont, en grande partie, à l'origine de la situation actuelle, ont une responsabilité particulière qui doit les inciter à diminuer de manière volontariste les émissions de ces gaz. L'énergie nucléaire, qui échappe par nature à ce type d'émissions, tout en étant capable de produire une énergie relativement abondante, fiable et économiquement compétitive, devrait tout naturellement s'imposer.

La situation est contrastée au niveau mondial. D'un côté, certains pays européens, comme l'Allemagne et la Belgique, ont fait le choix de cesser progressivement l'utilisation de l'énergie nucléaire, même si aucune réversibilité à cet égard n'a été engagée. De l'autre, des pays comme la Chine, la Corée-du-Sud et, plus près de nous, la Finlande, investissent fortement dans le développement de cette filière. Par ailleurs, selon une récente déclaration du président Bush, les États-Unis seraient déterminés à lancer, avant la fin de la décennie, des projets de construction de nouvelles centrales nucléaires, un processus interrompu depuis plus de vingt-cinq ans.

En France, suite au débat national sur les énergies qui s'est tenu au premier semestre 2003, la loi d'orientation sur l'énergie adoptée en juin 2005 a consacré la décision de construire un réacteur démonstrateur EPR pour préparer la relève des centrales actuellement en service.

Plusieurs signes donnent donc à penser que la « renaissance » de l'énergie nucléaire pourrait être proche, notamment si le prix du baril de pétrole brut se négocie durablement à 90 dollars US ou plus. Néanmoins, l'avenir du nucléaire dans notre pays, comme dans d'autres, dépendra beaucoup de sa capacité à traiter correctement les deux préoccupations suivantes :

- *La première touche à son acceptabilité sociale ; il importe que l'utilisation du nucléaire se fasse dans des conditions de sûreté et de sécurité optimales, en produisant un minimum de déchets ultimes et que ceux-ci soient parfaitement maîtrisés au plan de leur impact éventuel sur la santé et sur l'environnement ;*

- *la seconde concerne la disponibilité de ses ressources ; il est important de garantir l'approvisionnement en combustible sur le long terme, en préparant le recours à des filières plus économes de la matière fissile naturelle et surtout plus indépendantes des fluctuations de ses marchés.*

Ces sujets sont au cœur des missions de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA. Celle-ci est, en effet, un acteur majeur de la recherche visant à soutenir l'industrie nucléaire dans l'amélioration de la sûreté et de la compétitivité des réacteurs, à fournir aux pouvoirs publics les éléments de choix sur la gestion à long terme des déchets nucléaires et, enfin, à développer les systèmes nucléaires du futur, essentiellement les réacteurs à neutrons rapides, porteurs d'améliorations très prometteuses sur le plan de la gestion des déchets et de l'utilisation des matières premières.

Étant un fervent partisan d'une diffusion de la connaissance scientifique et technique la plus large possible, il me paraît de première importance que ces travaux de recherche, qui font appel à une grande diversité de disciplines scientifiques et qui se situent souvent au meilleur niveau mondial, soient présentés et expliqués à tous ceux qui souhaitent forger leur propre opinion sur l'énergie nucléaire. C'est pourquoi je salue, avec une sincère satisfaction, la publication de ces monographies DEN dont la consultation attentive sera très certainement une source incomparable d'informations pour leurs lecteurs que j'espère nombreux.

Je remercie tous ceux, chercheurs et ingénieurs, qui, en contribuant à la réalisation de ce dossier, ont eu à cœur de faire partager leur expérience et leur savoir.

Bernard Bigot,
Haut-Commissaire à l'énergie atomique

La séparation des actinides : une brique majeure de l'électronucléaire durable

Le combustible des réacteurs nucléaires actuels est constitué d'oxyde d'uranium ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium. Après son séjour en réacteur, le combustible contient encore une quantité importante de matières valorisables qu'il est intéressant de récupérer. Par ailleurs, les réactions nucléaires qui ont produit de l'énergie ont également créé d'autres éléments, **produits de fission*** et **actinides*** mineurs, qui rendent le combustible usé extrêmement radioactif. C'est la raison pour laquelle le combustible est traité de manière à :

- séparer les matières à recycler des autres éléments radioactifs qui constituent les déchets,
- conditionner les déchets sous une forme inerte et sûre.

La séparation des actinides est un élément essentiel du **cycle du combustible nucléaire***. Cette problématique a pris, depuis plus d'une décennie, sa dimension la plus forte, tant au regard des enjeux – qui sont considérables – qu'en raison de la richesse et de la complexité des milieux dans lesquels cette séparation, ou plutôt ces séparations, doivent être menées, ce qui en fait une science et une technologie peu communes.

Le **combustible nucléaire*** dit « usé » présente à l'issue de son séjour en réacteur, une diversité extrême : la transformation de l'uranium (ou du plutonium) initial, suite aux réactions nucléaires de **capture*** et de **fission***, conduit, en effet, à l'apparition de radionucléides de nature et aux propriétés très diverses, et cela à de nombreux égards : propriétés physiques et chimiques – les éléments formés prennent place dans l'ensemble des colonnes du tableau de la classification périodique –, mais aussi potentiel de valorisation énergétique ou de nocivité radiologique.

Au sein de ce vaste ensemble d'éléments, les **actinides*** occupent une position remarquable. Les **actinides dits « majeurs »** tout d'abord, les plus abondants dans le combustible usé : l'uranium représente encore près de 95 %, et le plutonium environ 1 % en masse dans le combustible déchargé « standard » des réacteurs à eau. Le caractère **fissile*** ou **fertile*** de ces noyaux fait tout l'intérêt de leur récupération aux fins de **recyclage***. Le *plutonium* est par ailleurs, parmi les divers éléments présents, le principal contributeur (et de très loin) à la radiotoxicité à long terme du combustible usé. Et les actinides dits « mineurs » (*neptunium, américium, curium*), s'ils ne représentent que le millième de sa masse, constituent – une fois le plutonium retiré – la principale composante de sa nocivité résiduelle au-delà de quelques siècles. La séparation des actinides peut donc aussi, au-delà de son intérêt au plan énergétique, ouvrir la voie à des modes de gestion différenciés, la mise en œuvre d'options de **recyclage*** des actinides pouvant contribuer à réduire le déchet ultime, certes en volume mais aussi en toxicité (et cela d'autant plus que les options de recyclage seront plus « poussées »).

La recherche de procédés et technologies séparatives pour les actinides, au service de diverses stratégies de gestion du combustible nucléaire usé, a donc constitué un champ d'investigations important depuis plus d'un demi-siècle. Le *procédé **PUREX****, permettant la récupération et le recyclage des actinides majeurs en tirant parti des propriétés remarquables de sélectivité (et de stabilité) d'une molécule organique, le phosphate de Tri-n-butyle (**TBP***) a connu un succès considérable depuis les premières installations-pilote dans les années 50, pour aboutir à l'aube des années 90, fort de quarante années de développement, à des réalisations industrielles particulièrement abouties sur le site AREVA de La Hague (fig. 1), et aujourd'hui en démarrage à Rokkasho-Mura au Japon. Ces installations constituent actuellement, avec les unités de fabrication de combustible **MOX*** qui les complètent, le meilleur de l'état de l'art pour le recyclage de l'uranium et du plutonium. Elles mettent en effet en œuvre une technologie mature et efficace, sûre, propre et compétitive au plan économique. C'est ce que nous enseigne le retour d'expérience de plus de quinze années d'exploitation des usines AREVA de La Hague et de MELOX, où plusieurs milliers de tonnes de combustibles et plusieurs dizaines de tonnes de plutonium ont été respectivement traitées et recyclées, avec des taux de recyclage de l'ordre de 99,9 % et en produisant de très faibles quantités de déchets secondaires, ce qui explique d'ailleurs la remarquable longévité du concept d'extraction sélective, qui continue à faire consensus, même lorsqu'il s'agit d'imaginer des procédés plus avancés pour le futur.

Il est donc aujourd'hui possible de recycler l'uranium et le plutonium des combustibles des réacteurs à eau et d'en retirer des bénéfices importants : économie de ressources en minerai (jusqu'à 20 %) et de travail de séparation isotopique, diminution drastique de la masse, du volume, de la toxicité et de l'émission thermique des déchets ultimes, possibilité d'immobiliser ces derniers dans une matrice appropriée (le verre), destruction du plutonium fissile…

Fig. 1. L'usine AREVA de La Hague.

Cela est un point essentiel dans la perspective aujourd'hui largement évoquée d'une « renaissance » de l'énergie nucléaire, avec très probablement le déchargement dans les prochaines décennies de quantités très importantes de combustible nucléaire usé en de nombreux pays du globe, qu'il conviendra de gérer de la façon la plus efficace et la plus sûre. Le recyclage des actinides majeurs, en s'appuyant sur les meilleures technologies disponibles, apparaît une solution responsable en matière de gestion, évitant l'accumulation excessive de combustibles usés.

En outre, la technologie de recyclage peut encore être améliorée : de nouveaux réacteurs de 3e génération, tels l'EPR, sont conçus pour recycler plus efficacement le plutonium. Mais c'est aussi le cas pour les procédés de cycle : le *concept* ***COEX™****, permettant une gestion conjointe du plutonium et d'uranium tout au long des opérations de traitement, depuis la dissolution du combustible jusqu'à l'élaboration des produits à recycler, basé sur les mêmes technologies que le procédé PUREX mais mis en œuvre de façon différente, est de nature à apporter des avantages supplémentaires significatifs par la simplification des opérations, l'amélioration de la qualité des combustibles et une résistance intrinsèque accrue vis-à-vis des risques de **prolifération***…

Un autre grand enjeu est celui du développement de stratégies soutenables sur le long terme. Qu'il s'agisse de *préserver au mieux les ressources* fossiles naturelles, ou de *minimiser l'impact sur l'environnement* de cette activité, il apparaît évident aujourd'hui qu'un électronucléaire durable ne peut être qu'un électronucléaire qui recycle ses matières valorisables et dangereuses.

Le concept de recyclage de l'uranium et du plutonium dans les réacteurs à eau, tel qu'il est pratiqué en France et dans d'autres pays, constitue assurément la première marche d'un tel processus. Mais c'est un véritable enjeu que de rendre cette option durable. Il ne s'agit pas tant de savoir récupérer de façon récurrente le plutonium et l'uranium dans des combustibles qui seraient multirecyclés, ce qui est quasiment acquis ; il s'agit avant tout d'amener à maturité des réacteurs aptes à tirer tout le parti possible des matières qui sont recyclées en leur sein. Les limitations des réacteurs à eau en la matière sont connues, et c'est ce qui explique le regain d'intérêt qui se manifeste aujourd'hui dans de nombreuses régions du monde pour le développement de **réacteurs à neutrons rapides***, capables, adossés à une technologie de recyclage de l'uranium et du plutonium, de retirer 50 à 100 fois plus d'énergie d'une même quantité initiale d'uranium naturel que les réacteurs à eau actuels. C'est donc là la première grande ligne de force pour l'avenir, axe essentiel du forum international « Generation IV » : recycler l'uranium et le plutonium dans des réacteurs à neutrons rapides ! On peut, à cet égard, noter que des pays comme l'Inde s'intéressent aux potentialités de valorisation de leurs abondantes ressources en thorium par la mise en œuvre d'une filière multirecyclant ce thorium et l'**isotope*** 233 de l'uranium qu'il peut produire sous irradiation. Il s'agit là d'un cycle comparable au cycle uranium-plutonium, avec certains avantages parfois avancés mais qui restent modérés, voire contrebalancés par d'autres aspects moins favorables. Aussi une telle option est-elle regardée avec un intérêt lointain par les pays qui se sont engagés de longue date dans la valorisation de l'uranium.

Mais au-delà de cette première étape, qui constitue l'essentiel d'une stratégie de développement durable de l'énergie nucléaire, de possibles voies de progrès ont déjà été identifiées. Si, pour diminuer la toxicité potentielle à long terme des déchets, recycler le plutonium constitue l'acte essentiel, on peut chercher à réduire encore celle-ci par un recyclage complémentaire des actinides mineurs. Il ne s'agit pas tant, en toute rigueur, d'une question de sûreté, puisqu'il semble aujourd'hui bien établi que les verres nucléaires constituent une matrice particulièrement résistante (l'altération en régime établi serait de moins d'un micron par siècle) et, de façon plus spécifique, que les **transuraniens***, supposés libérés de cette matrice, seraient extrêmement peu mobiles dans les conditions réductrices qui prévaudront dans les installations de **stockage*** en formation géologique profonde telle que celle étudiée par l'**ANDRA***. *(Ce dernier point peut toutefois être considéré comme à examiner « au cas par cas », un concept de stockage oxydant tel que celui étudié par les États-Unis à Yucca-Mountain faisant apparaître une possibilité de migration du neptunium…)* C'est plutôt le principe de réduction de

la nocivité potentielle du déchet ultime (sa **radiotoxicité*** « intrinsèque », indépendamment du mode de gestion retenu) qui est le moteur d'une telle recherche. On peut ainsi établir (avec toutes les précautions qu'appelle l'utilisation de telles comparaisons) que pour retrouver le niveau de radiotoxicité du combustible usé au niveau de celle de l'uranium extrait pour le fabriquer, il faudrait attendre plus de 100 000 ans ; si l'on en retire le plutonium, il faudrait attendre plus de 10 000 ans ; et si l'on en retire aussi les actinides mineurs, ce niveau « initial » serait atteint en seulement quelques siècles…

C'est un axe de progrès très largement partagé, présent depuis plus d'une décennie dans les programmes des laboratoires européens, américains ou japonais, qui constituait l'un des axes de recherche indiqué par la loi sur les déchets nucléaires votée par le Parlement français en 1991 et qui est repris dans la nouvelle loi de juin 2006, laquelle insiste sur l'importance à réduire autant que cela est raisonnablement possible le déchet ultime. Ainsi, la politique de recyclage pratiquée jusqu'ici en France est intéressante, d'abord par les résultats qu'elle procure (et notamment la diminution drastique du volume et de la toxicité à long terme des déchets ultimes), mais aussi parce qu'elle peut ouvrir la voie à des stratégies de gestion encore plus performantes dans le futur !

Le recyclage des actinides mineurs est donc une voie de recherche bien établie, mais avec de nombreuses options encore à l'étude et des questions encore ouvertes.

Quels actinides mineurs recycler ? Tous ? L'américium, le curium, le neptunium ne sont peut-être pas à considérer comme un bloc homogène, tant les nuisances potentielles qu'ils portent peuvent être différentes. Il apparaît, en particulier, que l'américium est le premier contributeur à la toxicité à long terme des déchets (une fois, bien sûr, le plutonium retiré), le curium venant en second lieu et le neptunium encore plus loin. Il apparaît aussi que l'isotope 241 de l'américium porte l'essentiel de l'émission de chaleur résiduelle passé un siècle, après décroissance des isotopes les plus « thermiques » du curium ou de certains produits de fission. Par ailleurs, les problèmes liés au recyclage des actinides mineurs ne sont pas les même pour tous. Ainsi, le recyclage de l'américium semble être moins difficile que celui du curium (lequel est rendu plus délicat par la présence de l'isotope 244, très radioactif, émetteur neutronique et thermique très important). C'est pourquoi, à côté de l'option de recyclage de l'ensemble des actinides surtout étudiée jusque-là, on s'intéresse aussi à des options de mise en œuvre plus simple qui recycleraient (dans un premier temps ?) le seul américium.

Et comment recycler ces actinides mineurs ?

- En une seule fois *(« once through »)* ou en plusieurs passages (« multirecyclage ») ?
- De façon groupée, avec les actinides majeurs, en les diluant dans l'uranium et le plutonium (option dite de « recyclage homogène ») ?
- Dans des objets particuliers, placés dans les réacteurs électrogènes, qui concentreraient les actinides mineurs et feraient l'objet d'une gestion particulière (recyclage dit « hétérogène ») ?
- Ou bien dans des objets placés dans des dispositifs d'irradiation particuliers – tels que les systèmes pilotés par accélérateurs – au sein d'une « strate » spécifique (option dite « de la double strate ») ?

Là encore, toutes ces options font l'objet de recherches et d'évaluations.

Enfin, quels procédés pour mener à bien ces opérations de séparation ?
Les procédés **hydrométallurgiques***, mettant en jeu des **extractants*** sélectifs des actinides mineurs, constituent aujourd'hui la voie de recherche privilégiée et sont l'objet, depuis plus d'une décennie, d'une recherche très foisonnante, en France mais plus largement en Europe et au-delà, notamment au Japon et aux États-Unis.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cette préférence : avant tout, les avantages « intrinsèques », évoqués plus haut, de l'extraction par solvant pour conduire de semblables opérations sur de tels éléments (performances de récupération, faible quantité de déchets, et aussi flexibilité au regard des caractéristiques des combustibles à traiter ou de stratégies de recyclage) ; ensuite, la possibilité de venir compléter les installations en place pour le recyclage de l'uranium et du plutonium (PUREX, bientôt COEX™…), offrant ainsi une possibilité de mise en œuvre progressive d'options plus avancées… et en mettant en œuvre des dispositifs technologiques (les extracteurs liquide-liquide spécifiques des applications nucléaires) déjà éprouvés à l'échelle industrielle. La séparation des acti-

Fig. 2. L'installation ATALANTE du CEA Marcoule est dédiée à la recherche et au développement sur le traitement des combustibles usés, depuis la dissolution du combustible jusqu'à la vitrification des déchets, avec la mise en œuvre de matières radioactives. Des équipements scientifiques performants d'expérimentation et d'analyse implantés dans un environnement d'enceintes de confinement (boîtes à gants et chaînes blindées) permettent d'étudier les procédés de traitement et de recyclage des actinides.

nides par voie hydrométallurgique relève de cette grande branche de la chimie appelée **chimie de coordination***. Elle fait appel à des molécules capables de former sélectivement des **complexes*** avec les actinides à séparer. De nouvelles architectures moléculaires ont donc été conçues, synthétisées, testées en laboratoire, puis optimisées. Elles ont permis la mise au point de procédés de séparation des actinides mineurs comme les procédés **DIAMEX*** et **SANEX*** au CEA, NEXT au Japon ou UREX dans les laboratoires du *Department of Energy* aux États-Unis. De nombreux critères sont à respecter ou à concilier pour les **extractants*** « candidats » – sélectivité, réversibilité, résistance aux agressions chimiques ou **radiolytiques*** du milieu, propriétés physiques, innocuité des sous-produits… – et pour les schémas de procédés qui en sont issus –, taux de récupération, taux d'épuration, sûreté, robustesse, coût de mise en œuvre…–, ce qui explique la diversité des concepts et le foisonnement des recherches, aussi bien exploratoires que fondamentales. Certains aspects essentiels, tels que par exemple la sélectivité entre ions **actinide*** et **lanthanide***, sont aujourd'hui encore mal expliqués, et des progrès en ce domaine pourraient ouvrir la voie à la conception de nouvelles molécules encore plus performantes.

Des progrès très importants ont été obtenus en laboratoire ces dernières années : on a pu ainsi montrer, dans l'installation **ATALANTE*** (fig. 2), lors d'une expérience qui engageait près de 15 kg de combustible nucléaire usé et mettait en œuvre des technologies d'extraction homologues de celles utilisées à l'échelle industrielle, que l'on disposait de procédés permettant la récupération aux fins de recyclage du neptunium, de l'américium et du curium avec des taux supérieurs à 99 % ! Les recherches se poursuivent aujourd'hui pour chercher à optimiser le concept, accroître encore la compacité des opérations en les simplifiant et en développant des « variantes » de procédé adaptées aux différentes stratégies de recyclage envisageables (récupération de l'américium seul ou recyclage groupé de l'ensemble des transuraniens avec le concept **GANEX***).

Des alternatives aux procédés d'extraction hydrométallurgiques sont étudiées. En particulier, les procédés dits « *pyrochimiques* », qui consistent à dissoudre les combustibles dans des bains de sels fondus à haute température (500-800 °C), puis à récupérer les éléments à recycler par des opérations d'électrolyse ou d'extraction par des alliages métalliques fondus. De tels procédés ont été expérimentés notamment en Russie et aux États-Unis où des expérimentations de récupération de l'uranium ont été conduites à l'échelle pilote sur du combustible métallique. On prête à ces concepts de nombreux avantages : compacité de principe, peu d'effets radiolytiques (ce qui permet de mener les opérations immédiatement après le déchargement du réacteur…). Mais des incertitudes demeurent sur les performances de récupération de l'ensemble des actinides et sur la production de déchets secondaires… Même si, pour certains combustibles et certaines options de gestion, les procédés **pyrochimiques*** peuvent revêtir un fort intérêt potentiel, il semble que le chemin soit encore long pour mener de tels concepts du laboratoire à des réalisations industrielles.

Quelles peuvent être les prochaines étapes ? Le recyclage des actinides est l'option qui s'impose à un nucléaire durable, à de nombreux égards. Un grand palier a été atteint avec l'avènement à la pleine maturité industrielle du recyclage de l'uranium et du plutonium des combustibles des réacteurs à eau. S'il paraît essentiel de poursuivre à l'avenir cette voie, avec le déploiement de réacteurs rapides qui permettront d'en tirer tout le parti possible, on voit que des options de recyclage plus « poussées » de tout ou partie des actinides mineurs pourraient constituer des voies de progrès et font l'objet d'importantes et actives recherches dans de nombreux pays. Après avoir étudié et mis au point de tels procédés avancés en laboratoire se prépare aujourd'hui l'étape des démonstrations-pilote. Compte tenu de l'ampleur des investissements à consentir, c'est dans un cadre international que s'envisagent les prototypes et les installations du cycle du combustible qui permettraient de franchir ce nouveau cap.

Les États-Unis ont bien perçu l'enjeu associé à la gestion raisonnée des actinides, condition nécessaire pour rendre le nucléaire durable. Ils ont placé cette question au cœur de trois initiatives récemment lancées par eux : *Gen. IV* (pour le développement des systèmes nucléaires de quatrième génération), INFCE *(International Nuclear Fuel Cycle Evaluation)* et GNEP *(Global Nuclear Energy Partnership)*, toutes trois destinées à fédérer les efforts au niveau international tout en redonnant aux États-Unis un des tout premiers rôles, après des années d'absence, dans le développement des systèmes nucléaires du futur et de l'aval du cycle du combustible. L'Europe n'est pas en reste avec les programmes EUROPART, EUROTRANS et ACTINET et le programme français PACEN (Programme sur l'Aval du Cycle et l'Énergie Nucléaire). La France, pionnière dans le domaine de la séparation et du recyclage des actinides, a certainement un rôle important à jouer dans ces programmes de recherche et, plus généralement, dans le développement de ces technologies dans le monde !

Bernard Boullis,
Direction du développement et de l'innovation nucléaire

Les actinides : une découverte du xxe siècle

Le mythe fondateur de la chimie des « éléments rayonnants » se situe en février 1896 lorsque H. Becquerel rapporte ses résultats concernant les mystérieux rayonnements de sels d'uranium, un siècle après la découverte de l'élément uranium par M.H. Klaproth en 1795 et soixante dix ans après la découverte du thorium par J.J. Berzelius en 1828. Depuis cette date, et en fait depuis la découverte des rayons X par W.C. Röntgen l'année précédente, jusqu'à la décennie d'après-guerre, la chimie des éléments rayonnants, encore appelés « radioéléments », a connu un essor considérable, concomitant avec les formidables progrès de la physique atomique et quantique. C'est certainement avec les travaux de Pierre et Marie Curie, rapportés à l'Académie des Sciences en décembre 1898 (découverte du radium), puis en janvier 1899 (découverte du polonium), que la chimie des radioéléments, la radiochimie, prend son essor et devient une discipline à part entière.

L'enchaînement des découvertes, comme l'identification des rayonnements α et β par E. Rutherford, la découverte de la transmutation spontanée par E. Rutherford et F. Soddy (qui montrera ensuite l'existence des **isotopes***), l'identification du neutron par J. Chadwick, la découverte d'isotopes radioactifs artificiels et de la transmutation par I. et F. Joliot-Curie, jusqu'à la découverte de la fission en 1938, marquent les étapes d'une aventure unique en ce siècle. La tournure des événements internationaux dès la période 1936-1939 décide alors des nouvelles orientations de la radiochimie et de la physique atomique. Deux dates clés sont, sans doute, à retenir dans cette course à la puissance atomique : dès 1939, la découverte simultanée, par plusieurs équipes dont E. Fermi, à New York, et F. Joliot-Curie, à Paris, de la possibilité d'une réaction de fission en chaîne et, en février 1941, la découverte du plutonium par G. T. Seaborg à Berkeley, qui fait suite à la découverte par McMillan, en 1940, dans le même laboratoire, du premier élément artificiel, le neptunium. Jusqu'à cette date, les éléments thorium, protactinium (découvert en 1917 par O. Hahn et ses collaborateurs) et uranium étaient injustement localisés dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev (fig. 3), sous les éléments hafnium, tantale et tungstène.

À la création du CEA, en 1945, par le général de Gaulle, un demi-siècle s'est écoulé depuis la découverte de la radioactivité lorsqu'il s'agit de faire entrer la radiochimie et la physique nucléaire dans l'ère de la production d'énergie. C'est donc une invention de la fin du XIXe siècle qui bénéficia d'une formidable émulation internationale remarquablement concentrée dans le temps et aux enjeux militaires stratégiques jusqu'à un passé récent, mais également et surtout liés à la production d'énergie pour le présent et le futur.

Philippe Moisy, Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

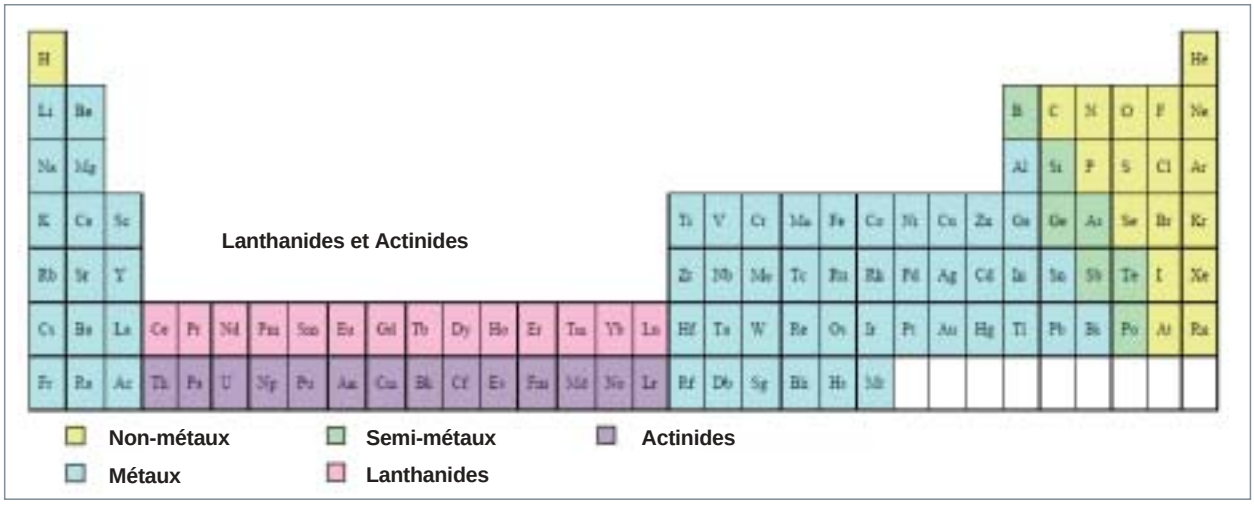


Fig. 3. Table périodique des éléments.

Les radionucléides dans les combustibles nucléaires

Tous les **isotopes*** des actinides sont instables naturellement mais aussi, bien évidement, lorsqu'ils se trouvent bombardés par des faisceaux de particules. Concernant les actinides majeurs (uranium et plutonium), les isotopes à considérer dans le cadre du traitement du combustible nucléaire sont les isotopes 235 à 238 pour l'uranium et 238 à 242 pour le plutonium. Tous les isotopes du plutonium, sauf l'isotope Pu 241, se désintègrent selon un mode de décroissance *alpha*. Dans le cas de l'isotope Pu 238, sa **période de décroissance radioactive*** particulièrement courte (87,8 ans) amplifie les phénomènes de **radiolyse*** *alpha* rencontrés lors des opérations de traitement des combustibles nucléaires. Concernant l'isotope Pu 241, son mode de décroissance radioactive *(béta)* de très courte période (14,4 ans), comparée à celles des autres isotopes, conduit à l'accumulation d'Am 241 qui est un isotope émetteur *gamma*. C'est pourquoi, si la manipulation du plutonium purifié en grande quantité est possible dans des boîtes à gants adaptées, il n'en est pas de même des lots de plutonium vieillis, devenus irradiants par suite de la « dénaturation » spontanée mentionnée ci-dessus.

Concernant les actinides mineurs (le neptunium, l'americium et le curium), les isotopes à considérer en premier lieu lors des opérations de traitement du combustible sont les isotopes Np 237, Am 241 et Am 243 ainsi que Cm 242 et Cm 244. Le mode de décroissance des isotopes du neptunium et de l'américium est à la fois *alpha* et *gamma*, alors que les isotopes du curium sont pour l'essentiel des « émetteurs » *alpha* de courte période, d'où résulte d'ailleurs un dégagement de chaleur important qu'il est nécessaire de dissiper.

Concernant les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'einsteinium (Es, Z = 99) les quantités de matières disponibles n'étant pas suffisamment importantes, les grandeurs thermodynamiques ne sont pas connues. En revanche, pour les éléments plus légers (Z < 99) les grandeurs thermodynamiques standard (enthalpie libre $\Delta G°$, enthalpie $\Delta H°$ et entropie $\Delta S°$) ont été déterminées à l'aide de mesures thermochimiques directes, avec une grande précision. À l'aide de ces grandeurs, de nombreux calculs peuvent être réalisés pour prévoir le comportement chimique de ces éléments.

Il est important de noter que la radioactivité de ces éléments (*alpha*, *bêta* et *gamma*) est susceptible de modifier considérablement les propriétés chimiques des solutions d'actinide du fait des phénomènes de **radiolyse***. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte l'existence des espèces susceptibles de se former et de s'accumuler, suite à la radiolyse du milieu. À titre d'exemple, il est bien connu que la radiolyse de l'acide nitrique conduit à l'accumulation en solution aqueuse d'acide nitreux, alors que la radiolyse du phosphate de Tri-n-butyle (**TBP***), qui est l'extractant utilisé dans le procédé **PUREX***, conduit majoritairement à la formation de phosphate de dibutyl ou de phosphate de monobutyl, qu'il est nécessaire de séparer pour permettre le recyclage de l'extractant dans les usines modernes.

Bombardés par des neutrons, les divers isotopes de l'uranium et du plutonium sont susceptibles de se transformer soit par **fission***, soit par **capture***, conduisant, dans le premier cas, à la formation de nombreux **produits de fission*** et à un intense dégagement d'énergie et, dans le second cas, à des noyaux de masse supérieure. Pour mémoire, l'isotope U 235 est dit« **fissile*** », alors que l'isotope U 238 est dit « **fertile*** » car il est la source, par capture neutronique, des différents isotopes du plutonium, et principalement de l'isotope Pu 239, particulièrement fissile.

Les phénomènes de radiolyse dans le cycle du combustible

Le phénomène de radiolyse, qui est la conséquence de l'interaction entre un rayonnement et la matière, provoque des transformations chimiques et physiques des milieux irradiés. Du fait de la présence de nombreuses espèces radioactives dans les combustibles irradiés, le phénomène de radiolyse (α, β et γ) se manifeste à chaque étape du traitement.
Ainsi, la radiolyse des solutions aqueuses d'acide nitrique est extrêmement complexe. Selon la concentration d'acide nitrique, ces phénomènes de radiolyse conduisent finalement soit à l'accumulation de peroxyde de dihydrogène H_2O_2, soit à l'accumulation d'acide nitreux HNO_2 et des oxydes d'azote NO_2 et NO. Le comportement rédox des constituants de la solution de dissolution du combustible, et notamment celui des actinides, est donc majoritairement imposé par ces espèces. De même, le solvant mis en œuvre dans les étapes d'extraction liquide-liquide peut être partiellement dégradé sous l'effet des rayonnements, et les produits de dégradation formés vont influencer le comportement chimique des cations métallique issus de la dissolution du combustible. La sensibilité à la radiolyse des molécules extractantes est un des paramètres à prendre en compte pour l'évaluation des performances des nouveaux extractants envisagés pour la séparation des actinides mineurs (Am et Cm).

La fission de l'isotope U 235, qui est très proche de celle de l'isotope Pu 239, est asymétrique et génère des produits de fission dont les masses présentent des *extrema* aux valeurs voisines de 100 et 140. Dans la classification périodique de Mendeleïev, les éléments dont la masse est de l'ordre de 100 sont de la famille des platinoïdes ainsi que certains isotopes du strontium, du zirconium et du technétium, et ceux dont la masse est de l'ordre de 140 sont de la famille des lanthanides ainsi que certains isotopes du cesium, de l'iode et du krypton. La composition de la solution de dissolution des combustibles irradiés est extrêmement complexe en raison de la diversité des éléments présents et de leur concentration respective.

Philippe Moisy,
Département radiochimie et procédés

Les ions aquo des actinides

La famille des actinides, An, commence avec le thorium (Z = 90) et finit avec le lawrencium (Z = 103). Ils sont considérés comme constituant une famille d'éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. Depuis leur découverte, ces éléments ont été considérés comme une famille analogue aux quatorze lanthanides et leurs propriétés physicochimiques ont souvent été comparées. Cependant, du point de vue de leur comportement chimique, si la famille des lanthanides est relativement homogène, il n'en est pas de même pour celle des actinides. En effet, les premiers éléments de la série jusqu'à l'américium présentent des propriétés très proches de celles de l'uranium et complètement différentes de celles des premiers lanthanides. Par contre, la seconde partie des éléments de cette série, au-delà du curium, a des propriétés voisines des lanthanides.

Par ailleurs, comme pour la famille des lanthanides (Ln), l'augmentation du numéro atomique des éléments actinide dans la classification périodique de Mendeleïev est accompagnée de la diminution du rayon ionique (contraction actinidique). Ainsi, il est prévisible dans l'approximation d'une interaction ionique, c'est-à-dire formalisée par le potentiel ionique correspondant au rapport entre la charge et le rayon des ions (ou sa dureté dans un formalisme de **Pearson***), qu'un ion d'un élément ayant un numéro atomique plus élevé aura une réactivité chimique supérieure à celle d'un élément ayant un numéro atomique inférieur. Si cette tendance est effectivement valide pour les ions au degré d'oxydation +III et +IV, avec des **ligands*** ne présentant pas de contraintes stériques particulières, elle ne l'est plus pour les ions au degré d'oxydation +V et +VI.

Une propriété remarquable des actinides du début de série, par rapport à la série des lanthanides, est leur aptitude à former des entités oxo-cations de forme linéaire pour les éléments au degré d'oxydation +V ou +VI. On parlera alors d'ions actinyle, le suffixe yle signifiant la présence d'une forme transdioxo AnO_2^{n+} (fig. 4).

Dans la série des actinides, seuls les éléments uranium, neptunium, plutonium et américium peuvent former des cations actinyle. L'élément protactinium semble ne pouvoir former qu'une espèce monooxo, et uniquement dans certaines conditions.

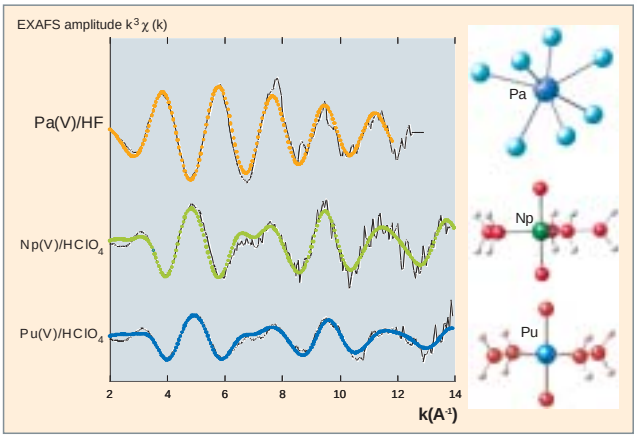


Fig. 4. Spectre **EXAFS*** expérimentaux (ligne) et leur simulation (points) au seuil LIII du protactinium, neptunium et plutonium en solution aqueuse acide. Les données obtenues par EXAFS sont comparées aux modèles obtenus par calculs de chimie quantique, présentés sur la droite de chaque spectre (échantillons préparés à Atalante (Np, Pu) et Orsay (Pa), mesures enregistrées à l'ESRF et à Stanford, et calculs réalisés au CEA).

La covalence de la liaison transdioxo est à l'origine d'une forte anisotropie axiale et il en résulte une chimie de coordination dite « du plan équatorial » dans lequel des ligands pourront compléter la sphère de coordination de l'oxocation. On parlera de polyèdres de coordination de type bipyramidal avec des coordinences du type 5+2 ou 6+2 (2 représentant les deux oxygènes *yle*). Par ailleurs, compte tenu de la covalence de la liaison transdioxo, il est admis que la charge effective localisée sur le centre métallique est de l'ordre de 3,3 pour l'ion uranyle UO_2^{2+} et de 2,2 pour l'ion neptunyle NpO_2^{+}. Si cette proposition reste encore à confirmer, il semble que de nombreux résultats expérimentaux, et notamment la formation de complexes cation-cation avec les ions actinyle au degré d'oxydation +V, indiquent que la charge localisée sur le centre métallique est probablement supérieure à la charge globale de l'entité moléculaire chargée +1 ou +2, mais bien inférieure à la charge formelle relative au degré d'oxydation de l'actinide.

En conclusion, il faut retenir que les ions actinide, aux degrés d'oxydation +III et +IV, et +V et +VI, sont fortement hydratés et que la couche de molécules d'eau localisée autour du cation peut être assimilée à une sphère d'hydratation. Dans une première approche, on admet que la sphère d'hydratation des ions actinides au degré d'oxydation +III et +IV est composée de huit ou neuf molécules d'eau, alors que dans le cas des actinides au degré d'oxydation +V et +VI, la sphère d'hydratation

se réduit à quatre ou cinq molécules d'eau localisées essentiellement dans le plan équatorial (fig. 6).

Il est également admis qu'une seconde sphère d'hydratation entoure les cations actinide hydratés, dont les molécules d'eau semblent interagir avec celles de la première sphère via une liaison hydrogène. En revanche, les données structurales concernant l'organisation de cette seconde sphère sont extrêmement limitées. Bien évidement, il ne faut pas oublier que ces molécules d'eau, situées en première ou seconde sphère sont en échange, plus ou moins rapide selon le degré d'oxydation, avec les molécules d'eau non liées directement au cation.

Enfin, il faut noter que si l'hydratation de ces ions est d'une importance capitale pour la compréhension de la chimie en solution aqueuse des actinides ainsi que la chimie de coordination de ces ions, ce phénomène est également très important pour la compréhension des mécanismes d'extraction d'une phase aqueuse vers une phase organique immiscible. En effet, dans la majorité des cas, les cations extraits en phase organique sont déshydratés, c'est-à-dire que la sphère d'hydratation est remplacée par une sphère de coordination constituée des atomes donneurs des molécules extractantes.

Pour clore ces généralités concernant les espèces aquo des actinides, il est intéressant de préciser que les solutions des

Similitudes et différences actinides/lanthanides

De configuration électronique générale $[Rn]5f^n6d^m7s^2$, les éléments actinide apparaissent dans le tableau périodique alors que les orbitales 4f et 5d sont totalement remplies. Depuis leur découverte, ces éléments ont été considérés comme une famille analogue aux quatorze lanthanides (de configuration électronique $[Xe]4f^n5d^m6s^2$) et leurs propriétés physicochimiques ont souvent été comparées. En effet, chacune des deux séries est constituée d'éléments correspondant au remplissage d'une sous-couche nf. Ces orbitales (respectivement 4f et 5f) présentent une faible extension radiale et sont ainsi protégées des interactions avec les ligands par les couches saturées, respectivement $5s^2$ - $5p^6$ et $6s^2$ - $6p^6$. Par conséquent, ces électrons nf n'interagissent que faiblement avec les électrons des ligands voisins et leurs propriétés électroniques sont très peu affectées par l'environnement. Cependant, il existe une différence entre ces deux séries : les orbitales 4f sont beaucoup plus localisées que les orbitales 5f, pouvant ainsi être considérées comme des orbitales de cœur. Cette faible extension des électrons 4f explique parfaitement que le degré d'oxydation des lanthanides est principalement +III. *A contrario*, les électrons 5f, moins localisés, participent un peu plus à la liaison chimique et les interactions entre les électrons 5f et les ligands sont plus importantes que dans le cas des lanthanides. Cette relative délocalisation est plus significative pour les éléments de la première moitié des actinides, de Pa à Am. En effet, pour ces derniers, les énergies des orbitales 5f, 6d, 7s et 7p sont suffisamment proches pour s'hybrider, rendant possible un recouvrement spatial entre celles-ci et les orbitales de valence des ligands. De ce fait, il est souvent difficile de distinguer le caractère ionique ou covalent de ce type de liaison. Ainsi ces éléments de première moitié de série s'apparentent nettement plus aux métaux de transition qu'aux lanthanides.

Au sein de la famille, l'augmentation du numéro atomique Z induit une attraction coulombienne qui stabilise les orbitales 5f. C'est l'origine de la diminution relativement régulière de la taille des ions actinide le long de la série avec l'augmentation de Z (contraction actinidique). Les électrons 5f, de plus en plus localisés, interagissent moins avec l'environnement et le comportement chimique des éléments au-delà de l'américium devient plus proche de celui des lanthanides. À cet effet coulombien viennent s'ajouter les effets relativistes (directs et indirects) qui modifient également la distribution radiale des orbitales électroniques (fig. 5).

Pour conclure, soulignons que la multitude de degré d'oxydation des actinides est le reflet de cet ensemble de propriétés électroniques. Ainsi, la comparaison souvent employée, d'une part avec la chimie des métaux de transition, d'autre part avec la chimie des lanthanides, bien que simplificatrice, n'est pas totalement usurpée.

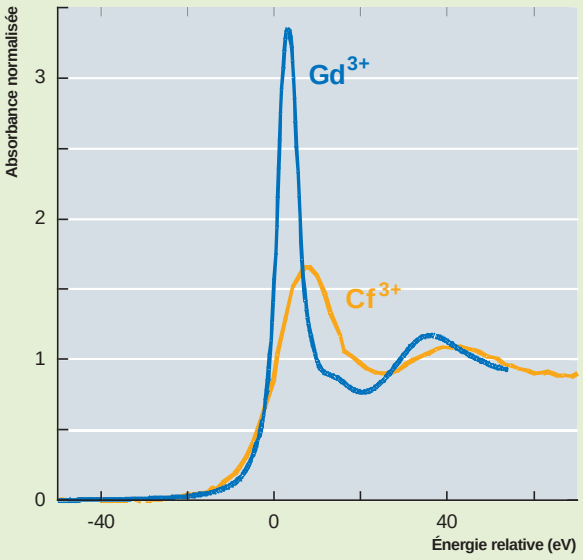


Fig. 5. Spectre **XANES*** au seuil L_{III} du gadolinium et du californium, en solution aqueuse acide. La différence de largeur de la raie d'absorption (plus large pour Cf que pour Gd) traduit en partie les différences de comportement des orbitales de valence du cation métallique entre ces deux familles.

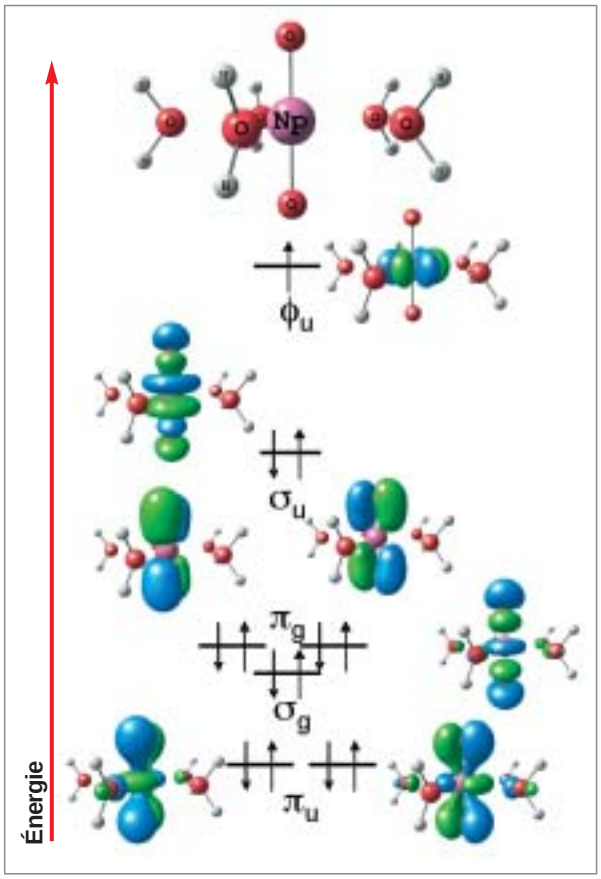


Fig. 6. Diagramme et représentation schématiques des orbitales moléculaires de valence des ions neptunyle dans le composé aqueux $[NpO_2(H_2O)_5]^{2+}$. Les orbitales moléculaires notées σg et πg correspondent à une combinaison linéaire d'orbitales atomiques 6d des atomes de Np et 2s-2p des atomes d'oxygène. Les orbitales σu et πu correspondent à une combinaison linéaire des orbitales 5f-6p de Np et 2p des atomes d'oxygène. Calculs *ab initio* de théorie de fonctionnelle de la densité réalisé avec le code ZORA à Marcoule.

ions d'actinides sont colorées (fig. 7). Chaque degré d'oxydation présente un spectre d'absorption électronique particulier qui constitue ainsi une empreinte unique. L'enregistrement du spectre d'absorption électronique, correspondant en particulier aux transitions f-f, permet, par conséquent, d'établir, dans une gamme de concentration donnée, la spéciation des ions actinide, c'est-à-dire le degré d'oxydation et la formation de complexe en solution. De ce point de vue, les actinides du début de la série possèdent une propriété particulièrement intéressante : certains de leurs ions absorbent des photons de façon très sélective, vis-à-vis de leur énergie, dans le domaine du visible ou du proche infrarouge. C'est le cas en particulier de NpO_2^+ et Np^{4+}, de PuO_2^{2+} ou de Am^{3+} et AmO_2^{2+}. L'étroitesse de ces pics d'absorption (quelques nanomètres à mi-hauteur) ainsi que les coefficients d'extinction molaire importants, par rapport à ceux des autres ions actinide, rendent ces spectres particulièrement intéressants pour sonder les ions en solution, et notamment observer les modifications de symétrie autour du cation métallique.

Par ailleurs, comme dans le cas de la famille des lanthanides, l'enregistrement de ces transitions « hypersensitives » permet d'évaluer avec beaucoup de précision les changements de symétrie du complexe.

Il faut mentionner les outils utilisés classiquement pour la caractérisation de ces ions en solution, comme la résonance magnétique nucléaire (fig. 8), la spectroscopie d'absorption X, la spectroscopie de fluorescence (pour les ions UO_2^{2+}, Am^{3+} et Cm^{3+}) ou les techniques de spectroscopie vibrationnelle comme l'infrarouge ou la spectroscopie RAMAN (fig. 9).

De plus, le développement de calculs théoriques, en particulier par chimie quantique, a permis de proposer une vision complémentaire du comportement chimique de ces éléments.

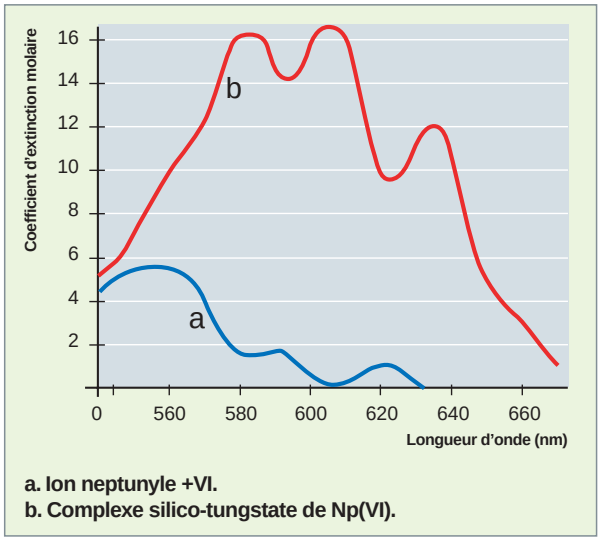


Fig. 7. Spectre d'absorption de solutions de neptunium +VI. L'existence de pics marqués dans le domaine visible donne leur coloration aux solutions aqueuses d'actinides.

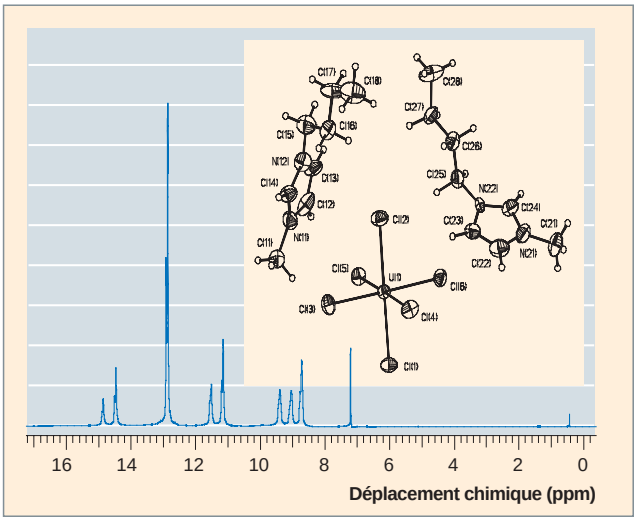


Fig. 8. Spectre de RMN de protons du complexe $[BuMeIm]_2[UCl_6]$ dans un solvant deutéré (CD_2Cl_2) et structure du complexe à l'état solide déduite du spectre de diffraction X du monocristal.

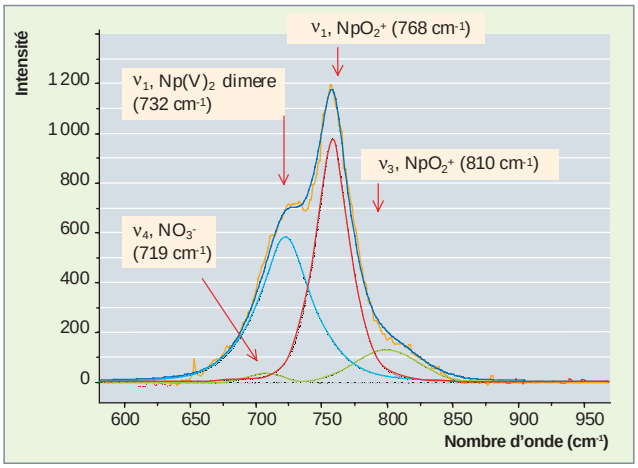


Fig. 9. Spectroscopie Raman d'une solution aqueuse concentrée de neptunium (3,71 mol/l) obtenue à ATALANTE, montrant l'existence du complexe dimère Np(V)-Np(V). Les courbes en pointillé indiquent la décomposition du spectre en bandes de vibration caractéristiques du monomère et du dimère, qui coexistent dans la solution.

Plus récemment, les techniques d'ionisation douce couplée à la spectrométrie de masse (ESI-MS) ont été utilisées pour la spéciation des ions en solution. Enfin, pour compléter cette liste, il faut préciser que l'intérêt de ces techniques est encore amplifié quand elles sont couplées, comme, par exemple, les mesures EXAFS ou XANES couplées à une cellule d'électrolyse ou encore le couplage de l'électrophorèse capillaire avec un spectromètre de masse haute résolution.

Philippe Moisy et Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

Avec la participation d'Éric Simoni,
IPN Orsay

Quelques propriétés d'oxydo-réduction des actinides

Le premier microgramme de plutonium a été isolé dans les laboratoires de l'université de Chicago (premier site du projet Manhattan), à l'aide de plusieurs cycles d'oxydation par les ions Ag(II) et de réduction par HNO_2, associés à la coprécipitation avec le fluorure de lanthane. Dès 1944, des quantités importantes de plutonium sous forme d'un composé de phosphate de plutonium fortement insoluble ont pu être produites par des cycles redox utilisant comme oxydant les ions bismuthate (BiO_3^-) et comme réducteur l'acide nitreux en présence de phosphate de bismuth ($BiPO_4$). Le premier procédé de purification du plutonium par **extraction*** liquide/liquide a été réalisé via l'oxydation du plutonium en Pu(VI) par les ions dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$), puis son extraction en phase organique par la methylisobutyl cétone (MIBK), et enfin sa **désextraction*** vers une phase aqueuse après sa réduction en Pu(III) par le Fe(II). De même, les purifications du plutonium réalisées en URSS (à l'Institut du radium RIAN) dès 1945, étaient basées sur un cycle rédox entre les degrés d'oxydation +VI, +IV et +III du plutonium, associées soit à la précipitation des sels d'acétate, soit à la précipitation des sels d'oxalate. Ces rappels concernant les premières méthodes mises en œuvre pour isoler et purifier le plutonium montrent clairement l'importance considérable des propriétés oxydo-réductrices du plutonium pour sa séparation aussi bien des autres actinides que des produits de fission.

Cas des actinides majeurs (U et Pu)

L'élément plutonium est susceptible d'exister sous cinq degrés d'oxydation en solution aqueuse. Les quatre principaux degrés d'oxydation (de +III à +VI) sont entourés d'une sphère d'hydratation, en milieu acide non complexant, sous les formes ioniques suivantes : Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+ et PuO_2^{2+}. Les formes chimiques admises actuellement pour cet élément au degré d'oxydation +VII sont PuO_3^+ en milieu acide et $PuO_4(OH)_2^{3-}$ en milieu fortement basique.

La figure 10 présente le diagramme de Latimer du plutonium en solution acide non complexante faisant apparaître les potentiels d'oxydo-réduction correspondant aux transitions rédox des divers ions du plutonium. Il faut noter que la très forte instabilité du degré d'oxydation +VII du plutonium en milieu acide ne permet pas la détermination du potentiel d'oxydo-réduction avec une grande précision dans ce milieu. Toutefois, une valeur de potentiel pour le couple Pu(VII)/Pu(VI) de l'ordre de 2,44 V/ENH a déjà été proposée en milieu acide non complexant ($HClO_4$ 1M).

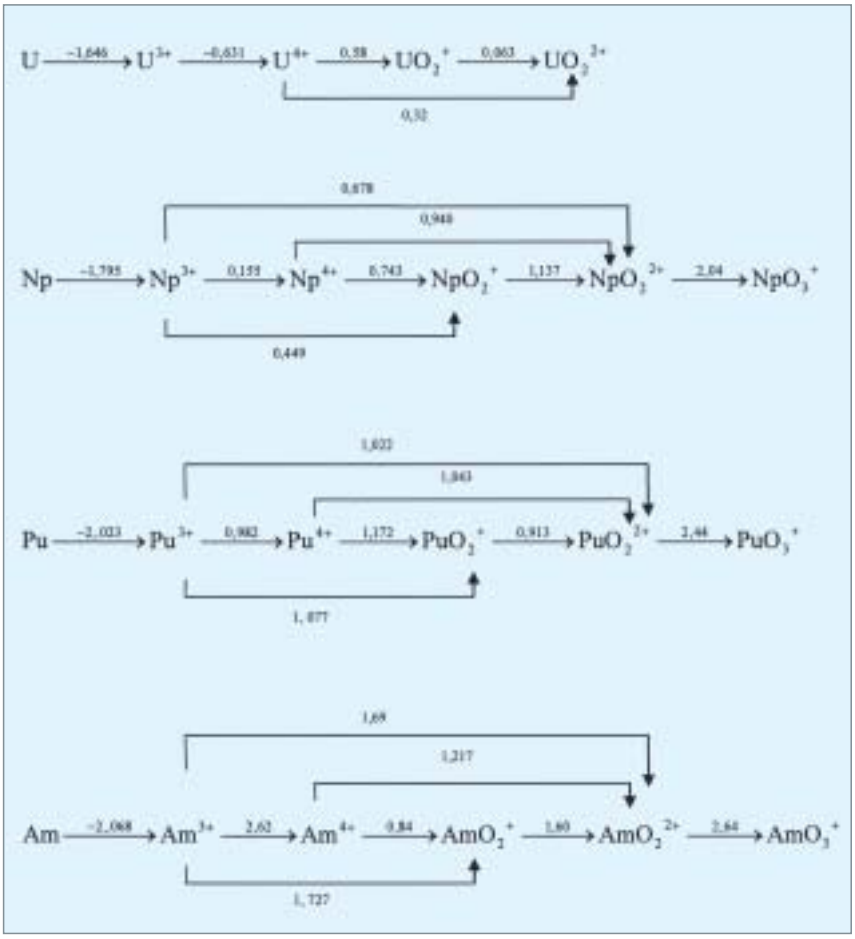


Fig. 10. Diagramme de Latimer indiquant les potentiels standards des couples de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium en milieu acide perchlorique 1 M (en V / ESH).

Les valeurs des potentiels des autres couples oxydo-réducteur sont très proches et situées vers 1,0 V/ENH. La proximité de la valeur de potentiel des trois couples oxydo-réducteur Pu(VI)/Pu(V), Pu(V)/Pu(IV) et Pu(IV)/Pu(III) confère à cet élément la propriété exceptionnelle d'exister en solution acide sous les quatre degrés d'oxydation simultanément. Cette propriété est unique en milieu acide et accorde à cet élément une très grande complexité de comportement rédox.

De plus, cette proximité des valeurs des potentiels du plutonium, de la spéciation des ions aux différents degrés d'oxydation, Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^{+} et PuO_2^{2+}, et donc de l'intervention des protons pour les couples rédox Pu(V)/Pu(IV) et Pu(VI)/Pu(IV), on peut en déduire que le plutonium aux degrés d'oxydation +IV et +V est instable et susceptible de se **dismuter*** suivant l'acidité du milieu. C'est d'ailleurs, en partie, à cause de cette contrainte de dismutation de Pu(IV) que les opérations sont réalisées en milieu acide, avec une concentration en protons supérieure à une mole par litre, lors du traitement du combustible nucléaire.

Enfin, il faut préciser que la réduction quantitative jusqu'à la forme métallique de cet élément ne peut pas être réalisée en solution aqueuse à une électrode constituée de métal noble, compte tenu de la valeur très négative du potentiel d'oxydo-réduction vis-à-vis du potentiel de réduction de l'eau. Ainsi, le plutonium sous sa forme métallique est extrêmement « avide » d'oxygène, ce qui rend ce métal **pyrophorique*** et complexe à manipuler. Ainsi, même si de nombreux oxydes existent, la caractéristique principale du système Pu-O réside dans l'existence d'une phase particulièrement stable de formule PuO_2. Cette phase, qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, est stable sous pression atmosphérique, de la température ambiante jusqu'à des températures largement supérieures à 2 000 °C. Cette forme physicochimique étant d'une très grande stabilité, l'oxyde PuO_2 est le produit fini du plutonium dans l'industrie nucléaire. De plus, cet oxyde est isomorphe de l'oxyde d'uranium UO_2, avec lequel il forme des solutions solides de formule $(U, Pu)O_2$, composé qui peut être employé pour fabriquer des combustibles nucléaires. Comme pour le plutonium, les éléments protactinium, neptunium, américium, curium ou californium sont stables et isomorphes sous la forme de dioxyde MO_2, malgré l'instabilité de ces éléments au degré d'oxydation +IV en solution aqueuse.

En complément de l'analyse du diagramme thermodynamique de Latimer, il est primordial de prendre en compte la cinétique de ces processus rédox. En effet, la rupture ou la formation des liaisons transdioxo sont cinétiquement lentes par rapport à la cinétique de transfert de charge. Ainsi, et de façon très schématique, il est possible de classer les couples oxydo-réducteur en deux familles : les couples rédox dits « rapides » et les couples rédox dits « lents ». Les premiers concernent les couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) pour lesquels seul un transfert de charge est réalisé. Les seconds concernent les couples Pu(IV)/Pu(V) et Pu(IV)/Pu(VI) pour lesquels une réaction chimique (formation ou rupture des liaisons transdioxo) cinétiquement lente est couplée au transfert de charge. Si cette notion de cinétique rédox reste qualitative, il est essentiel de la considérer, car c'est ce contrôle cinétique des réactions qui permet le déroulement ou non des différentes réactions rédox rencontrées avec le plutonium et les actinides, en général.

L'étude du comportement oxydo-réducteur en milieu acide nitrique a été largement abordée, compte tenu de l'utilisation de cet acide minéral dans les opérations de traitement du combustible nucléaire. Toutefois, les données disponibles sont encore très largement discutées dans la littérature. Concernant le milieu acide nitrique, il est admis que les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des couples Pu(VI)/Pu(IV) et Pu(VI)/Pu(V) sont très peu modifiées, alors que le potentiel du couple Pu(IV)/Pu(III) est inférieur à celui observé en milieu acide non complexant. Comme le prévoit l'équation de Nernst, la valeur de potentiel de ce couple diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique, ce qui traduit l'effet complexant des ions nitrate vis-à-vis du plutonium au degré d'oxydation +IV. Ainsi, le déplacement des potentiels d'oxydo-réduction en fonction de la concentration des ions nitrate conduit à augmenter la stabilité du plutonium au degré d'oxydation +IV et donc à limiter son aptitude à la dismutation.

Enfin, il faut noter que l'instabilité de l'acide nitrique, aussi bien vis-à-vis de la température que des rayonnements ionisants, conduit à l'accumulation en solution de plusieurs espèces plus ou moins solubles en solution aqueuse : NO_2 (ou plus précisément N_2O_4), HNO_2 et NO. Le mélange de ces gaz (NO, NO_2…) est noté NOx. En présence de ces espèces, le potentiel redox de la solution aqueuse d'acide a été estimé de l'ordre de 1,0 V/ENH, c'est-à-dire une valeur très proche de celle des couples oxydo-réducteur du plutonium. Ainsi, le contrôle de ces espèces en milieu acide nitrique permet de contrôler le degré d'oxydation du plutonium en solution.

Dans le cas de l'uranium, les degrés d'oxydation stables ou métastables en milieu acide non complexant sont les degrés d'oxydation +IV (U^{4+}), +V (UO_2^{+}) et +VI (UO_2^{2+}). Comme dans le cas du plutonium, l'instabilité du degré d'oxydation +V de l'uranium, en fonction de l'acidité, conduit à l'accumulation de U(IV) et U(VI) suite à sa **dismutation***. Il est important de noter que le potentiel d'oxydo-réduction du couple U(VI)/U(IV) est nettement inférieur à celui du couple Pu(IV)/Pu(III) et, par conséquent, que l'uranium au degré d'oxydation +IV est capable de réduire le plutonium jusqu'au degré d'oxydation +III. C'est d'ailleurs la réaction principale permettant la séparation du plutonium de l'uranium lors de l'étape de désextraction réductrice dans le procédé PUREX.

Enfin, il faut noter que le potentiel du couple U(VI)/U(IV) est également nettement inférieur à celui imposé en milieu acide nitrique par la présence d'acide nitreux (HNO_2) et des oxydes

d'azote (NOx) qui sont stabilisés en solution aqueuse suite à la dismutation de HNO_2. Dans ces conditions, l'uranium au degré d'oxydation +IV est instable en milieu acide nitrique si l'on ne s'assure pas au préalable de l'absence d'acide nitreux. Le composé généralement utilisé en milieux acide nitrique pour éviter l'absence d'acide nitreux est le nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5^+$) qui présente la particularité de réagir avec une cinétique extrêmement rapide avec l'acide nitreux. Lors de sa mise en œuvre dans le procédé PUREX (voir « Le procédé PUREX » p. 33-86), on présente souvent ce réactif comme un agent antinitreux. Toutefois, la contrainte cinétique de formation ou rupture des liaisons transdioxo associée au transfert de charge du couple U(VI)/U(IV) conduit à stabiliser partiellement l'uranium au degré d'oxydation +IV en milieu acide nitrique, ce qui lui confère une certaine métastabilité. En revanche, cette instabilité de l'uranium au degré d'oxydation +IV est particulièrement intéressante, car elle favorise la dissolution du combustible nucléaire oxyde d'uranium (UO_2) en milieu acide nitrique. En effet, la dissolution oxydante de U(IV) (sous la forme UO_2) en U(VI) (UO_2^{2+}) est catalysée par la présence d'acide nitreux, en milieu acide nitrique.

Cas des actinides mineurs (Np, Am et Cm)

Dans le cas du neptunium, l'analyse du diagramme de Latimer indique que contrairement au plutonium et à l'uranium, le degré d'oxydation +V est le degré d'oxydation le plus stable en milieu acide. En revanche, comme dans le cas de l'uranium, le degré d'oxydation +III est métastable. Cette métastabilité est liée, pour l'essentiel, à l'oxydation par les traces d'oxygène, compte tenu de la faible valeur de potentiel d'oxydo-réduction du couple Np(IV)/Np(III) et de la stabilisation de Np(IV) en solution aqueuse par la présence de **ligand***. En milieu acide nitrique, le comportement rédox du neptunium au degré d'oxydation +V et +VI est complexe car le potentiel d'oxydo-réduction de ce couple est très proche de ceux des oxydes d'azote (NO et NO_2) et de l'acide nitreux. En effet, en l'absence d'un agent anti-nitreux, ces espèces sont susceptibles de se comporter comme un oxydant de Np(V), mais aussi un réducteur de Np(VI). Pour caractériser ces réactions, on parle souvent de « mécanisme autocatalytique », c'est-à-dire, d'un mécanisme où la forme réduite d'un couple redox est également la forme oxydée d'un autre couple rédox dont le potentiel d'oxydo-réduction est plus élevé.

Le cas de l'américium est particulier, dans la mesure où le potentiel d'oxydo-réduction du couple Am(IV)/Am(III) est très élevé (de l'ordre de 2,34 V/ENH), ce qui le rend très instable au degré d'oxydation +IV. Cette instabilité conduit par dismutation à la formation de Am(III) et Am(V). L'américium au degré d'oxydation +V étant également instable, il se dismute pour former Am(VI) et Am(IV). Dans le cas particulier de l'américium, il faut préciser que l'auto-absorption des radiations *alpha*, suite à la décroissance radioactive, conduit à la réduction des hauts degrés d'oxydation (+VI et +V). Comme dans le cas du plutonium en milieu acide, le comportement de l'américium en milieu basique complexant est extrêmement complexe. Par exemple, cet élément peut exister sous ses quatre degrés d'oxydation en milieu carbonate concentré.

Dans le cas du curium, le comportement rédox en solution aqueuse est très simple, dans la mesure où seuls deux degrés d'oxydation sont susceptibles d'exister (+III et +IV). Cette

Méthodologie pour l'étude du comportement oxydo-réducteur des ions actinide vis-à-vis de l'acide nitreux, en milieu acide nitrique concentré : cas du couple Np(VI) / Np(V)

La complexité du comportement oxydo-réducteur des ions actinide et du couple acide nitrique-acide nitreux, rend extrêmement délicate toute modélisation prédictive des phénomènes rédox. Dans ce cadre, une méthodologie a été développée et appliquée au couple Np(VI)/Np(V). Compte tenu de l'extraction de Np(VI) par le TBP, une des options pour la séparation du neptunium est d'orienter la totalité de cet élément avec le flux d'uranium et de plutonium grâce à l'oxydation de Np(V) en Np(VI). Cette oxydation sélective du neptunium doit être réalisée sans pour autant perturber les autres éléments présents et, plus particulièrement, le plutonium qui doit rester au degré d'oxydation + IV. Pour ce faire, cette oxydation sélective de Np doit être menée grâce à des modifications mineures des conditions de mise en œuvre actuelle, ce qui nécessite une grande maîtrise de l'équilibre entre Np(V) et Np(VI), en milieu acide nitrique en présence d'acide nitreux (réaction 1) :

$$NpO_2^+ + 3/2\ H^+ + 1/2\ NO_3^- \Leftrightarrow NpO_2^{2+} + 1/2\ HNO_2 + 1/2\ H_2O \quad (1)$$

Si l'on ne considère pas les espèces chimiques mais les constituants, on peut écrire l'équilibre (1) de la façon suivante :

$$Np(V) + a\ HNO_3 \Leftrightarrow Np(VI) + b\ HNO_2 + c\ H_2O \quad (2)$$

Dans cet équilibre, le neptunium est sous la forme de complexes nitrato et les coefficients a, b et c sont les coefficients stoechiométriques apparents.

La méthodologie développée pour le traitement quantitatif de cet équilibre est basée sur la prise en compte de l'activité thermodynamique des constituants majeurs du système (eau, acide nitrique et acide nitreux). L'exploitation de cette méthodologie a ainsi permis de déterminer les coefficients stoechiométriques apparents et par conséquent les grandeurs thermodynamiques, dans un milieu réactionnel complexe.

De même, le traitement des données cinétiques en réalisant une dégénérescence des ordres partiels par rapport à l'activité thermodynamique de HNO_3, de HNO_2 et l'activité d'eau a permis de déterminer la loi cinétique. La prise en compte de l'influence de la température a permis de déterminer l'énergie d'activation pour la réaction d'oxydation de Np(V) et aussi pour la réaction de réduction de Np(VI).

différence de comportement rédox avec l'américium (qui peut exister au degré d'oxydation +V et +VI) a fait l'objet de nombreux travaux avec l'objectif de développer une méthode de séparation de ces éléments. L'observation du diagramme de Latimer indique clairement la faible stabilité de Cm(IV), compte tenu de la valeur élevée du potentiel d'oxydo-réduction.

Cas des actinides « lourds »

Dans le cas du californium et du berkélium, le degré d'oxydation le plus stable en solution aqueuse est +III, même si le degré d'oxydation +IV est connu, notamment sous la forme de CfO_2. Pour les éléments plus lourds, entre l'einsteinium et le mendélévium, c'est le degré d'oxydation +III le plus stable, même si ces éléments peuvent exister au degré d'oxydation +II. Dans le cas du nobélium, l'ordre de stabilité étant inversé, cet élément est le plus stable au degré d'oxydation +II. Le cas du lawrencium (dernier élément de la famille des actinides découvert en 1961), comme de l'actinium, est très simple, car le seul degré d'oxydation accessible en solution aqueuse est +III.

Philippe Moisy,
Département radiochimie et procédés

Quelques propriétés de complexation* des cations d'actinides

La capacité des cations d'actinides à être complexés varie considérablement selon le degré d'oxydation. Compte tenu du caractère majoritairement ionique de la liaison entre les cations actinide et les ligands, ce sera l'ion actinide au degré d'oxydation +IV qui sera le plus fortement complexé en solution aqueuse. Dans l'échelle d'acidité de **Pearson***, les ions d'actinides sont classés parmi les acides les plus durs et réagiront donc préférentiellement avec des bases les plus dures. Qualitativement, il est admis que la force des complexes dépend du potentiel ionique du cation métallique, c'est-à-dire le rapport entre la charge et le rayon de l'ion. Il est important de considérer deux paramètres supplémentaires dans le cas particulier des ions d'actinyles, d'une part, la charge effective sur le cation métallique, et, d'autre part, l'accessibilité limitée du cation au plan équatorial. On parlera alors d'une « chimie de coordination du plan équatorial ». Enfin, il est important de préciser que les contraintes stériques du ligand peuvent également modifier ce classement qualitatif. En effet, il est difficile de comparer des ligands dont la contrainte stérique est quasiment nulle en solution aqueuse comme les anions O_2^{2-} (qui est la forme basique et complexante du peroxyde de dihydrogène H_2O_2) et OH^-, moyenne comme dans le cas des anions oxalate, et forte dans le cas des acides polyamino-carboxyliques comme le DTPA (l'acide diéthylène triaminopentaacétique) ou l'EDTA (l'acide éthylène diaminotetraacétique).

Les nombres de coordination pour les ions d'actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV sont généralement supérieurs à 7 et peuvent aller jusqu'à 12 pour les cations les plus gros comme le thorium(IV). La chimie de coordination des degrés d'oxydation +III et +IV fait apparaître des polyèdres de coordination autour de 9, pouvant bien souvent s'apparenter à des prismes capés, antiprismes ou encore dodécaèdre trigonaux. Les nombres de coordination pour les ions d'actinyles (degré d'oxydation +V et +VI) sont souvent compris entre 5+2 et 6+2, c'est-à-dire sous la forme d'une bipyramide penta ou hexagonale. Il est important de préciser que c'est d'ailleurs sous cette géométrie que cristallise le nitrate d'uranyle ($[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2].4H_2O$) fréquemment rencontré lors des opérations du traitement du combustible nucléaire. Pour illustrer ces phénomènes de complexation, plusieurs exemples sont présentés parmi ceux que l'on rencontre le plus couramment dans les conditions chimiques du traitement du combustible nucléaire, ou ceux que l'on veut éviter, comme l'hydrolyse des ions actinide.

Cas de l'hydrolyse

Parmi les complexes des actinides qu'il est nécessaire de considérer lors des opérations de traitement des combustibles nucléaires, les complexes hydroxo (formés lors des réactions d'hydrolyse) ont une place particulière. En effet, ces complexes peuvent donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdal, quasiment inerte à toute réaction chimique, qui est de plus susceptible de sédimenter. Compte tenu de ces contraintes, les opérations chimiques mettant en œuvre du plutonium seront réalisées à l'aide de solutions dont l'acidité est suffisamment importante pour éviter l'hydrolyse du plutonium.

Il est admis que la tendance à l'hydrolyse des actinides suit la variation du potentiel ionique, c'est-à-dire que l'intensité de l'interaction augmente, d'une part, avec la charge localisée sur le centre métallique pour un élément donné : +4 (An^{4+}), +3,3 (AnO_2^{2+}), +3 (An^{3+}) et + 2,3 (AnO_2^{+}), et, d'autre part, avec le numéro atomique pour les ions au degré d'oxydation +III ou +IV. Il est important de noter que le mécanisme d'hydrolyse fait intervenir dans une première étape, le transfert d'un proton appartenant à une molécule d'eau coordonnée en première sphère vers une molécule d'eau située en seconde sphère de coordination. Dans une seconde étape, ce proton sera expulsé de la seconde sphère de coordination vers le milieu réactionnel. Enfin, il a été observé que l'hydrolyse des cations les moins hydrolysables (An^{3+} et AnO_2^{+}) conduit à la formation d'espèces monomériques, alors que l'hydrolyse des cations les plus acides (An^{4+} et AnO_2^{2+}) donne lieu à des phénomènes de polymérisation. Afin d'illustrer certains de ces points, il a été choisi de présenter plus particulièrement le comportement du plutonium vis-à-vis des réactions d'hydrolyse.

Très peu de données sont disponibles concernant l'hydrolyse de Pu(III) et de Pu(V). La principale raison est l'instabilité de Pu(III) vis-à-vis de son oxydation en Pu(IV) et celle de Pu(V) vis-à-vis de sa dismutation en Pu(IV) et Pu(VI). Afin d'éliminer ces contraintes, les données concernant l'hydrolyse des actinides au degré d'oxydation +III ont été obtenues essentiellement avec l'américium qui est stable au degré d'oxydation +III vis-à-vis de l'oxydo-réduction. Pour le degré d'oxydation +V, c'est exclusivement le neptunium qui est utilisé, car c'est le seul élément pour lequel ce degré d'oxydation est stable. Il est admis que le début de l'hydrolyse des actinides au degré d'oxydation +III et +V (formation d'un complexe de stoechiométrie 1:1) est observé respectivement pour des valeurs de pH de 7 et de 9.

Un exemple de complexation d'actinides IV appliquée à la décorporation

La décorporation vise à éliminer de l'organisme, au moyen d'une substance chimique complexante, des éléments toxiques chimiques et/ou radioactifs incorporés au milieu biologique. Actuellement, le DTPA est considéré comme le traitement à utiliser dans le cas d'une contamination. Cependant, les études *in vivo* montrent que son efficacité est perfectible. Le comportement chimique des An(IV) en présence de DTPA a fait l'objet d'un nombre limité d'études qui ne fournissent pas toujours des résultats cohérents entre eux. De plus, la structure de ces complexes n'est pas complètement résolue et la question du nombre de coordination du cation au sein du complexe reste sujette à discussion.

Une étude structurale a donc été menée avec le ligand nitrilotriacétique (NTA) qui peut être considéré comme une molécule modèle du DTPA. L'étude thermodynamique a permis de déterminer l'ensemble des constantes de complexation des actinides au degré d'oxydation IV, et l'étude structurale a permis de décrire la sphère de coordination pour l'ensemble des complexes limites.

Le suivi spectrophotométrique des solutions d'actinides en fonction de l'ajout de NTA permet de déterminer, par déconvolution des spectres, la spéciation de l'actinide en solution. (fig. 11).

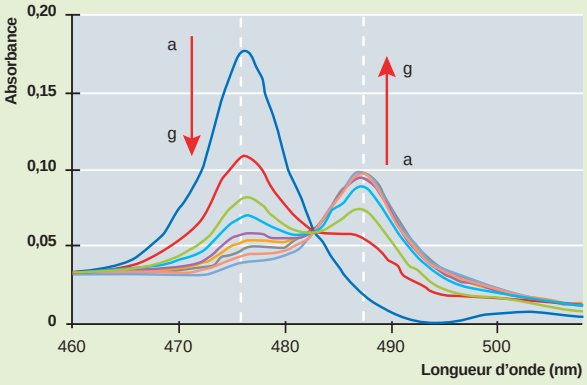


Fig. 11. Suivi spectrophotométrique de la formation du complexe de stoechiométrie 1:1 Pu(IV)-NTA - [Pu(IV)]=3mM, [H^+]=1M, a) $[NTA]_{tot}$=0,001M ; b) $[NTA]_{tot}$=0,004M ; c) $[NTA]_{tot}$=0,006M ; d) $[NTA]_{tot}$=0,01M ; e) $[NTA]_{tot}$=0,004M ; f) $[NTA]_{tot}$=0,008M; g) $[NTA]_{tot}$=0,01M

Ainsi, à partir de ces données expérimentales, il est possible de calculer les constantes conditionnelles, et apparentes, de formation des différents complexes :

Pu^{4+} + NTA ⇔ Pu(IV)-NTA

$$K_{4,1}^{cond,Pu} = \frac{[Pu(IV)-NTA]}{[Pu^{4+}]\ [NTA]_{tot}^{libre}}$$

En appliquant une méthodologie de déconvolution des spectres d'absorption, pour une acidité plus faible, et l'ajout de quantités de NTA allant jusqu'à 0,01M, la concentration de Pu(IV)-NTA et de Pu(IV)-NTA_2 dans chaque échantillon sont déterminées, ainsi que les constantes de formation du complexe de stoechiométrie 1:2 :

Pu(IV)-NTA + NTA ⇔ Pu(IV)-NTA_2

$$K_{4,2}^{cond,Pu} = \frac{[Pu(IV)-NTA_2]}{[Pu(IV)-NTA]\ [NTA]_{tot}}$$

Une étude similaire a été réalisée avec le neptunium au degré d'oxydation +IV et l'uranium également au degré d'oxydation +IV. Enfin, dans le cas du thorium, une méthode de compétition est mise en œuvre avec le neptunium, qui conduit au calcul de la constante de complexation de Th(IV) selon une stoechiométrie 1:1. Enfin, l'extrapolation des résultats obtenus avec U(IV), N(IV) et Pu(IV) a permis de déterminer la seconde constante de complexation de Th(IV).

Les valeurs des constantes apparentes des complexes formés en solution aqueuse sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1.

Constantes apparentes de formation des complexes d'An(IV) avec le NTA

	$\log K_{4,0,1}^{app}$	$\log K_{4,0,2}^{app}$
Th(IV)	14,6 ± 0,3	11,7 ± 0,8
U(IV)	15,6 ± 0,8	13 ± 0,8
Np(IV)	16,4 ± 0,2	14,2 ± 0,5
Pu(IV)	17,4 ± 0,2	15,2 ± 0,5

Des calculs de chimie théorique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été menés en considérant plusieurs hypothèses (fig. 12) :

- une coordination de 8 pour le cation, avec une symétrie C_2 ou S6 (respectivement notées A et B) ;
- une coordination de 9 pour le cation, obtenue en ajoutant une molécule d'eau en sphère interne de coordination, avec une symétrie C_2 (notée C).

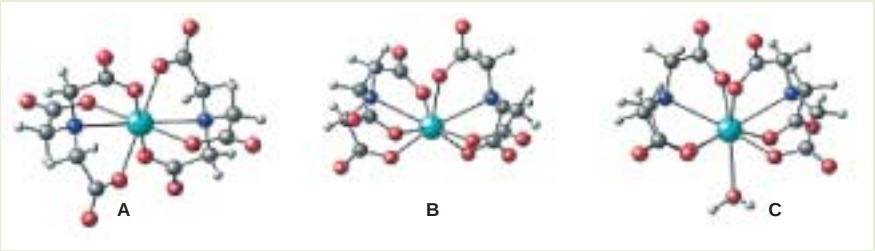


Fig. 12. Structures envisagées pour les complexes limites An(IV)-NTA_2.

Pour comparer ces différentes structures, la structure A a été choisie comme référence. Les résultats montrent que, lorsque le cation est coordiné 8 fois, la structure la plus stable en énergie est celle présentant une symétrie C_2 (structure A), quel que soit le cation. La différence d'énergie entre des structures de symétrie C_2 présentant un nombre de coordination de 8 ou 9 indique que les cations coordinés 8 fois (structure A) sont plus stables en solution pour Np(IV) et Pu(IV), alors que le cation coordiné 9 fois (structure C) est plus stable dans le cas de Th(IV). Dans le cas d'U(IV), la différence d'énergie entre ces deux nombres de coordination est faible et ne permet pas de conclure.

Les spectres EXAFS ont été mesurés sur des solutions contenant exclusivement le complexe limite An(IV)-NTA_2 des quatre actinides Th, U, Np et Pu. Les spectres ont été acquis au seuil LIII de l'actinide, sur la ligne de lumière de Rossendorf à l'ESRF.

Les valeurs moyennes des distances M-O déterminées montrent une diminution de la taille de la première sphère de coordination entre Th(IV) et Pu(IV), ce qui correspond à l'évolution habituellement observée en chimie de coordination selon laquelle les complexes sont thermodynamiquement plus stables lorsque le numéro atomique de l'élément augmente.

Une analyse plus détaillée des spectres EXAFS, qui fait intervenir plusieurs sphères de coordination, donne accès aux distances métal-azote. Il apparaît que la participation de l'atome d'azote à la première sphère de coordination est de plus en plus importante lorsque le numéro atomique de l'élément augmente le long de la série des actinides.

Les résultats des calculs de chimie théorique et des mesures EXAFS semblent indiquer que Np(IV) et Pu(IV) présentent un nombre de coordination de 8 alors que Th(IV) présente un nombre de coordination de 9 au sein du complexe An(IV)-NTA_2. Le cas du complexe U(IV)-NTA_2 en solution est plus délicat à interpréter, mais la structure du composé solide cristallisé qui a été déterminée indique un nombre de coordination de 9 pour ce cation. La coordinence de l'actinide au degré d'oxydation +IV varie donc le long de la série : 8 pour Np(IV) et Pu(IV), 9 pour Th(IV) et U(IV).

Ce résultat peut être corrélé avec les constantes de stabilité des complexes, obtenues précédemment. En effet, il est possible, à partir du rayon de Shannon de calculer les rayons ioniques des cations pour des coordinences de 8 ou 9, et par suite de tracer l'évolution des constantes de formation des complexes en fonction de z/r en.

Dans le cas des An(IV), il est courant que la coordinence de Np(IV) et Pu(IV) soit de 8. Si on fait l'hypothèse qu'il en va de même pour U(IV) et Th(IV), l'évolution de logK en fonction de 1/r8 n'est pas linéaire. Dans le cas où Th(IV) et U(IV) présenteraient une coordinence de 9, l'alignement avec Np(IV) et Pu(IV) serait meilleur.

Cette évolution confirme les résultats obtenus par les techniques d'étude structurale. Dans le cas du complexe de stoechiométrie 1:2 en particulier, un nombre de coordination de 8 pour Np(IV) et Pu(IV) indique que le cation métallique est lié de façon tétradente à chaque ligand NTA. Cela implique que chaque ligand NTA est lié au cation par ses trois fonctions carboxylates mais aussi par son atome d'azote. Une coordinence de 9 pour Th(IV) et U(IV) indique une liaison supplémentaire au sein du complexe, par exemple avec une molécule d'eau en première sphère de coordination.

Le couplage de deux approches complémentaires, thermodynamique et structurale, ainsi que de plusieurs techniques a permis de mieux décrire le comportement des An(IV) en présence de NTA, qui a été utilisé comme simulant du ligand DTPA.

Les constantes de formation des complexes de stoechiométrie 1:1 et 1:2 des An(IV) avec le NTA déterminées au cours de cette étude peuvent être comparées entre elles du fait de la similitude des conditions expérimentales utilisées pour chaque actinide.

Concernant l'étude structurale, les différentes données obtenues indiquent, d'une part, que le nombre de coordination du cation au sein du complexe An(IV)-NTA_2 varie le long de la série des actinides. Alors que NC=8 pour Pu(IV) et Np(IV), NC=9 dans le cas de Th(IV) et probablement U(IV), ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'une molécule d'eau en première sphère de coordination, et par ailleurs, que l'atome d'azote participe à la liaison entre le cation et le ligand ; celui-ci est alors tetradenté.

Dans le cas des actinides au degré d'oxydation +VI, le mécanisme d'hydrolyse est similaire pour l'uranium, le neptunium et le plutonium, ce qui explique que ce phénomène est très bien connu. Le pH de début d'hydrolyse pour le plutonium est situé vers 3,5 et correspond à un complexe de stoechiométrie 1:1, pour les solutions diluées à l'état de trace. Pour des valeurs de pH supérieures, les actinides au degré d'oxydation +VI polymérisent, et seuls les premiers motifs (complexes de stoechiométrie 2:2 et 3:5) ont été clairement identifiés.

Les actinides au degré d'oxydation +IV prédominent sous la forme An^{4+} seulement en milieu très acide (de concentration H^+ supérieure à 0,5 M). Les produits résultants de l'hydrolyse sont, dans la très grande majorité des cas, des produits polymérisés. Deux phénomènes amplifient encore cette complexité. D'une part, ces réactions de polymérisation sont complexes et, à l'heure actuelle, impossibles à représenter à l'aide d'un modèle simple, et d'autre part, les chaînes polymériques formées en solution évoluent sous forme colloïdale. Enfin, il faut noter que les produits d'hydrolyse sont, d'une part, inertes chimiquement, et d'autre part, qu'ils conduisent, au cours du temps, à la formation d'un composé solide oxyde hydraté. Ainsi, les seules données quantitatives disponibles pour caractériser l'hydrolyse du plutonium ont été obtenues avec cet élément à l'état de trace. Enfin, il est essentiel de préciser que la solubilité du composé tétra-hydroxyde de Pu(IV) est extrêmement faible. Le produit de solubilité pour un composé fraîchement préparé a été estimé de l'ordre de 10^{-55}.

En milieu acide nitrique, il a été observé que, pour une acidité de 0,1 M en proton, il y a dismutation de Pu(IV) et de Pu(V), en Pu(III) et Pu(VI), ainsi que polymérisation de Pu(IV), suite à son hydrolyse. La vitesse de polymérisation augmente avec la température, le temps, la présence d'autres ions en solution et, surtout, la concentration de plutonium. Ces phénomènes, extrêmement difficiles à gérer ont conduit à imposer la manipulation de solutions dont l'acidité est supérieure à 0,5 M en proton, pour l'ensemble des opérations concernant le plutonium lors du traitement du combustible nucléaire.

Cas général de la complexation en solution aqueuse

On observe en solution aqueuse de nombreux complexes des ions 5f. La stabilité desdits complexes dépend beaucoup du degré d'oxydation de l'ion. En général, l'ordre de stabilité des complexes est peu différent de celui observé dans le cas de l'hydrolyse : $Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^{+}$. L'inversion observée entre Pu^{3+} et PuO_2^{2+} est liée essentiellement à la contrainte stérique engendrée par l'accessibilité limitée au plan équatorial des ions actinyle et, dans certains cas, à l'encombrement stérique du ligand. Les liaisons étant majoritairement de type ionique, les complexes les plus stables sont obtenus avec des ligands de type base dure. Ainsi, pour la série des halogénures, on a l'ordre de stabilité suivant : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. C'est d'ailleurs cette aptitude considérable des ions fluorure à complexer les ions actinide qui permet de stabiliser ces ions au degré d'oxydation +VI sous la forme d'un complexe octaédrique MF_6, sans formation du motif transdioxo MO_2^{2+}. Après les ions fluorure, ce sont les ligands oxygénés qui donnent les complexes les plus stables. La nature des complexes des actinides en sphère interne ou sphère externe, c'est-à-dire selon que le ligand et le métal sont en contact direct ou séparés par une couche de molécule d'eau, est de plus en plus étudiée. Toutefois, aucun modèle prédictif n'est disponible actuellement, pour effectuer un choix raisonné des complexants, ou extractants, les mieux adaptés à nos objectifs de séparation.

Dans le cas particulier des ions de la famille des actinides et des lanthanides, il faut indiquer que la superposition d'un système d'extraction (solide/liquide ou liquide/liquide) à la complexation en phase aqueuse présente beaucoup de potentialité pour la séparation des ions inter-famille ou intra-famille au degré d'oxydation +III. Il faut préciser que le choix de ligands dont l'atome donneur est relativement plus mou que l'oxygène, au sens de Pearson, conduit à une meilleure séparation. Les atomes donneurs des ligands utilisés pour ces opérations de séparation sont le plus fréquemment le chlore et l'azote, voire le soufre. L'efficacité de la séparation dépendra alors de la différence de stabilité des complexes formés en solution aqueuse. Par exemple, les premières séparations An(III) / Ln(III) (séparation inter-famille) ont été réalisées à l'aide de résines échangeuses d'ions et d'un milieu complexant. Pour l'une, la séparation de l'américium et du prométhéum a été réalisée sur une résine échangeuses de cations et les ions chlorure, à forte concentration, comme complexant. Pour la seconde, la séparation An(III) / Ln(III) a été réalisée à l'aide d'une résine échangeuse d'anions et des ions thiocyanate (SCN^-) comme complexant. Dans le cas de la séparation intra-famille, c'est un ligand constitué d'une fonction hydroxy en position *alpha* d'une fonction carboxylique (l'acide *alpha*-hydroxybutyrique α-HIBA) qui a été le plus utilisé, en association avec une résine échangeuse de cation. Il faut noter que la purification des éléments d'actinides lourds effectuée aux États-Unis, à *Oak Ridge National Laboratory*, est basée sur ces principes : échange d'anions en milieu acide chlorhydrique concentré pour la séparation Am / Cm et échange de cations en présence du ligand α-HIBA pour la séparation Bk / Cf / Es / Fm. Avant de présenter trois exemples de complexation des ions d'actinides en phase aqueuse, il faut préciser que les approches développées pour les séparations An(III) / Ln(III) sont issues de ces travaux, c'est-à-dire fondées sur l'utilisation d'atomes donneurs comme l'azote ou le soufre. Ils sont complexants en phase aqueuse ou extractants en phase organique. Les figures 13 et 14 illustrent la spéciation des actinides au degré d'oxydation +III (Am (III) et Pu (III)) par le biais de techniques nucléarisées comme la spectrométrie de masse à ionisation électrospray et la microcalorimétrie.

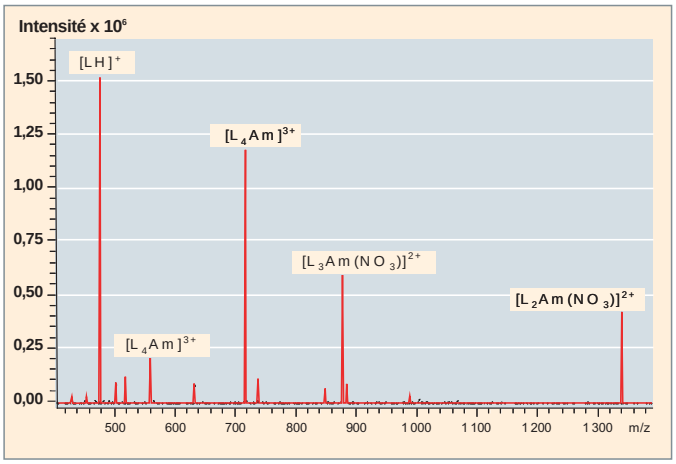


Fig. 13. Spectre de masse à ionisation électrospray (ESI/MS) des complexes de l'américium (III) ([Am] = 4.10^{-4} M) avec un ligand (L) de la famille des malonamide (L = **DMDOHEMA***, [L] = 8.10-4 M).

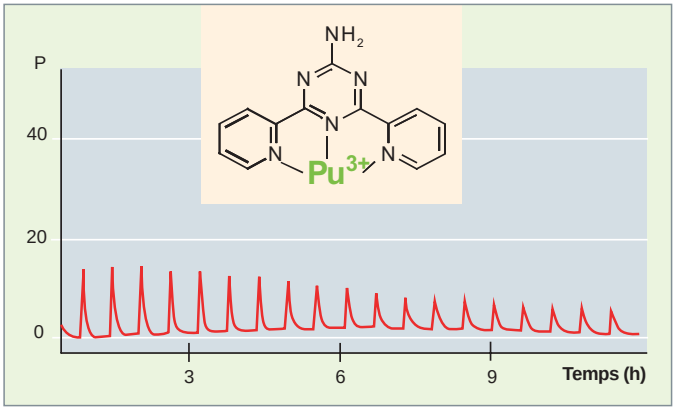


Fig. 14. Thermogramme normalisé obtenu par microcalorimétrie des titrages successifs du plutonium(III) par le ligand 2-amino-4,6-di-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (ADPTZ) dans le mélange 75/25% MeOH/eau (obtenu à Atalante).

Cas des ions nitrate

Tout d'abord, il faut rappeler que le choix de l'acide nitrique comme milieu réactionnel pour l'ensemble des opérations de traitement du combustible est basé sur les propriétés oxydo-réductrice, acido-basique et complexante de l'acide nitrique. En effet, en milieu acide nitrique, le contrôle de la présence ou non de l'acide nitreux (en équilibre avec les oxydes d'azote volatils NOx), à l'aide des agents antinitreux, permet de maîtriser le degré d'oxydation des cations au degré d'oxydation +IV (U, Np et Pu). Par ailleurs, ces propriétés oxydo-réductrice modérées permettent, d'une part, une dissolution rapide et complète des combustibles nucléaires de type oxyde, et d'autre part, de limiter les phénomènes de corrosion des installations industrielles par cet acide minéral. En complément de ces propriétés oxydo-réductrices, l'acide nitrique est un acide moyennement fort, et si une fraction importante de l'acide nitrique est dissociée en solution aqueuse, une fraction reste sous forme moléculaire. Cette propriété est particulièrement intéressante, car elle permet le recyclage de l'acide nitrique et, ainsi, une minimisation des déchets de procédé produits. Enfin, les propriétés complexantes des ions de nitrates sont particulièrement bien adaptées car elles permettent, d'une part, d'obtenir une très grande solubilité des sels, ce qui favorise l'emploi de solutions concentrées autorisant ainsi de minimiser le volume des appareillages de procédé, et, d'autre part, de contrôler l'extraction, et la désextraction, par le phosphate de tri-n-butyle (TBP) des complexes neutres de nitrate d'actinide (fig. 15). En effet, il est aisé de contrôler l'extraction, et surtout la désextraction, des complexes neutres des ions d'actinides par le TBP, en imposant la concentration des ions nitrate en solution aqueuse, à l'équilibre thermodynamique avec la phase organique.

Si cette dernière propriété est probablement la plus importante, il faut bien admettre que dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas encore possible de parfaitement bien modéliser les phénomènes de complexation des ions actinide par les ions nitrate. En particulier, il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de prédire si les ions nitrate se comporteront comme des ligands monodentés ou bidentés et si ces ligands conduiront à des complexes en sphère interne ou externe. En revanche, il est bien connu que les ions nitrate conduisent à des complexes avec les actinides au degré d'oxydation +IV de stoechiométrie comprise entre 1 et 6. Parmi eux, les complexes supérieurs ($Pu(NO_3)_5^-$ et $Pu(NO_3)_6^{2-}$) sont anioniques et à la base de la méthode de purification la plus répandue et la plus efficace du plutonium, sur des échangeurs anioniques. Concernant les complexes nitrato inférieurs, ils présentent une grande importance pratique car ils permettent

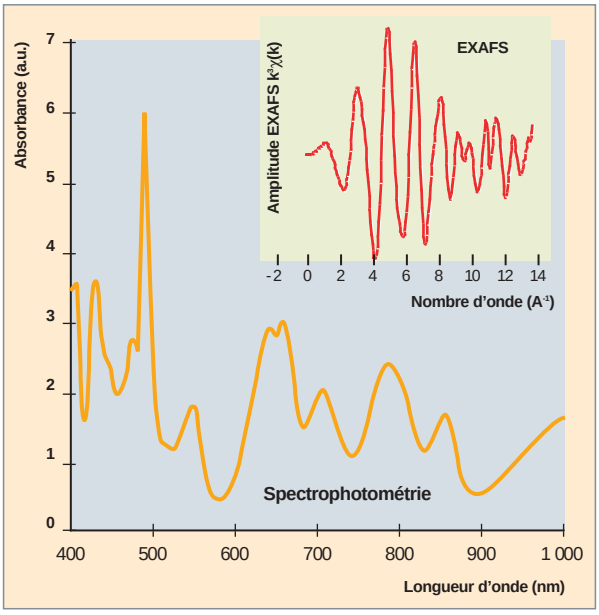


Fig. 15. Spectrophotométrie et spectre EXAFS au seuil L_{III} du complexe tétranitrato du plutonium (IV) au sein du solvate de phosphate de tri-n-butyle dilué dans le dodécane.

de stabiliser le plutonium au degré d'oxydation +IV lors de l'opération de dissolution. Enfin, le complexe tétranitrato de Pu(IV) est d'une importance capitale dans le procédé PUREX, car c'est cette espèce qui est majoritairement extraite en phase organique par le TBP.

Cas des ions peroxo

Si la complexation des ions d'actinides par le peroxyde de dihydrogène n'est pratiquement plus mise en œuvre industriellement, il est intéressant d'en discuter quelques aspects car cet exemple permet d'illustrer toute l'étendue de la réactivité des ions d'actinides. De plus, il ne faut pas oublier que les propriétés radioactives des actinides sont susceptibles de conduire à la formation de peroxyde de dihydrogène en solution. Ce composé possède, comme la grande majorité des réactifs chimiques, des propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices et complexantes. La forme la plus basique de H_2O_2, qui est d'ailleurs la forme complexante, est O_2^{2-}. H_2O_2 est à la fois oxydant, avec un potentiel de l'ordre de 1,77 V/ENH, et réducteur avec un potentiel de l'ordre de 0,68 V/ENH. Ainsi, en milieu acide, la réduction de Pu(IV) par H_2O_2 et l'oxydation de Pu(III) également par H_2O_2 conduisant à l'obtention d'un état stationnaire où les deux degrés d'oxydation sont en équilibre. Concernant la complexation par les ions O_2^{2-}, il est bien connu que l'on peut former trois complexes successifs de Pu(IV) en solution aqueuse avec une stoechiométrie 2:1, 1:1 et 1:2 [$Pu_2(O_2)OH^{5+}$, $Pu_2(O_2)_2^{4+}$ et $Pu(O_2)_2$]. Le complexe de stoechiométrie 1:2 est non chargé, ce qui lui confère une faible solubilité en solution aqueuse. Ce comportement chimique a été mis à profit, dans le passé, pour la préparation du dioxyde de plutonium, après calcination du complexe peroxo de Pu(IV). Toutefois, la réduction parasite de Pu(IV) en Pu(III) conduit à l'obtention d'un mélange constitué des complexes $Pu(O_2)_2$ et $Pu_4(O_2)_7$, qui est un complexe mixte de Pu(IV) et de Pu(III). Dans le cas particulier de U(VI), qui n'est pas réductible par H_2O_2, il est bien connu que la complexation conduit à un complexe neutre [$UO_2(O_2)$] peu soluble qui conduit par calcination à UO_2.

Cas des ions oxalato

Comme dans le cas du peroxyde de dihydrogène, il est intéressant d'observer les propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices et complexantes de l'acide oxalique. L'acide oxalique est un diacide dont la forme la plus basique est **bidenté***. Cette propriété des anions oxalate leur confère la capacité à réaliser des liaisons pontantes entre les différentes entités que l'on observe en particulier dans les composés solides. Dans le cas des ions d'actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV, la complexation par les ions oxalate conduit à la formation de nombreux complexes dont la stoechiométrie s'étend de 1:1 à 1:4. La stoechiométrie 1:4 correspond d'ailleurs à une saturation de la sphère de coordination (CN = 8) du plutonium au degré d'oxydation +IV. Compte tenu des propriétés acido-

Décrire les solutions concentrées avec l'aide de la dynamique moléculaire ?

L'application des concepts de la chimie analytique a permis la maîtrise de nombreuses opérations chimiques en solution. Dans le cas de l'analyse chimique, un changement de milieu permet, dans la majorité des cas, d'exalter le comportement de l'espèce à doser dans le milieu que l'analyste impose. En revanche, un procédé industriel, comme celui du traitement du combustible nucléaire, implique généralement l'emploi de solutions concentrées. Dans ces conditions, la réactivité de l'élément que l'on cherche à maîtriser est considérablement modifiée par rapport à celle qu'il aurait en solution diluée. Cette difficulté, qui est, pour l'instant, contournée à l'aide de fonctions d'interpolation et/ou d'extrapolation, ne permet toutefois pas de prévoir quantitativement le comportement d'une espèce dans un milieu complexe pour lequel des données expérimentales manquent. Par exemple, bien qu'il soit aisé d'observer la formation de différents complexes supérieurs nitrato de Pu(IV), aucun travail n'a permis de confirmer formellement les valeurs des constantes de complexation publiées. En effet, le ligand nitrate ayant un faible pouvoir complexant, il est nécessaire de travailler à des concentrations élevées, qui interdisent la détermination de ces constantes sans prise en compte des phénomènes d'écart à l'idéalité.

Pour rendre compte de l'effet du milieu sur l'activité thermodynamique (a_i) d'une espèce i en solution, on évalue le coefficient d'**activité*** (γ_i) qui est lié à la concentration (C_i) par la relation : $a_i = \gamma_i . C_i$. Après de nombreuses tentatives pour établir des expressions théoriques des coefficients γ_i, les physico-chimistes ont été amenés à considérer des termes empiriques ou des effets de milieu de façon globale, sans chercher à les attribuer à une interaction physique clairement établie. Dans le cas des actinides, pour lesquels l'obtention de données thermodynamiques est délicate, peu de données sont disponibles. Pour pallier cette difficulté, on emploie régulièrement des « simulants » (pour éviter les contraintes liées à une forte radioactivité). Par exemple, Th(IV), U(VI) et les lanthanides(III) sont les espèces retenues pour simuler respectivement l'ensemble des ions d'actinides (IV), (VI) et (III).

Une meilleure maîtrise des effets de milieu, dans le but de quantifier le comportement des ions actinide, paraît donc essentielle, notamment d'un point de vue théorique. Dans cet encadré, il a été choisi de présenter la théorie BIMSA (« BInding Mean Spherical Approximation »), et surtout l'intérêt de son couplage avec la dynamique moléculaire (DM). En effet, la théorie BIMSA, fondée sur la mécanique statistique, permet, à partir d'une représentation microscopique des solutions et d'un jeu de paramètres, de calculer les coefficients osmotiques (et donc les coefficients d'activité) jusqu'à des concentrations élevées. Ces paramètres qui ont une signification physique sont potentiellement accessibles par d'autres méthodes, comme la dynamique moléculaire.

Dans la théorie BIMSA, les ions sont considérés, avec leur couche d'hydratation, comme des sphères dures chargées de diamètre σ^+ (ou σ^-). Le modèle prend en compte la formation de complexes et l'évolution de la permittivité du milieu ε avec la concentration en électrolyte. Enfin, le diamètre du cation hydraté est supposé varier linéairement avec la concentration de sel C_S : $\sigma^+ = \sigma^{+(0)} + \sigma^{(1)} C_S$

À terme, on souhaite utiliser BIMSA de manière prédictive pour le calcul de propriétés thermodynamiques de solutions de sels d'actinides. Mais pour cela il est nécessaire de proposer des valeurs de paramètres microscopiques à partir d'autres méthodes. Les paramètres microscopiques de BIMSA $\sigma^{+(0)}$ et $\sigma^{(1)}$ (respectivement le diamètre du cation hydraté à dilution infinie et le paramètre de changement de taille du cation hydraté avec la concentration) qui découlent de l'environnement structural du proche voisinage du cation sont des variables accessibles, notamment par simulations de dynamique moléculaire (DM). C'est dans ce contexte qu'ont été menées des études de solutions aqueuses du chlorure de dysprosium(III).

Dans un premier temps, BIMSA a permis de reproduire jusqu'à des concentrations élevées les coefficients osmotiques expérimentaux trouvés dans la littérature de sels de dysprosium, dont $DyCl_3$ (fig. 16).

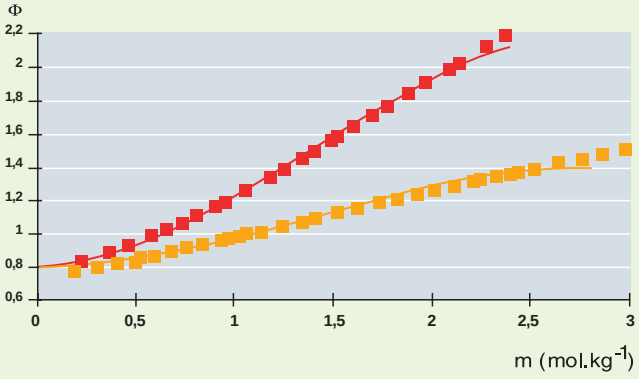


Fig. 16. Coefficients osmotiques expérimentaux [$DyCl_3$ (■), $Dy(NO_3)_3$ (■)] et calculés par la théorie BIMSA après optimisation des paramètres microscopiques (courbes en trait plein).

Le jeu de paramètres conduisant à cette modélisation s'est avéré cohérent avec des observations expérimentales. Les différents paramètres microscopiques optimisés étaient : $\sigma^{+(0)}$ = 0,951 nm et $\sigma^{(1)}$ = -71,6.10^{-3} nm.mol^{-1}.L. La valeur de $\sigma^{+(III)}$ est très proche de la seule valeur proposée dans la littérature obtenue et évaluée à 0,950 nm. Le paramètre $\sigma^{(1)}$ est difficilement comparable à des données expérimentales. Il reflète une évolution de la taille de la sphère d'hydratation avec la concentration, qui peut par contre être calculé à l'aide de la dynamique moléculaire.

Différentes simulations, allant d'un milieu dilué (0,05 mol.kg^{-1}) à un milieu fortement concentré (3,1 mol.kg^{-1}) ont été effectuées.

Dans toutes ces simulations, la première sphère de coordination de Dy^{3+} demeure inchangée, sans ion Cl^-, avec huit molécules d'eau dont les oxygènes sont à 0,237 nm de Dy^{3+}, en accord avec des résultats expérimentaux obtenus également lors de cette étude. Dans le cas d'une concentration de 3,1 mol.kg^{-1}, il reste seulement 18 molécules d'eau pour une entité $DyCl_3$. On aurait donc pu s'attendre, avec cette proportion très élevée d'ions Dy^{3+} et Cl^-, à la présence de paires d'ions $DyCl^{2+}$, ce qui n'est pas vérifié.

La seconde sphère de coordination de Dy^{3+} est constituée de molécules d'eau et d'ions Cl^-. La distance entre Dy^{3+} et ces molécules reste également invariante avec la concentration de la solution, ce qui semble, au premier abord, contradictoire avec la diminution de taille du « cation hydraté » dans le modèle BIMSA.

Les diamètres moyens des cations hydratés ont été estimés à partir des volumes accessibles au solvant des clusters comprenant un Dy^{3+} avec ses deux premières sphères d'hydratation, sans les ions Cl^-. Le diamètre moyen de ces clusters à faible concentration est en raisonnable accord avec le paramètre BIMSA $\sigma^{+(0)}$ compte tenu de la subjectivité des calculs de volumes moléculaires (à partir desquels sont issus les diamètres). De plus, ce diamètre diminue avec l'augmentation de la concentration. La décroissance de ce diamètre moyen est dû à une augmentation du nombre d'ions Cl^- et donc à une diminution du nombre de molécules d'eau dans la seconde sphère de coordination de Dy^{3+}. Cette diminution est alors en accord avec celle obtenue par ajustement des paramètres dans BIMSA (fig. 16).

Ainsi, la dynamique moléculaire fournit des informations structurelles compatibles avec celles utilisées dans le modèle BIMSA. Ces calculs permettent une détermination et une interprétation du paramètre $\sigma^{(1)}$ qui n'est pas immédiate à partir d'autres méthodes. La décroissance du diamètre du cation hydraté σ^+, n'est en effet pas corrélé à une évolution de la distance entre le cation et les molécules d'eau, mais à une diminution du nombre de molécules d'eau dans l'entité « cation hydraté ». La détermination de la valeur de ce paramètre nous apprend également, que cette évolution suit une loi polynomiale.

Il est envisagé, par conséquent, d'utiliser la DM comme l'une des méthodes (en complément des acquisitions expérimentales) permettant de fournir des données microscopiques pour l'amélioration de BIMSA, et cette théorie de façon prédictive. Pour obtenir des informations plus quantitatives, certains aspects nécessitent une investigation plus poussée, notamment en développant les modèles utilisés en dynamique moléculaire et en optimisant la détermination des paramètres BISMA issue de ces simulations.

basiques de l'acide oxalique et des cations d'actinides, la force motrice de la réaction de complexation par les anions oxalato est la compétition entre le proton H^+ et le cation actinide An^{4+} ou An^{3+}. Parmi les différents complexes, ceux de stoechiométrie 1:2 et 2:3 respectivement pour les ions d'actinides au degré d'oxydation +IV et +III, sont neutres et donc peu solubles en phase aqueuse. Ainsi, la solubilité des ions d'actinides est contrôlée à l'aide de l'ajustement de l'acidité nitrique et de la concentration d'acide oxalique en solution.

La calcination sous air des composés oxalato insolubles des éléments neptunium, plutonium et américium conduit à l'obtention des dioxydes AnO_2. Enfin, comme la précipitation de ces sels d'oxalate permet la séparation des actinides d'autres éléments, cette technique est universellement employée, tant dans les laboratoires que dans l'industrie nucléaire, pour les opérations finales conduisant à l'obtention de composés solides purs d'actinides.

Bien que le potentiel d'oxydo-réduction ne soit pas disponible dans la bibliographie, il est connu que la cinétique de réduction de Np(VI) en Np(V) puis Np(IV) et Pu(VI) en Pu(IV) par l'acide oxalique est très lente, à température ambiante, en milieu acide. En revanche, à haute température et par exemple lors de la transformation des composés oxalato en dioxyde, les propriétés réductrices des ions d'oxalates sont bien connues, aussi bien vis-à-vis de Pu(VI) que de Pu(IV).

Philippe Moisy et Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

Conclusion et perspectives

Il apparaît ainsi que la famille des éléments d'actinides possède des propriétés physicochimiques qui lui confère une diversité de formes chimiques particulièrement riche. En marge de ce chapitre, précisons également que la chimie du solide (métaux purs, alliages, composés céramique, etc.) permet également la formation de composés aux propriétés spécifiques. Cette diversité est la conséquence directe des propriétés des orbitales 5f et 6d, proportionnellement plus délocalisées que leurs homologues 4f. Il apparaît ainsi particulièrement opportun de comprendre les propriétés électroniques des orbitales frontières afin de mieux maîtriser les processus qui sous-tendent la chimie de complexation des actinides. C'est dans ce but qu'un effort croissant a porté sur les techniques sondes et leur couplage avec les outils modernes de la chimie théorique. Il n'en demeure pas moins que notre compréhension globale de la nature même de la liaison actinide – ligand reste limitée.

Ainsi, en solution aqueuse, milieu pour lequel l'état de l'art est le plus complet, il faut bien noter que la description du comportement chimique des actinides « légers » n'est pas encore achevée, ce qui se traduit par une modélisation délicate. Pourtant, c'est cette maîtrise de la modélisation de comportement physicochimique de ces éléments qui ouvrira les plus grandes perspectives pour les nouveaux procédés séparatifs. On voit à quel point la chimie en solution (thermodynamique, cinétique et structurale) des éléments actinide est un enjeu de la physico-chimie moderne, car décrire le comportement de ces éléments, dit lourds, est à la base des futurs procédés de traitement des combustibles usés et de recyclage des actinides.

Bibliographie

« The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements », third edition, edited by L.R. Morss, N.M. Edelstein and J. Fuger, with Honorary editor J.J. Katz ; published by Springer, The Netherlands, 2006.

« Chemical thermodynamics », edited by OECD – Nuclear Energy Agency, published by Elsevier B.V., The Netherlands.

Madic (Ch.) « Le plutonium – une brève introduction à ses propriétés nucléaires et physicochimiques » dans Revue générale nucléaire, 1995, n° 1.

Fernandez (B.) « De l'atome au noyau, Une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire », éd. Ellipses, Paris (2006).

Philippe Moisy et Christophe Den Auwer,
Département radiochimie et procédés

Avec la contribution de Claude Berthon, Laurence Berthon, Lucie Bonin, Émilie Bossé, Marie-Christine Charbonnel, Philippe Guilbaud, Dominique Guillaumont, Manuel Miguirditchian, Alexandre Ruas, Christian Sorel et Laurent Venault,
Département radiochimie et procédés

Généralités sur les procédés de traitement

Historique

Même si le premier but du traitement du combustible nucléaire usé est actuellement l'économie de matière première, il n'en a pas toujours été ainsi : à l'origine, les procédés de retraitement (mot généralement utilisé pour l'expression « traitement des combustibles irradiés ») ont été développés pour la production de plutonium à usage militaire.

Un point de vocabulaire plus important qu'il n'y paraît : « traitement, retraitement »

Le terme employé historiquement était « retraitement » (en anglais : « reprocessing »).
La définition officielle tirée du vocabulaire de l'ingéniérie nucléaire est la suivante : « retraitement » : traitement des combustibles usés pour en extraire les matières fissiles et fertiles, de façon à permettre leur réutilisation et pour conditionner les différents déchets sous une forme apte au stockage. Comme on le voit, ce mot recouvrait plusieurs significations : traitement chimique pour la séparation des matières, associé au recyclage des matières valorisables, à des fins civiles ou pour les besoins de la défense ; associé également à la gestion des déchets. Depuis les années 2000, on parle désormais de « traitement », afin de bien distinguer cette opération de l'usage qu'on fait ensuite des matières ainsi traitées : recyclage (optionnel) et **conditionnement*** des déchets. C'est ce nouveau vocable qui sera employé dans la suite de cette monographie.

Le premier procédé utilisé a été le procédé au phosphate de bismuth mis en œuvre dans l'usine de Hanford aux États-Unis dès 1945, soit moins de cinq ans après la découverte du plutonium par G.T. Seaborg. Il consistait à former, au sein de la solution nitrique de dissolution un précipité de phosphate de bismuth entraînant avec lui le plutonium. Le précipité était ensuite séparé par centrifugation. Cette opération discontinue devait être répétée plusieurs fois pour obtenir la pureté requise. Ce procédé n'était pas le plus efficace du point de vue industriel, mais son choix avait été dicté par l'urgence et par une prise de risque technique minimale.

Après la guerre, l'utilisation de l'extraction par solvant comme méthode séparative a marqué un tournant décisif. En effet, cette méthode autorise des opérations continues permettant d'obtenir des facteurs de séparation élevés en peu d'étapes. La plupart des solvants organiques disponibles à cette époque ont été testés et de nouvelles usines utilisant ces procédés furent mises en service (tableau 2).

Le procédé TRIGLY développé au Canada et en Grande-Bretagne utilisait le dichlorotriéthylèneglycol (triglycodichloride, d'où son nom). Il fut utilisé à une échelle semi-industrielle à Chalk River au Canada dès 1949, mais fut abandonné en 1954 à cause de sa complexité.

Le procédé REDOX a utilisé l'hexone ou methylisobutylcétone et mettait en œuvre des réactions d'oxydation-réduction (d'où son nom). Une usine a fonctionné à Hanford aux États-Unis de 1952 à 1960.

Le procédé BUTEX utilisé par les Anglais dans leur première usine de Windscale entre 1952 et 1964 était basé sur l'emploi du dibutylcarbitol nom commercial du ββ'-dibutoxydiéthyléther.

Tableau 2.

Procédés industriels de traitement

Nom du procédé	Produit principal d'extraction	Formule chimique	Usine	Mise en service
Phosphate de bismuth	Phosphate de bismuth (*)	$BiPO_4$	Hanford (États-Unis)	1945
TRIGLY	dichlorotriéthylèneglycol	$Cl(C_2H_4O)_2C_2H_4Cl$	Chalk River (+) (Canada)	1949
REDOX	methylisobutylcétone	$CH_3COC_4H_9$	Hanford (États-Unis)	1952
BUTEX	dibutylcarbitol	$C_4H_9O(C_2H_4O)_2C_4H_9$	Windscale (Grande-Bretagne)	1954
PUREX	TriButylPhosphate	$O=P(OC_4H_7)_3$	Savannah River (États-Unis)	1954
			Hanford (États-Unis)	1956
			UP1 (France)	1958
			Windscale (Grande-Bretagne)	1964

(*) Méthode par précipitation (+) Échelle semi-industrielle

Le procédé PUREX (acronyme de *Plutonium Uranium Refining by EXtraction*), mis au point dès 1945 fut mis en service industriel pour la première fois en 1954 à l'usine de Savannah River aux États-Unis. Il a été adopté à Hanford en 1956, et à Windscale en 1964. En France, c'est le seul qui a été exploité industriellement. Ce procédé qui fait appel au phosphate tributylique (plus connu sous le nom anglais TBP : TriButylPhosphate) dilué dans une coupe pétrolière (kérosène, dodécane…) s'est rapidement imposé et a supplanté tous les autres procédés.

Situation française

Le premier milligramme de plutonium français a été extrait en 1949 dans les laboratoires de l'usine du Bouchet, à partir d'un combustible irradié dans la pile ZOE de Fontenay-aux-Roses. Un premier pilote utilisant déjà le procédé PUREX a été mis en service en 1954 au Fort de Châtillon (Fontenay-aux-Roses). Il a permis de valider les options retenues pour la première usine UP1.

La première usine industrielle française UP1, destinée à l'origine au traitement des combustibles des réacteurs plutonigènes graphite-gaz G1, G2 et G3, a démarré sa production à Marcoule en 1958. D'une capacité de 800 t/an, elle a continué à être exploitée, en particulier pour le traitement des combustibles **UNGG*** des réacteurs électrogènes d'EDF jusqu'en 1997. En 1966, entre en service sur le site de La Hague, la deuxième usine industrielle française baptisée UP2. Destinée à l'origine au traitement des combustibles UNGG, elle a été équipée en 1976 d'un nouvel atelier de « tête », le HAO (Haute Activité Oxyde) permettant de retraiter, à hauteur de 400 t/an, les combustibles issus de réacteurs à eau ordinaire, d'où son nom d'UP2-400. Jusqu'en 1987, date à laquelle le traitement des combustibles métalliques a été repris exclusivement par l'usine UP1 de Marcoule, elle a fonctionné par campagnes alternées avec des combustibles métalliques (UNGG) et oxydes (**UOX*** et **MOX***). De 1988 à 1994, UP2-400 a été exclusivement dédiée au traitement de combustibles oxydes. À partir de 1990 entre en exploitation sur le site de La Hague l'usine UP3 d'une capacité de 800 t/an, affectée pendant les dix premières années au traitement des combustibles (**REP*** ou **REB***) des clients étrangers. En 1994, la capacité de l'usine UP2 a été portée à 800 tMLi/an, par l'adjonction de nouveaux ateliers (usine rebaptisée UP2-800) pour traiter les combustibles des centrales à eau pressurisée EDF. À partir de 2001, les deux usines UP3 et UP2-800, à l'origine totalement indépendantes, ont été partiellement connectées pour ne former qu'un seul complexe industriel. Au terme des décrets de janvier 2003, la capacité nominale individuelle de chacune des deux usines a été portée à 1 000 t/an, la capacité totale des deux usines restant limitée à 1 700 t/an.

À côté de ces installations industrielles de grande capacité, deux ateliers pilotes (ATI et APM) ont vu le jour (tableau 3). L'atelier ATI (Atelier de Traitement des combustibles Irradiés) d'une capacité de 1 kg/j, a traité, à titre expérimental, de 1969 à 1978, les premiers combustibles oxydes de la filière à neutrons rapides (provenant essentiellement du réacteur Rapsodie). L'APM (Atelier Pilote de Marcoule), mis en service en 1962, a connu pendant ses trente-cinq ans d'exploitation (de 1962 à 1997) trois grandes périodes. La première (de 1962 à 1973) est marquée par des opérations très diversifiées, campagne de traitement de combustibles UNGG/EDF, campagnes sur combustibles PuAl et UAl très hautement irradiés, campagne de traitement de combustibles au thorium… La seconde période (1974-1994) est consacrée exclusivement au traitement de combustibles oxydes, soit de la filière des réacteurs à neutrons rapides (principalement du réacteur Phénix), soit de la filière des réacteurs à eau légère (campagne UOX et MOX en support au démarrage des usines UP3 et UP2-800). La dernière période (1994-1997) correspond au traitement de combustibles CEA « sans emploi » (couvertures axiales et radiales du réacteur Rapsodie, combustibles de réacteurs de recherche sous forme de plaques…).

Principe et objectifs du procédé PUREX

Le procédé PUREX, tel qu'il est utilisé aujourd'hui, a pour objectifs de récupérer avec les rendements les plus élevés possibles le plutonium et l'uranium contenus dans les combustibles irradiés et de les purifier de manière à permettre leur réutilisation, de conditionner les différents déchets sous une forme compatible avec un stockage, tout en ayant l'impact le plus faible possible sur l'environnement.

Tableau 3.

Installations de traitement françaises

Usine	Site	Exploitant	Capacité	Démarrage	Combustibles	Arrêt
UP1	Marcoule	AREVA	800 t/an	1958	métalliques	1997
APM	Marcoule	CEA	5 t/an	1962	métalliques, oxydes	1997
UP2	La Hague	AREVA	800 t/an	1966	métalliques	1987
AT1	La Hague	CEA	1 kg/j	1969	oxydes (rapides)	1978
UP2-400	La Hague	AREVA	400 t/an	1976	oxydes	1994
UP3	La Hague	AREVA	800 t/an	1990	oxydes	–
UP2-800	La Hague	AREVA	800 t/an	1994	oxydes	–

Dans les usines françaises actuellement en exploitation, l'uranium de traitement (**URT***) est livré généralement sous la forme d'une solution concentrée (300 à 400 g/l) de nitrate d'uranyle, ce qui permet sa **conversion*** ultérieure en oxydes (UO_2 ou U_3O_8) ou en fluorures (UF_4, UF_6) selon sa destination (entreposage, fabrication de combustible ou réenrichissement isotopique). Le plutonium est livré par les usines à l'état de dioxyde solide (PuO_2) afin de permettre son transport.

Le procédé PUREX consiste en une première étape de mise en solution nitrique de l'uranium, du plutonium (ainsi que des autres actinides et de la majeure partie des produits de fission), suivie d'une séparation et d'une purification de l'uranium et du plutonium par des techniques d'extraction liquide-liquide utilisant comme **extractant*** le TBP dilué dans un solvant organique, le TPH (TétraPropylèneHydrogéné) dans les usines françaises. À ces opérations principales sont associées des opérations permettant de recycler l'acide nitrique et le solvant (TBP et TPH), de traiter les **effluents*** liquides, gazeux et les déchets solides. Les principales étapes du procédé schématisées par la figure 17, comprennent :

- les opérations de tête de procédé qui permettent, à partir de l'assemblage combustible, d'aboutir à une solution nitrique claire contenant la quasi totalité de l'uranium et du plutonium ;
- les opérations de cœur de procédé qui, à l'aide de cycles d'extraction-désextraction permettent d'aboutir à du nitrate d'uranyle et du nitrate de plutonium purifié (dans cette partie sont généralement incluses les opérations de recyclage de l'acide nitrique et du solvant) ;
- les opérations de conversion, généralement limitées à la conversion du nitrate de plutonium en oxyde ;
- des opérations annexes de traitements des différents effluents liquides, gazeux ou solides produits au cours des opérations principales. On trouve notamment dans ces opérations, la **vitrification*** des produits de fission et le compactage des déchets de structure.

Mise en œuvre du procédé PUREX

Dans les actuelles usines de La Hague, UP3 et UP2-800, l'obtention des grandes capacités de traitement a nécessité le développement d'appareils à fonctionnement continu ou séquentiel. Cela a été particulièrement le cas pour :
- la dissolution avec le dissolveur rotatif à roue ;
- les opérations d'extraction par solvant avec l'utilisation des colonnes pulsées pour le premier cycle d'extraction (l'utilisation d'une géométrie annulaire à permis d'éviter les risques

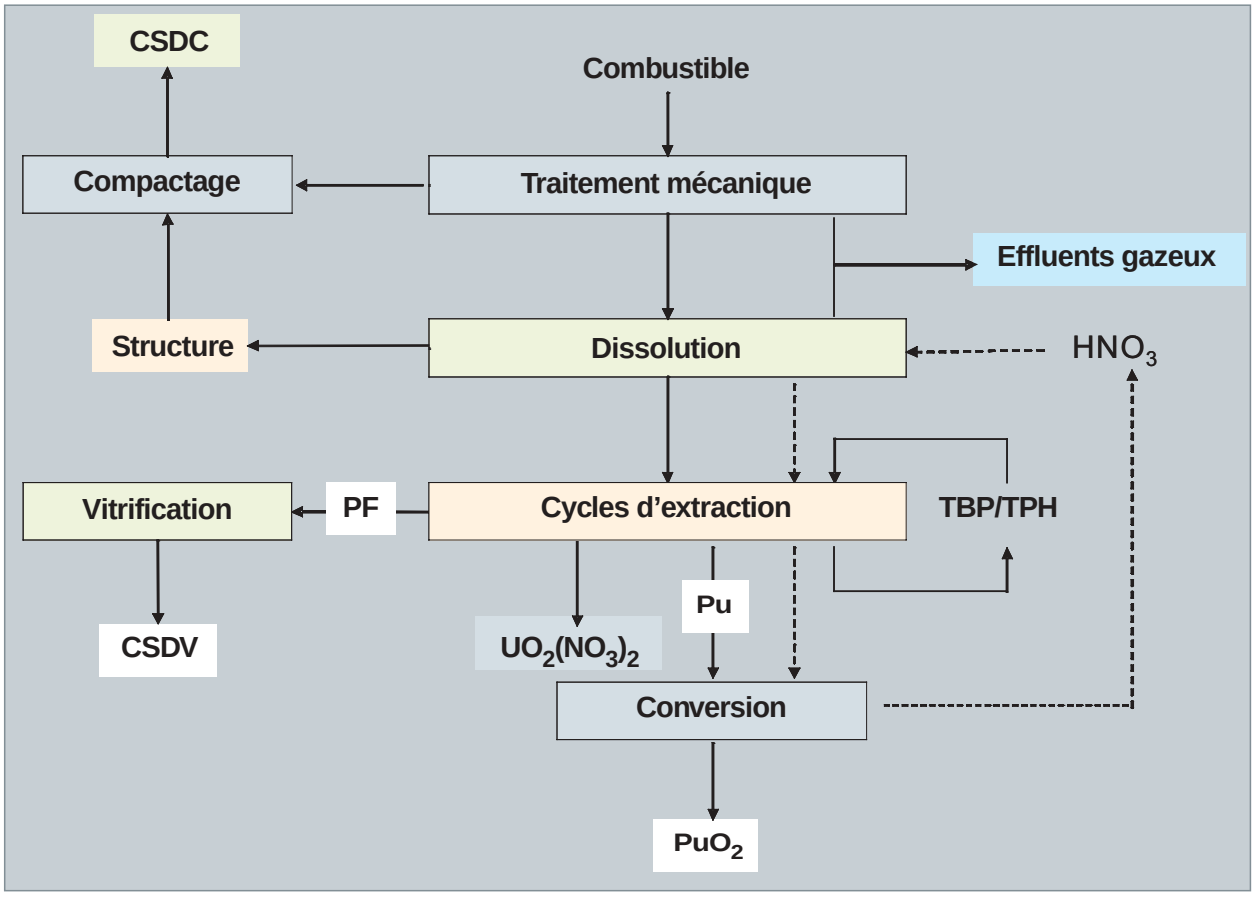


Fig. 17. Principales étapes du procédé PUREX.

de **criticité***) et des extracteurs centrifuges sur un cycle de purification du plutonium (ces appareils de géométrie sous-**critique*** permettent d'éviter le risque de criticité, et limiter par leur très faible temps de séjour la dégradation du solvant).

Dans ces usines, la réduction du nombre de cycles de purification a pu être obtenue en réalisant la séparation de l'uranium et du plutonium (partition) dès le premier cycle d'extraction. Cela permet de plus de découpler au plus tôt les contraintes de sûreté-criticité dues au plutonium de celles imposées par le flux important d'uranium à traiter.

Bilan de fonctionnement du procédé PUREX

À la fin du 1er semestre 2007, les quantités totales de combustibles traités dans les installations françaises s'élevaient à environ :

- 23 500 tonnes de combustibles UNGG, la plus grande partie dans UP1 ;
- 23 300 tonnes de combustibles UOX provenant de réacteurs de puissance à eau ordinaire (environ 4400 t à UP2-400, 9 900 t à UP3 et 9 000 t à UP2-800) ;
- 22,3 tonnes de combustibles MOX provenant de réacteurs de puissance à eau ordinaire (9,6 t à UP2-400, 2,1 t à l'APM et 10,6 t à UP2-800) ;
- 27 tonnes de combustibles MOX issus des réacteurs à neutron rapide (environ 1 t à AT1, 10 t à UP2-400 et 16 t à l'APM).

Le procédé PUREX, permet dans les actuelles usines de La Hague :

- d'obtenir des produits recyclables, uranium et plutonium, avec un degré de pureté très élevé (**facteur de décontamination*** de l'ordre de 10^7 à 10^8) et des rendements de récupération importants (supérieurs à 99,8 %) ;
- de conditionner sous un faible volume la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs dans des matrices vitreuses ;
- de conditionner sous un faible volume, après compactage, les déchets de structure et les déchets technologiques de plus hautes activités associés à la mise en œuvre du procédé.

Perspectives d'évolution

Depuis sa première mise en œuvre, le procédé PUREX n'a cessé d'évoluer tout en conservant ses grandes lignes. Cette évolution est principalement liée :

- à l'évolution des combustibles avec l'accroissement constant des taux de combustion et l'introduction croissante des combustibles MOX ;
- à la volonté de réduire le plus possible le volume de déchets et les rejets dans l'environnement ;
- au souci permanent d'améliorer la sûreté ;
- à l'objectif, comme dans toute industrie, de tirer le meilleur parti possible des installations pour diminuer les coûts de fonctionnement.

Aimé Vaudano,
Département radiochimie et procédés

Quelques caractéristiques des combustibles nucléaires, intéressant leur traitement

Pour plus de détails, on pourra se référer à la monographie DEN « Les combustibles nucléaires ».

Les combustibles neufs

Les combustibles des réacteurs de puissance à eau ordinaire sous pression (REP) ou bouillante (REB), utilisent la matière fissile sous forme d'oxyde, oxyde d'uranium (combustible UOX) ou oxyde mixte d'uranium et plutonium (combustible MOX). Ces oxydes, sous forme de pastilles **frittées*** (hauteur et diamètre de l'ordre du centimètre), sont empilés dans une gaine métallique destinée à confiner les éléments radioactifs, à assurer le maintien mécanique des pastilles, et à évacuer vers le caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires. L'ensemble, appelé « crayon combustible », a une longueur d'environ 4 m pour un diamètre de l'ordre d'un cm (fig. 18). Le matériau de la gaine est un alliage de zirconium, choisi pour sa transparence aux neutrons, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Ces crayons sont regroupés pour former un « **assemblage*** combustible » dans lequel ils sont arrangés en réseau à maille carré dans une structure assurant notamment leur maintien mécanique (fig. 19). Cette structure comprend un pied, une tête (appelés « embout inférieur » et « embout supérieur ») et des tubes guides (destinés à recevoir les crayons absorbants des grappes de contrôle) sur lesquels sont fixées les grilles de maintien des crayons combustibles. L'arrangement en maille permet la circulation de l'eau entre les crayons et l'évacuation de la chaleur produite par les réactions nucléaires. Dans un réacteur REP, la structure est ouverte (fig. 18), et l'eau peut circuler transversalement aux assemblages. À l'opposé dans un réacteur REB, la structure de l'assemblage est fermée, chaque faisceau est enfermé dans un boîtier interdisant les échanges transversaux (fig. 20).

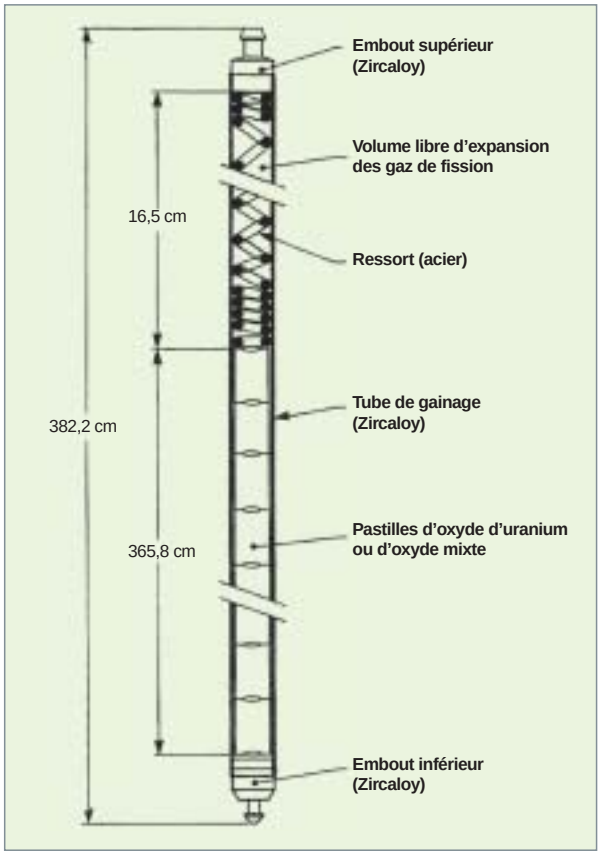


Fig. 18. Schéma d'un crayon combustible
(avec les dimensions d'un crayon REP-EDF 900 MW).

Les combustibles des réacteurs de type **RNR*** (Réacteur à Neutrons Rapides) à sodium se présentent comme les précédents sous forme de faisceau d'aiguilles (crayons combustibles), mais de section hexagonale. Chaque aiguille fissile en acier inoxydable contient généralement un empilement de pastilles combustibles d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (zone **fissile***), en sandwich entre deux empilements de pastilles de dioxyde d'uranium (zones **fertiles***). Le faisceau d'aiguilles est maintenu emprisonné dans un boîtier en acier appelé tube hexagonal (fig. 21). L'écart entre aiguilles, nécessaire au passage du fluide caloporteur (sodium), est assuré soit par des grilles, soit par des fils espaceurs (fil hélicoïdal enroulé autour de chaque aiguille). À coté de ces assemblages fissiles, il peut exister, à la périphérie du cœur (couverture radiale), des assemblages fertiles de même conception que les assemblages fissiles, mais constitués uniquement d'oxyde d'uranium.

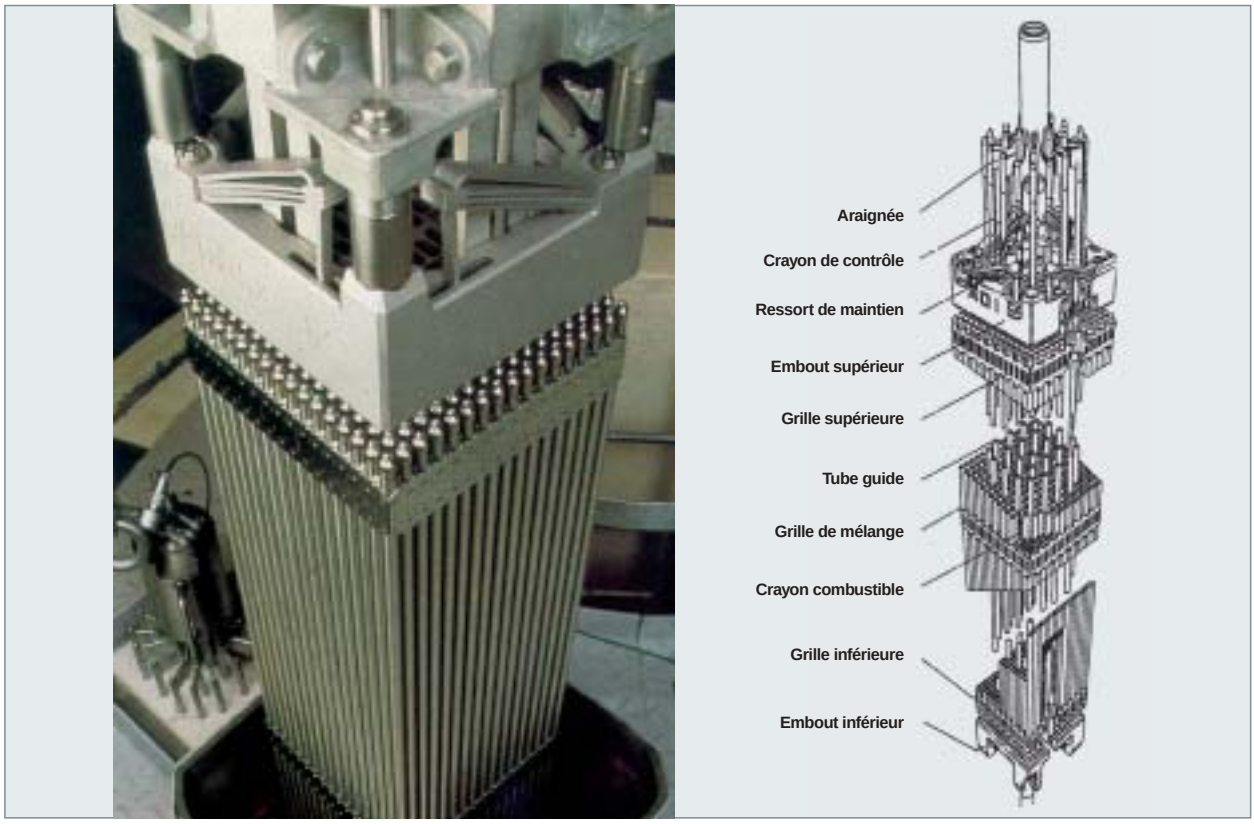


Fig. 19. Schéma (et photo) d'un assemblage combustible REP 17x17 et d'une grappe de contrôle.

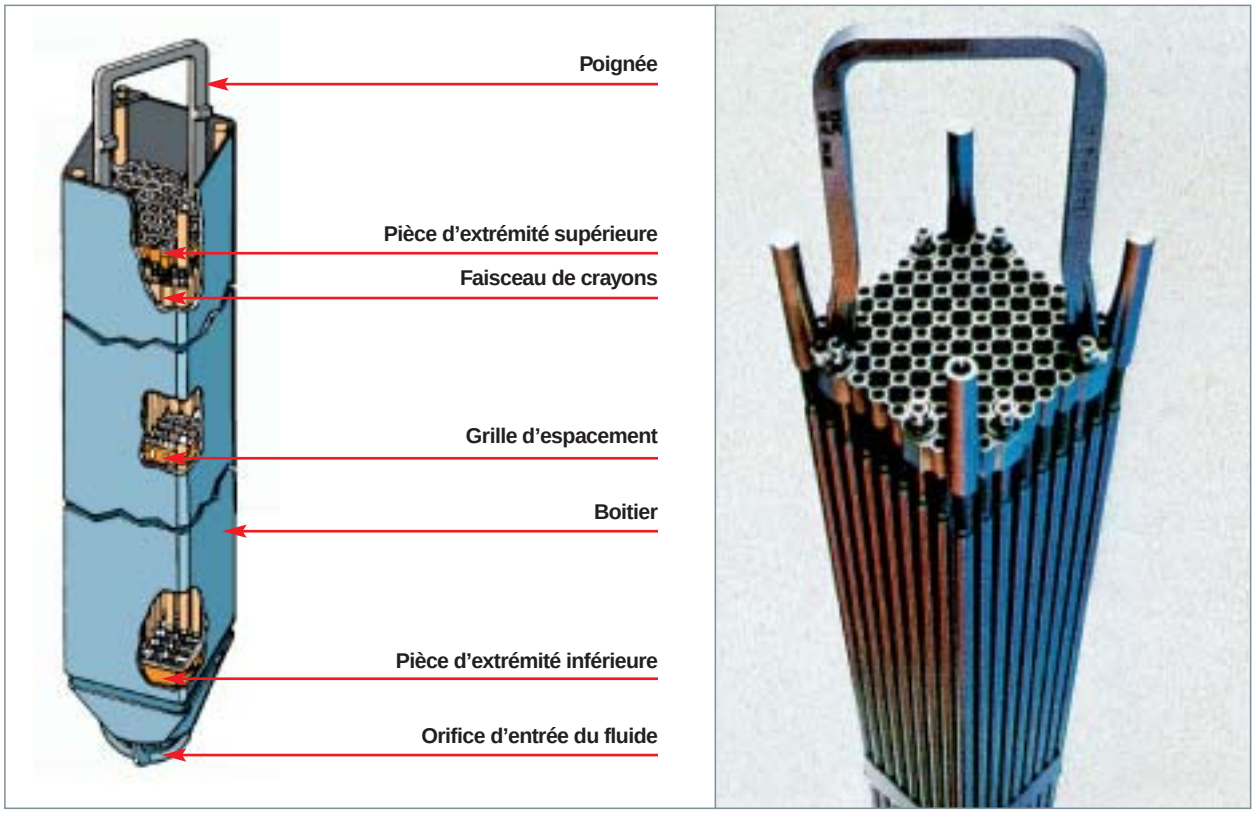


Fig. 20. Schéma (et photo) d'un assemblage REB.

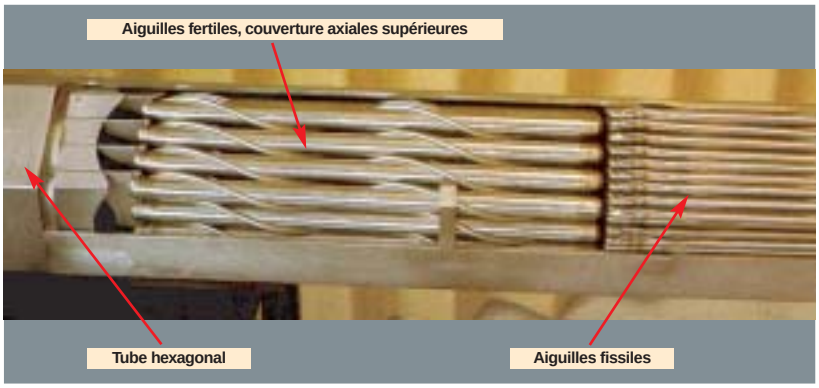


Fig. 21. Aiguilles et assemblage réacteur RNR PHÉNIX.

- de séries de **captures neutroniques*** et de désintégrations de noyaux lourds, qui vont contribuer à l'apparition d'actinides autres que ceux initialement présents (uranium et plutonium dans le cas des combustibles MOX) : neptunium, américium, curium, appelés **actinides mineurs*** et à la modification du vecteur isotopiques de l'uranium et du plutonium par consommation des isotopes fissiles (U 235, Pu 239…) et créations de nouveaux isotopes (U 236, Pu 240, Pu 241…) ;

Les combustibles irradiés

Durant son séjour en réacteur, le crayon combustible est l'objet de phénomènes d'origines neutronique, thermique, et mécanique qui vont modifier de façon plus ou moins importante l'état physicochimique du combustible et de sa gaine.

L'évolution de la composition chimique des combustibles (tableau 4), résulte :

- de la fission des isotopes de l'uranium et du plutonium, suivant les composantes thermique et rapide du flux neutronique, qui va donner naissance à près de quarante éléments de la classification périodique, du germanium aux lanthanides (fig. 22), auxquels il faut ajouter le tritium formé au cours de fissions ternaires. À la sortie du réacteur c'est plus de 400 nucléides (radioactifs ou non) qui sont présents, parmi lesquels plus de 100 subsistent après quelques années de refroidissement ;
- de captures neutroniques par les matériaux de gainage et de structure, et par les éléments non radioactifs du combustible (oxygène et impuretés) qui vont donner naissance aux **produits d'activation***.

Actuellement, pour les réacteurs de puissance de la filière eau-légère, la tendance est d'augmenter la combustion massique des combustibles, ce qui est rendu possible pour les combustibles UOX par l'**enrichissement*** de l'uranium (jusqu'à 4,95 % en U 235), et pour les combustibles MOX par l'augmentation de la teneur en plutonium (généralement jusqu'à environ 10 %). De ce fait, à production électrique constante, les quantités de combustibles usés sont corrélativement diminuées, avec, en contrepartie, une augmentation des quantités de produits de fission, d'actinides mineurs, et à temps de refroidissement égal, de l'activité et de la puissance spécifique.

Tableau 4.

Les différentes familles des constituants chimiques d'un combustible UOX ou MOX irradié

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*Ln*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	*An*	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun								

Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Noyaux lourds (capture neutronique)
Produits de fission
Produits d'activation
Produits de fission et d'activation

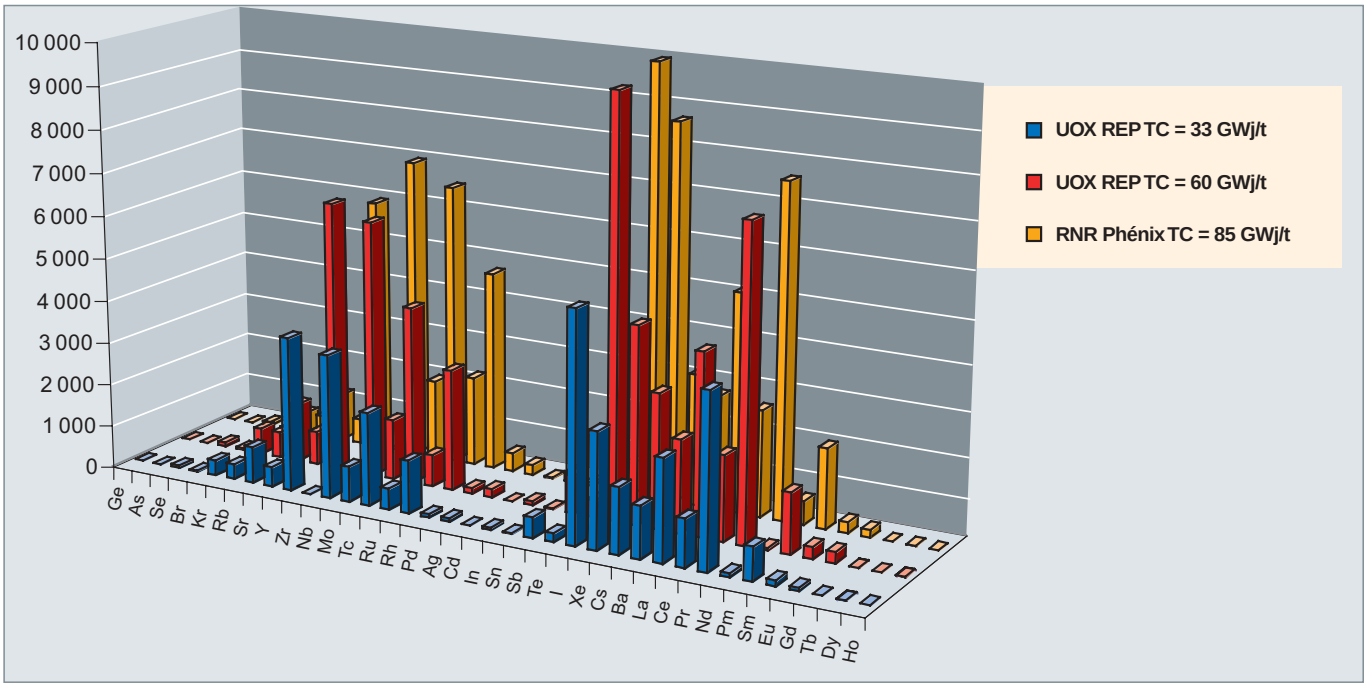


Fig. 22. Évolution de la masse (g) de produits de **fission*** formés pour différents types de combustibles.

Pour les combustibles des réacteurs à eau légère, on peut noter comme transformations physicochimiques les plus importantes :

- la fracturation radiale et axiale des pastilles liées au comportement mécanique des oxydes (qui sont des céramiques), soumis au gradient thermique entre le centre et la périphérie des pastilles. La figure 23 montre un exemple de fissuration radiale d'une pastille en début de vie ;

- parmi les produits de fission, la présence de produits gazeux comme les gaz rares (Kr et Xe) dont une partie est relâchée dans les espaces vides du crayon (fig. 24) ;

- pour les **taux de combustion*** supérieurs à 45 GWj/t, la disparition de la structure granulaire initiale et la création, en périphérie de la pastille, d'une zone restructurée avec des grains de petite taille et une grande porosité fermée ;

- pour les combustibles UOX, une concentration de plutonium en périphérie des pastilles plus importante (fig. 25), avec un accroissement local important du taux de combustion ;

- l'endommagement de la gaine en zirconium lié à l'irradiation et sa double corrosion, externe sous l'influence de l'eau du circuit primaire du réacteur et interne sous l'influence du combustible (au cours de l'irradiation, un ensemble de phénomènes contribuent à la fermeture progressive du jeu entre pastilles et gaine et l'établissement d'une zone de contact entre eux).

Pour les combustibles de la filière RNR, la puissance spécifique très élevée en fonctionnement nominal (2 kW/cm^3 pour Phénix, 1,3 kW/cm^3 pour SuperPhénix, à comparer à des valeurs de l'ordre de 0,2 kW/cm^3 pour un REP) conduit, en plus du fractionnement des pastilles, à des transformations beaucoup plus accentuées :

- il se produit une restructuration du combustible dans sa partie centrale, qui est provoquée par une migration vers le

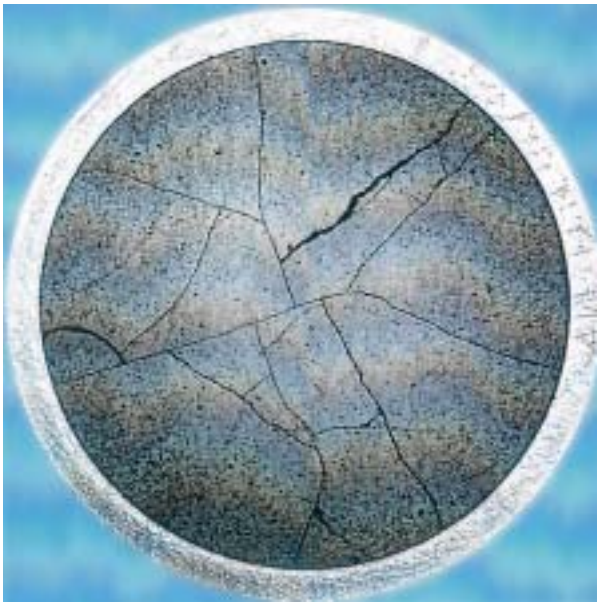


Fig. 23. Fissures dans une pastille de combustible REP-UOX en début de vie.

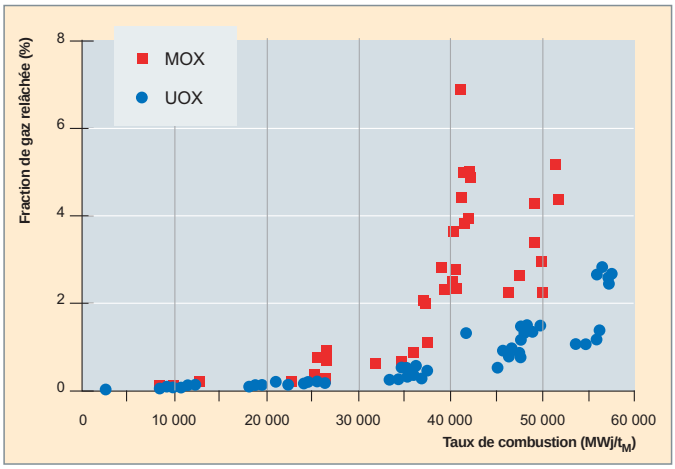


Fig. 24. Évolution en fonction du taux de combustion de la fraction de gaz de fission relâchée pour des combustibles REP UOX et MOX.

centre de la porosité de fabrication et par la guérison des fissures, avec la formation de grains colonnaires et (pour un combustible de type PHÉNIX) d'une cavité centrale (fig. 26). Cette restructuration s'accompagne d'une redistribution notable de la concentration de plutonium se traduisant par une augmentation significative en zone centrale (fig. 27) ;

- pour les produits de fission gazeux (Kr et Xe), la majorité est relâchée dans le volume libre de l'aiguille. Le taux de relâchement peut atteindre 90 % de la production (fig. 28) ;

- aux forts taux de combustion (> 8 % FIMA) une partie des produits de fission volatils (Cs, I, Te) ou métalliques (Mo) migrent et finissent par constituer un joint oxyde-gaine entre la périphérie de la pastille et la gaine en acier inoxydable, avec apparition d'une corrosion interne de la gaine.

Aimé Vaudano,
Département radiochimie et procédés

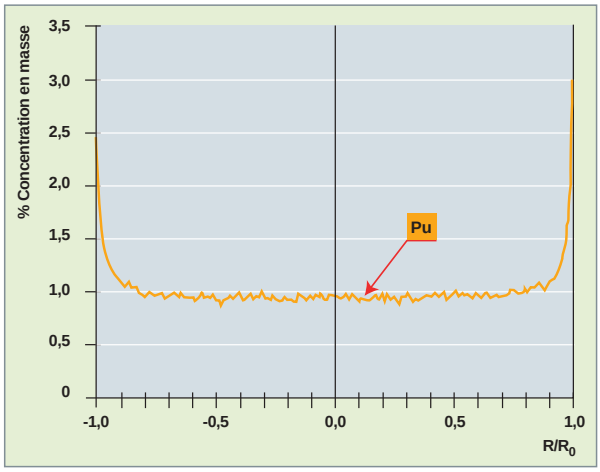


Fig. 25. Distribution radiale de la teneur en plutonium dans une pastille REP-UOX irradiée quatre cycles.

Fig. 26. Coupe transversale d'une aiguille PHÉNIX.

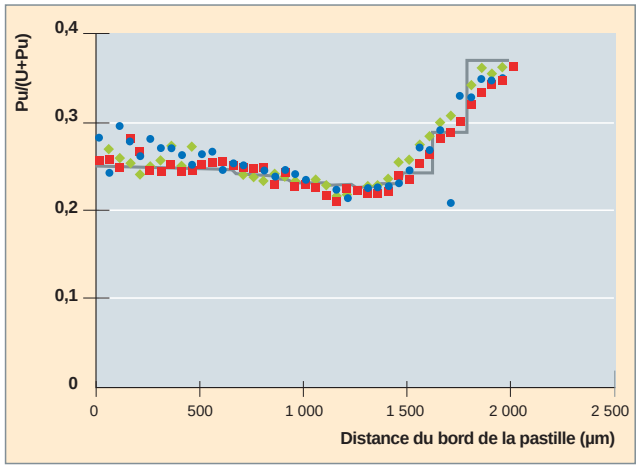


Fig. 27. Distribution radiale de la teneur en plutonium dans une pastille RNR Phénix irradiée à un taux de 15,8 % **FIMA***.

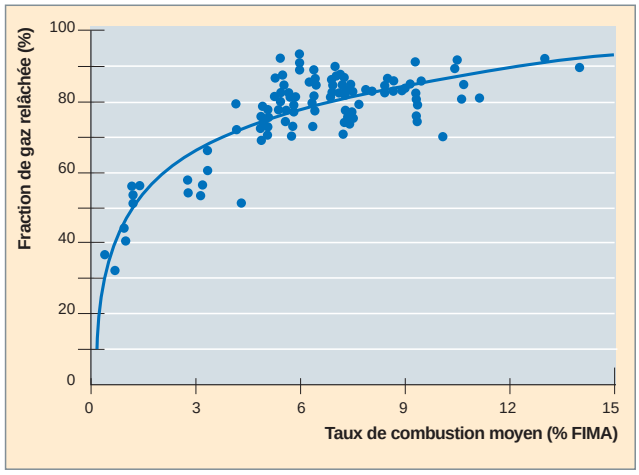


Fig. 28. Évolution en fonction du taux de combustion de la fraction de gaz de fission relâchée pour un combustible RNR PHÉNIX.

Objectifs techniques et contraintes spécifiques du procédé de traitement PUREX

Spécifications des produits finis

Les produits finis que sont l'uranium et le plutonium doivent répondre à des spécifications définies, pour la France, par les normes UNIREP *(UNIted REProcessors)*.

L'uranium produit sous forme de nitrate d'uranyle, doit répondre en particulier aux spécifications radiochimiques suivantes :

- somme des activités des produits de fission (Zr 95, Nb 95, Ru 103, Ru 106, Cs 137, Ce 144) inférieure à 0,18 10^5 Bq/gU ;
- somme des activités *alpha* (Am, Cm, Np, Pu) inférieure à 250 Bq/gU.

Le réenrichissement de l'uranium impose de plus des limitations en impuretés chimiques draconiennes (moins de 3 000 ppm de composés non volatils à 850 °C…)

Le plutonium, doit répondre en particulier aux spécifications radiochimiques suivantes :

- somme des activités des produits de fission (Zr 95, Nb 95, Ru 103, Ru 106, Cs 137, Ce 144) inférieure à 0,37 10^5 Bq/gPu ;
- teneur en autres émetteurs *alpha* (hors Am) inférieure à 5 000 ppm.

Produites sous forme de dioxyde, les poudres de plutonium doivent respecter de plus des spécifications sur leurs caractéristiques physiques (homogénéité, taille des particules, surface spécifique) et en impuretés chimiques (limitées à 6 000 ppm dans l'oxyde).

L'obtention de produits finis aux spécifications, nécessite la réalisation de **facteurs de décontamination*** (ou de purification) très élevés. Les facteurs de décontamination globaux (ceux-ci dépendent en fait du combustible et des isotopes considérés) sont de l'ordre de 10^7 pour l'uranium et de 10^8 pour le plutonium, c'est-à-dire des facteurs de purification parmi les plus élevés de ceux rencontrés dans l'industrie chimique.

Limitation des rejets dans l'environnement

Comme toute installation nucléaire, les sites de traitement sont soumis à des autorisations de rejets liquides et gazeux dans l'environnement. On observe une évolution à la baisse (tableaux 5a et 5b) des autorisations de rejet du site de La Hague avec, depuis l'arrêté de 2003, des clauses de rendez-vous pour la réduction de l'impact des substances chimiques et radiochimiques répondant aux objectifs définis dans le cadre de la convention OSPAR.

Tableau 5a.

Limites de rejets liquides autorisés sur le site de La Hague

Rejets liquides (TBq/an)	Arrêté de 1984	Arrêté de 2003	Arrêté de 2007
Tritium	37 000	18 500	18 500
Iodes	/	2,6	2,6
Carbone 14	/	42	42
Strontium 90	220	12	11
Césium 137		8	8
Ruthénium 106	/	15	15
Cobalt 60	/	1,5	1,4
Césium 134	/	2	0,5
Autres émetteurs β et γ	1 700	60	60
Emetteurs α	1,7	0,17	0,14

Tableau 5b.

Limites de rejets gazeux autorisés sur le site de La Hague			
Rejets gazeux (TBq/an)	**Arrêté de 1984**	**Arrêté de 2003**	**Arrêté de 2007**
Tritium	2200	150	150
Iodes	0,11 (halogènes)	0,02	0,018
Gaz rares dont krypton 85	480 000	470 000	470 000
Carbone 14		28	28
Autres émetteurs β et γ	0,074	0,001	0,001
Émetteurs α	(aérosols émetteurs β et γ)	0,000 01	0,000 01

Conditionnement des déchets

Tous les déchets produits au cours des opérations de traitement (déchets de procédé), ainsi que ceux résultant des opérations de maintenance, de réparation ou de démantèlement (déchets technologiques), doivent être conditionnés sous la forme la plus stable et la plus sûre possible en vue de leur entreposage et leur stockage définitif. C'est d'ailleurs la contrainte sur la quantité de radioéléments à vie longue dans les déchets, plus que les contraintes économiques et contractuelles, qui conduit aux taux de récupération du plutonium et de l'uranium élevés demandés au procédé PUREX.

Contraintes spécifiques

Pour la conception et l'exploitation des installations de traitement, des contraintes spécifiques doivent être prises en compte :

- pour éviter tout risque d'irradiation du personnel (protections biologiques), de contamination (étanchéité des installations) et de criticité (limitation par la géométrie ou la masse), liées à la mise en œuvre de matériaux très radioactifs dont certains sont de plus fissiles ;
- pour prévenir tout risque de détournement de matières fissiles (protection physique, comptabilité rigoureuse et permanente) ;
- pour prévenir tout risque lié aux phénomènes de **radiolyse*** des éléments manipulés (formation d'hydrogène…) sous l'action des rayonnements *alpha*, *bêta*, *gamma* et neutron.

Aimé Vaudano,
Département radiochimie et procédés

Les opérations de tête du procédé PUREX

La tête de procédé (*head-end* en anglais) couvre l'ensemble des opérations qui, du combustible irradié, permettent d'aboutir à une solution claire contenant le plus quantitativement possible l'uranium et le plutonium avec les caractéristiques permettant la séparation et la purification de ces éléments par extraction au moyen d'un solvant. Elle regroupe notamment le cisaillage des gaines des combustibles, la dissolution des matières nucléaires, le traitement des effluents gazeux de dissolution, le rinçage des déchets de gainage et de structure, la clarification des solutions de dissolution, la détermination des matières nucléaires à l'entrée de l'usine et l'ajustage des solutions.

Le cisaillage des gaines de combustibles

Les combustibles comportent une gaine étanche jouant le rôle de barrière de confinement pour la matière nucléaire qu'elle renferme, insoluble en milieu nitrique. La première étape du procédé consiste à rompre ou à éliminer cette barrière pour permettre un contact entre le combustible et la solution nitrique d'attaque. Cette opération est réalisée presque exclusivement par des procédés mécaniques à l'aide de cisailles d'où le nom de « cisaillage ».

La dissolution chimique de la gaine (dégainage chimique) est une autre voie qui, pour ces combustibles gainés en alliage de zirconium ou en acier, n'a jamais été mis en en œuvre industriellement du fait des problèmes de corrosion soulevés par les réactifs utilisés et de la difficulté de traitement des effluents liquides générés.

Combustible eau légère

Dans les actuelles usines de La Hague (comme, d'ailleurs, dans toutes les usines de forte capacité traitant des combustibles des réacteurs à eau légère), le principe adopté est de cisailler en bloc l'assemblage combustible entier en tronçons de quelques centimètres (environ 3 cm) de longueur dirigés ensuite vers un dissolveur. Le cisaillage est assuré par une lame actionnée hydrauliquement, perpendiculairement au faisceau de crayon, celui-ci étant maintenu fortement appuyé sur une contre-lame à l'aide de serre-flans (schéma de principe donné dans la figure 29). La première et la dernière coupe séparent respectivement l'embout de pied et de tête qui sont

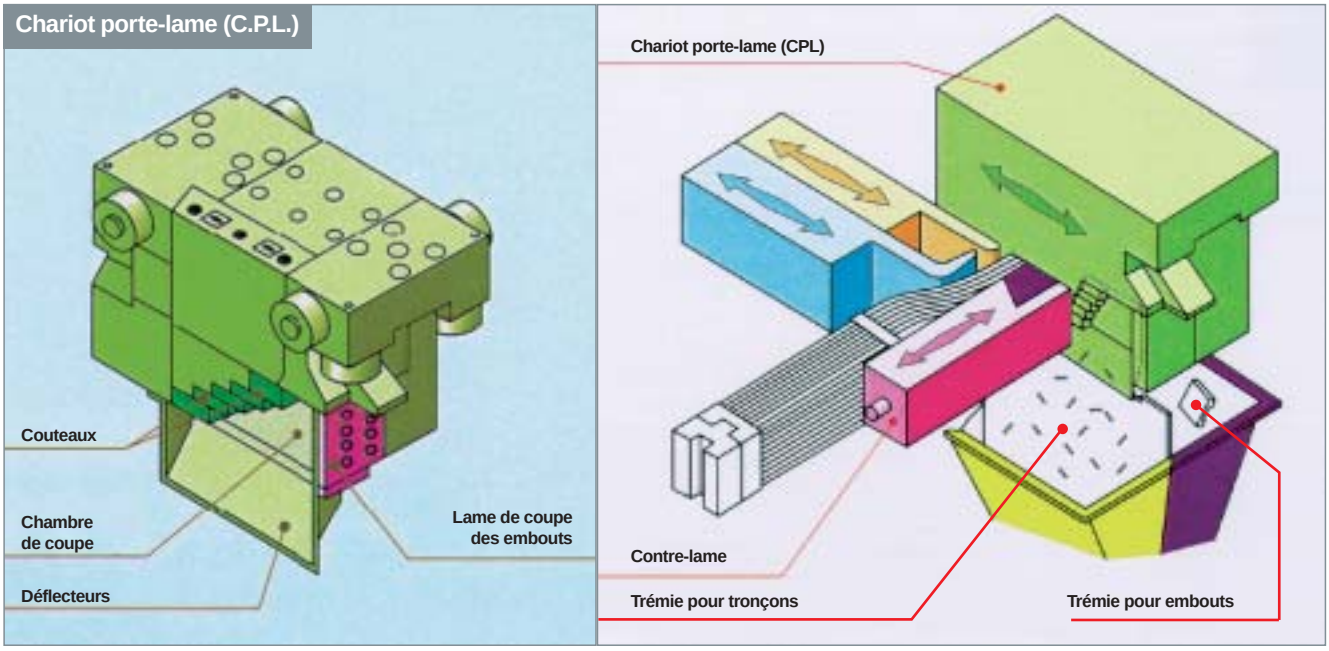


Fig. 29. Principe de fonctionnement d'une cisaille industrielle de type La Hague.

Fig. 30. Photographie des éléments métalliques récupérés à l'usine UP3 de La Hague après cisaillage et dissolution d'un combustible REP-UOX.

orientés vers une ligne de traitement spécifique de ces pièces d'extrémités.

Dans des installations pilotes de plus faible capacité (telle que l'APM), les crayons sont coupés en tronçons, un par un généralement, par une cisaille rotative (ou en grappe par une cisaille à guillotine), après démantèlement de l'assemblage.

Pour ces combustibles gainés en alliage de zirconium, le corps de la cisaille (et les liaisons avec la ligne de dissolution et de traitement des embouts) sont balayés par de l'azote pour prévenir tout risque lié à la **pyrophoricité*** des fines particules de zirconium formées pendant le cisaillage et pour entraîner vers le dissolveur les poudres de combustible. Industriellement, compte tenu des cisailles utilisées et de l'évolution des propriétés mécaniques du matériau de gainage pendant l'irradiation, cette opération s'apparente, en effet, davantage à un broyage-cisaillage qu'à une découpe et produit des quantités importantes de débris métalliques (la figure 30 présente une photo des éléments métalliques prélevés à La Hague après dissolution) et de poudres de combustibles.

Combustible rapide

Pour les combustibles des réacteurs à neutrons rapides, la présence d'un tube hexagonal (TH) très épais rend difficilement réalisable le cisaillage entier tel que pratiqué pour les combustibles des réacteurs à eau. Les aiguilles sont donc cisaillées une par une ou en grappe (pour le traitement de combustible PHÉNIX dans l'usine UP2-400, les aiguilles ont été directement cisaillées dans leur étui de transport à l'aide de la cisaille utilisée pour les assemblages des réacteurs à eau) après ouverture du TH et démantèlement de l'assemblage.

La dissolution du combustible

Étape clef du procédé, la dissolution a pour objectif de faire passer en solution nitrique le plus complètement possible l'uranium et le plutonium contenus dans les combustibles irradiés. La dissolution s'opère en milieu liquide, à chaud, avec comme réactif l'acide nitrique.

Le dioxyde d'uranium qui constitue la matrice du combustible irradié se dissout rapidement dans l'acide nitrique chaud en donnant naissance à du nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ et à un dégagement d'oxydes d'azote gazeux dont la quantité et la composition dépendent de la concentration d'acide nitrique et d'ions de nitrates selon la réaction ci-dessous.

$$UO_2 + 4/3(2+x)HNO_3 \Rightarrow$$
$$UO_2(NO_3)_2 + 4/3(1-x)NO + 2xNO_2 + 2/3(2+x)H_2O$$
$$(0 < x < 1)$$

Pour les faibles acidités (inférieures à 3 M) la réaction conduit à produire préférentiellement du NO. Aux plus fortes acidités (supérieures à 8 M) le NO_2 est préférentiellement formé.

Le dioxyde de plutonium est, par contre, pratiquement insoluble dans l'acide nitrique, même concentré. Seules les solutions solides d'oxydes mixtes de plutonium et d'uranium peuvent se dissoudre dans l'acide nitrique. Aux faibles teneurs en oxyde de plutonium, les solutions solides idéales d'oxydes d'uranium et de plutonium se dissolvent dans l'acide nitrique, avec cependant une cinétique plus lente que l'oxyde d'uranium. Dans les conditions de dissolution généralement mises en œuvre pour la dissolution des combustibles irradiés, dès que la teneur massique en plutonium (Pu/U+Pu) atteint 35 % environ, la fraction de plutonium insoluble augmente brutale-

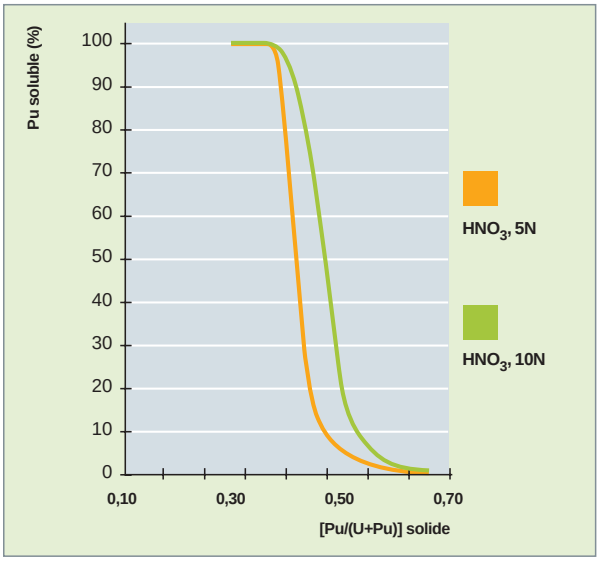


Fig. 31. Solubilité de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium, en fonction de la teneur en plutonium, dans l'acide nitrique (5M et 10M) à l'ébulition pendant six heures.

ment pour atteindre 100 % lorsque la teneur en plutonium de l'oxyde mixte est de l'ordre de 60 à 70 %, comme l'illustre la figure 31. La dissolution des combustibles MOX (RNR ou REP) ne devrait pas poser de problème dans la mesure ou les teneurs en plutonium de l'oxyde restent inférieures à 30 % (généralement inférieure à 10 % pour les combustibles REP et inférieure à 30 % pour les combustibles RNR). Cependant certains modes de fabrication des oxydes mixtes peuvent produire une certaine hétérogénéité se traduisant par la présence d'ilôts de teneur supérieure à la moyenne. Bien que le frittage et le séjour en réacteur permettent d'effacer une partie des hétérogénéités, la mise en solution quantitative du plutonium des oxydes mixtes U-Pu est la raison principale qui conduit à « durcir », par rapport à la dissolution de l'oxyde d'uranium, les conditions de dissolution.

Les conditions de dissolution sont choisies en fonction de la nature du combustible (UOX ou MOX), de son origine (REP ou RNR), de ses conditions d'irradiation (taux de combustion) et du type de dissolution (discontinu ou continu), pour permettre la dissolution la plus complète et la plus rapide possible des matériaux combustibles, tout en évitant la solubilisation des éléments de structure (comme le fer et le chrome, dans le cas des combustibles RNR gainés en acier).

Industriellement, la dissolution des combustibles UOX s'effectue à chaud (température supérieure à 90 °C) à une acidité de 3 à 4 N, avec un temps de dissolution supérieur à 2 heures, en visant une concentration finale d'uranium de 200 à 250 g/l. Dans ces conditions les taux de récupération de l'uranium et du plutonium restent élevés (supérieurs à 99,9 %) et les quantités de fines de dissolution limitées. Pour des combustibles MOX de la filière eau-légère, la dissolution s'effectue à chaud (température supérieure à 90 °C) à une acidité (4 à 5 N) et un temps de dissolution (4 à 6 heures) plus élevés que pour les combustibles UOX, en visant des concentration en uranium de l'ordre de 200 g/l. Dans ces conditions, les pertes de plutonium dans les fines de dissolution restent généralement inférieures à 0,1 %. Pour les combustibles MOX de la filière RNR (irradié jusqu'à 100 GWj/tMLi) les pertes de plutonium sont généralement plus élevées, de l'ordre de 0,1 %, malgré des conditions de dissolution plus « dures » (dissolution à l'ébullition, acidité supérieure à 5 N, durée supérieure à six heures, concentration d'uranium de 150 à 200 g/l) et restent très dépendantes de la teneur initiale en plutonium du combustible, du mode de fabrication de l'oxyde et des conditions d'irradiation.

L'oxyde de plutonium peut toutefois être dissous en utilisant soit de l'acide fluorhydrique en faible concentration dans l'acide nitrique, soit des ions très oxydants comme Ce(IV), Co(III) ou Ag(II) [le procédé à l'argent II est utilisé à La Hague pour le recyclage des lots de PuO_2 hors normes]. L'application de tels procédés pour des combustibles irradiés pose de nombreux problèmes, de corrosion, de recyclage de réactifs, et, pour les procédés « oxydants », de consommation des ions oxydants par des produits de fission comme le ruthénium (qui donne naissance au composé volatil RuO_4) qui, pour l'instant, n'ont pas permis leur industrialisation.

Fines de dissolution

Le terme « fines de dissolution » regroupe l'ensemble des solides de faible granulométrie restant après dissolution du combustible irradié. Ces produits entraînés avec la solution de dissolution sont d'origines diverses :

- Inclusions métalliques présentes dans le combustible irradié (essentiellement des éléments de la famille des platinoïdes tels que Ru, Rh… associés ou non à du combustible, à d'autres produits de fission ou sous forme de solution solide), qui sont insolubles en milieu nitrique ;
- des fragments de gaine ou de pièce de structure très finement divisés (dépendant de la qualité du cisaillage) ;
- d'oxyde mixte insoluble (principalement au cours du traitement d'oxydes mixtes UO_2-PuO_2) ;
- d'impuretés présentes dans le combustible ;
- de produits de fission instables ou peu solubles en milieu nitrique tel que Mo et Zr, qui peuvent précipiter en incluant d'autres éléments comme le plutonium.

La masse des fines de dissolution évolue avec l'origine du combustible et son taux d'irradiation :

- pour un combustible à base d'oxyde d'uranium d'un réacteur à eau légère irradié à 33 GWj/t, elles représentent moins de 3 kg/tMLi. Pour les combustibles MOX/REP, la masse est estimée pour un taux de combustion de 33 $GWjt^{-1}$ à environ 4 à 5 kg/tMLi /t. Dans le cas de combustible RNR comme Phénix, irradié à 100 $GWjt^{-1}$, la quantité de fines est plus élevée, de l'ordre de 15 kg/tMLi.

La technologie des dissolveurs

La principale fonction d'un dissolveur est de maintenir le combustible (préalablement cisaillé dans le cas des combustibles gainés avec un matériau insoluble) immergé le temps nécessaire à sa dissolution dans le milieu liquide d'attaque. Une fois la dissolution terminée, il doit permettre de récupérer, d'une part, la solution de dissolution et, d'autre part les éléments de gainage insolubles.

Les appareils peuvent être de deux types :
- discontinu, historiquement les plus anciens et généralement utilisés pour les faibles capacités de traitement ;
- continu, pour les plus récents, afin d'accéder à des capacités de traitement plus élevées.

Dissolveurs de type discontinu

L'opération de dissolution est certainement une de celles pour laquelle la sûreté-criticité est la plus complexe à assurer (présence simultanée de matière fissile sous forme solide et en solution dans un milieu aqueux). Pour rendre cette opération « géométriquement sûre », la forme qui s'est imposée pour les dissolveurs discontinus est le dissolveur thermosiphon à tube (contenant un panier dans lequel est emprisonné le combustible), associé à une cuve « plate » sous-critique contenant la réserve d'acide nécessaire à la dissolution (fig. 32).

Pour ce type de dissolveur (un tube associé à une cuve plate), les capacités peuvent varier :

- de quelques dizaines de litres pour les dissolveurs les plus petits tel le dissolveur de l'atelier ATI pour lequel le réservoir d'acide était limité à un tube (fig. 33).

- à quelques centaines de litres pour les dissolveurs les plus gros tels que ceux de l'APM (le dernier, d'un volume utile de 300 litres pouvait traiter des charges de plusieurs dizaines de kilogrammes de combustibles).

La volonté d'accroître la capacité de ces types de dissolveurs s'est traduite par une multiplication des tubes de dissolution toujours associés à une seule cuve plate (de géométrie plane ou annulaire), comme, par exemple, les dissolveurs de l'usine UP2-400 constitués de deux tubes associés à une cuve annulaire (fig. 34).

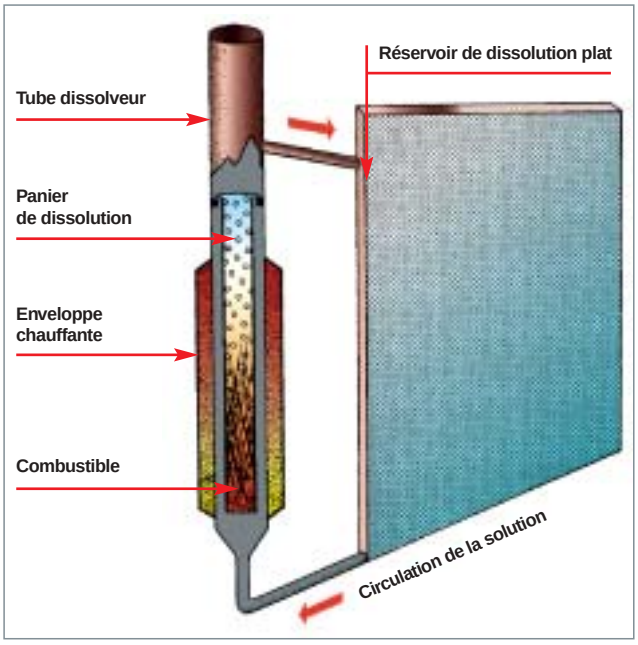


Fig. 32. Schéma de principe d'un dissolveur thermosiphon à tube, géométriquement sûr.

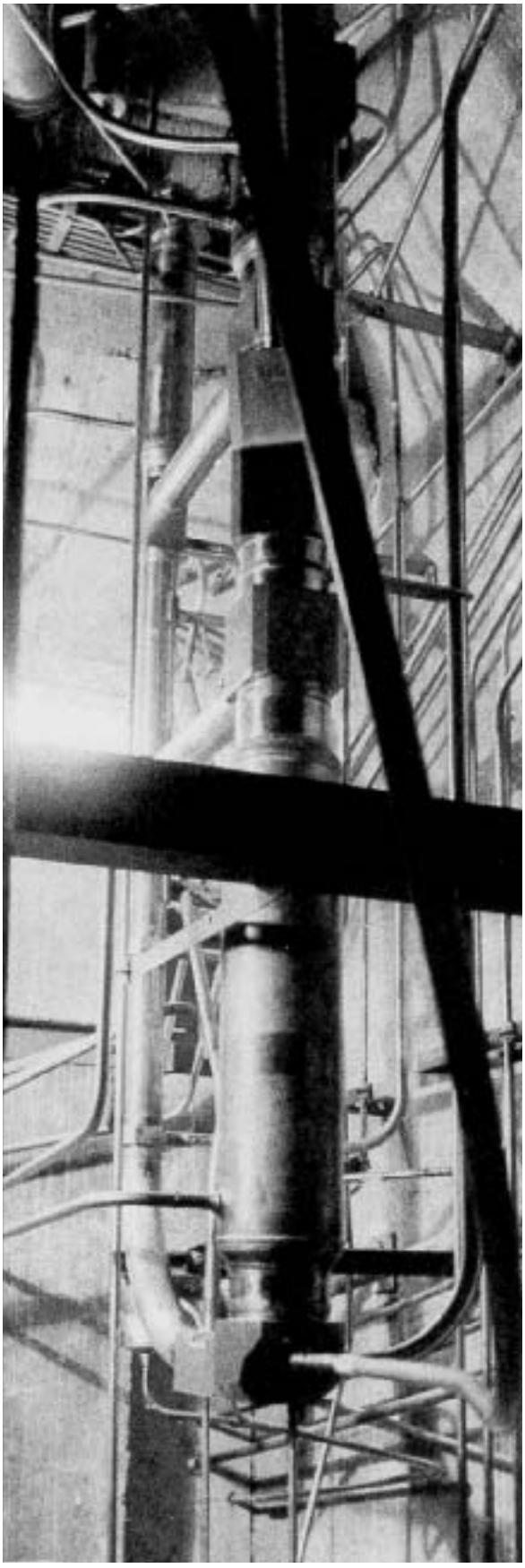


Fig. 33. Dissolveur de l'atelier AT1 de La Hague.

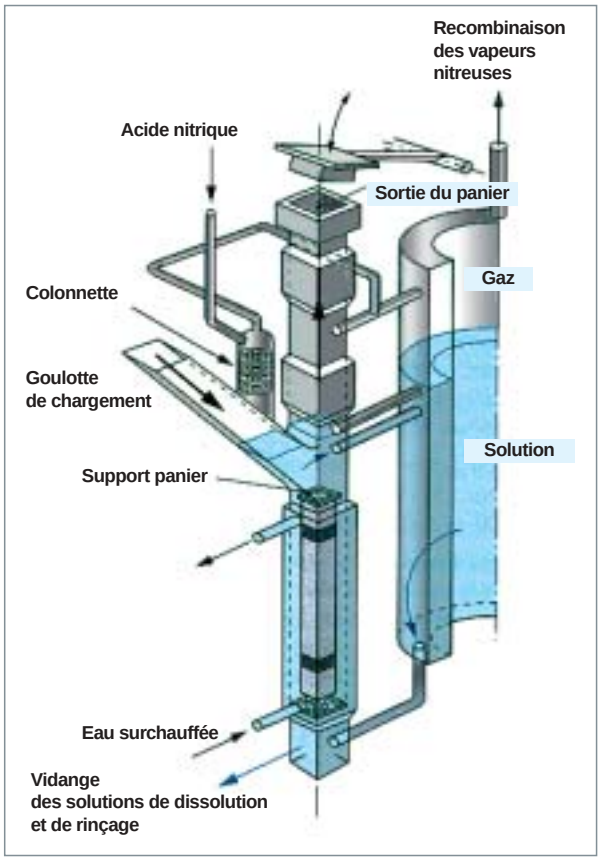


Fig. 34. Schéma des dissolveurs de l'usine UP2-400 de La Hague.

Dissolveurs de type continu

Dans ce mode de dissolution, la principale difficulté réside dans la réalisation d'un système permettant la sortie en continu des solides (coques et débris de cisaillage). Dès les années 50 de nombreux concepts ont été envisagés, comme, par exemple, les dissolveurs vibrants horizontaux ou verticaux à convoyeur hélicoïdal, les dissolveurs cylindriques rotatifs horizontaux (ou inclinés), les dissolveurs mécaniques à paniers mobiles, les dissolveurs rotatifs à roue, ou des dissolveurs sans pièce mécanique mobile comme les dissolveurs pulsés à échelle, ou à *air-lift*.

Le seul qui a toutefois été mis en service industriel est le dissolveur rotatif à roue. Dans les usines UP3 et UP2-800 de La Hague, le type utilisé, schématisé par la figure 35, est un dissolveur rotatif comportant une roue munie de douze godets tournant dans une cuve plate sous-critique chauffée contenant la solution de dissolution, et alimentée en continu par de l'acide nitrique. L'ensemble supportant la roue par l'intermédiaire de galets de roulement est fixé sur le couvercle de la cuve. Le chargement des godets se fait roue arrêtée par l'intermédiaire d'une goulotte reliée à la cisaille, les tronçons de combustible délivrés par la cisaille tombant par gravité dans un godet immergé dans la solution. La roue tourne ensuite d'un douzième de tour. La vitesse de rotation est choisie de manière à garantir un temps de séjour minimal des tronçons dans la solution. Les godets sont vidangés en partie haute de la cuve par gravité via une goulotte reliée à un rinceur. Un pul-

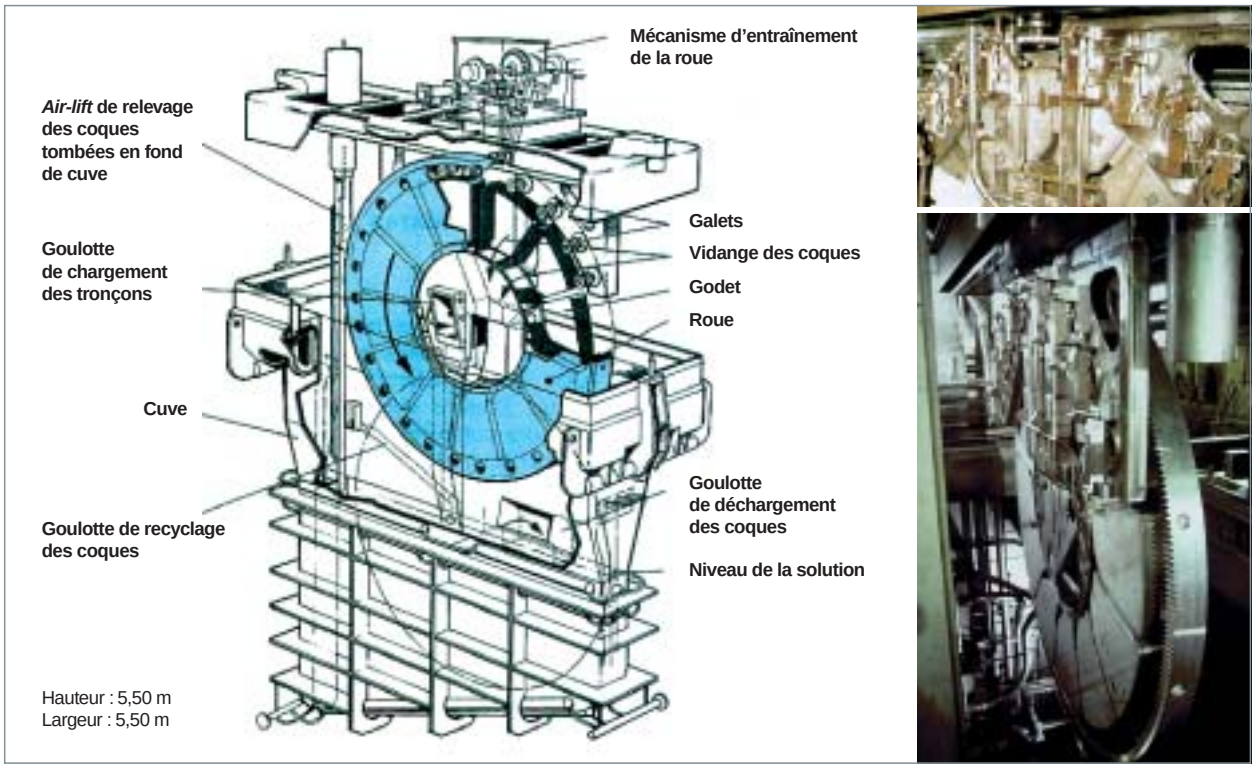


Fig. 35. Schéma et photographie des dissolveurs à roue des usines UP3 et UP2-800 de La Hague.

seur positionné en fond de cuve et un *air-lift* de relevage permettent d'éliminer les débris tombés en fond de cuve en les recyclant dans le godet en chargement. Le couvercle et les parties mobiles fabriqués en acier inoxydable peuvent être remplacés. La cuve fixe, non remplaçable, est réalisée en zirconium, matériau offrant une meilleure résistance à la corrosion dans les conditions de dissolution retenues.

Ensemble de dissolution des usines de La Hague

Trois lignes de dissolution d'une capacité unitaire nominale de 4 t/j équipent les actuelles usines de La Hague (UP3 et UP2-800). Elles sont chacune équipées (fig. 36) :

- d'une cisaille horizontale bi-lame pour la découpe des embouts et le cisaillage des crayons, dotée de deux trémies permettant de diriger les pièces d'extrémités vers une ligne de traitement spécifique (rinceurs à embouts) ;
- d'un dissolveur à roue ;
- de deux rinceurs à embouts permettant un premier rinçage à l'acide nitrique chaud suivi d'un rinçage final à l'eau ;
- d'un rinceur continu à coques directement issus des études sur le dissoveur continu hélicoïdal (DCH) conçu pour le traitement des combustibles de la filière RNR ;
- d'un désorbeur à iode destiné à éliminer l'iode résiduel des solutions de dissolution ;
- d'un ensemble de traitement des gaz issus du dissolveur et du désorbeur à iode, comportant notamment une unité de recombinaison des vapeurs nitreuses et de piègeage de l'iode.

La stabilité des solutions de dissolution

L'un des paramètres à prendre en compte dans les appareils de dissolution industriels fonctionnant en mode continu est l'encrassement par des dépôts de Mo-Zr provenant de l'instabilité des solutions mixtes de zirconium et de molybdène (produits de fission parmi les plus abondants) dans les conditions de dissolution usuellement retenues. Le fonctionnement des actuels dissolveurs et désorbeurs à iode des usines de La Hague nécessite la prise en compte de la présence de dépôts solides. Les caractérisations réalisées sur des dépôts industriels prélevés à La Hague ont mis en évidence qu'il s'agissait de produits composés en grande partie de fines et éclats métalliques de gainage formés pendant le cisaillage des combustibles et de molybdate de zirconium constituant un liant (fig. 37). Le molybdate de zirconium lui-même a la particula-

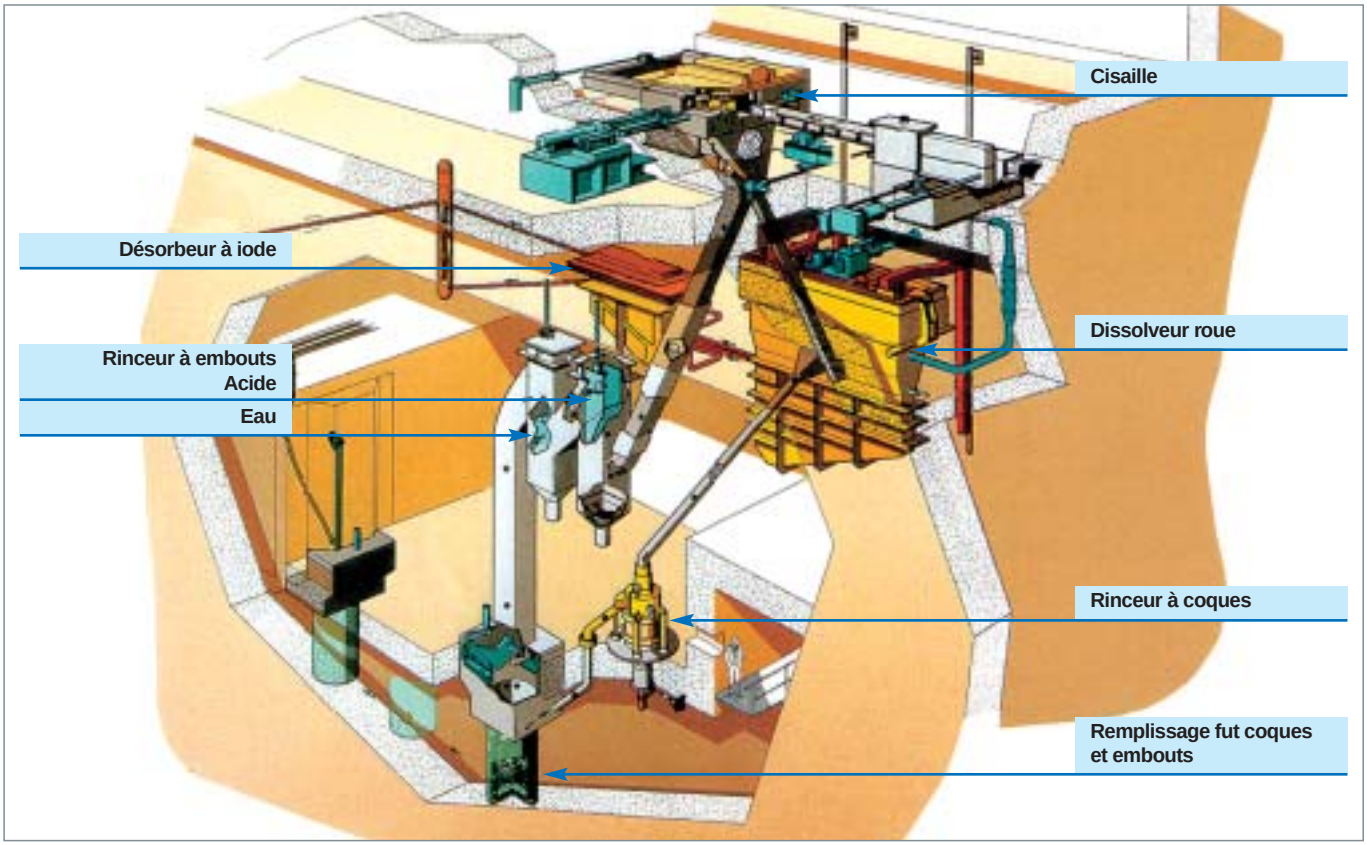


Fig. 36. Principaux équipements des lignes de dissolution des usines UP3 et UP2-800 de La Hague.

Fig. 37. Dépôts de Mo-Zr prélevés sur un dissolveur de l'usine UP3 de La Hague.

rité de renfermer d'autres éléments, dont le plutonium. La formule la plus couramment admise pour ce molybdate de zirconium est la suivante :

$Mo_2Zr_{(1-\alpha)}Pu_\alpha O_7(OH)_2 2H_2O$.

Comprendre et éviter la formation de dépôts

Le diagramme de stabilité des solutions mixtes de molybdène et de zirconium établi au CEA montre que les conditions de dissolution se situent dans une zone de métastabilité [1], zone où le dépôt particulaire et la croissance cristalline sur des précipités déjà formés ou des surfaces métalliques conduit à un encrassement des appareils. De plus en raison de leur conception, les appareils industriels peuvent accentuer localement les risques d'encrassement (augmentation de la température ou de la concentration, diminution de l'acidité) et faire passer certaines zones de conditions métastables à instables (fig. 38).

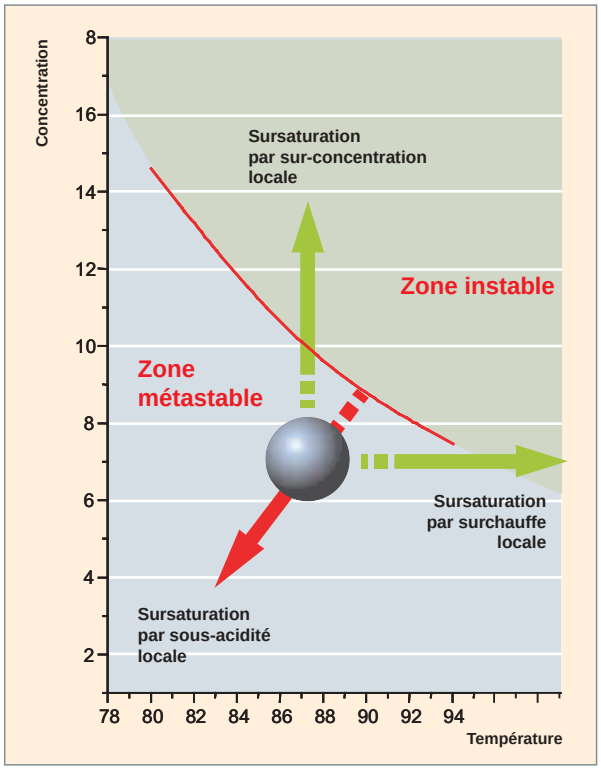


Fig. 38. Diagramme de stabilité Mo-Zr en milieu nitrique concentré et chaud, évolutions locales du domaine de fonctionnement.

L'évolution de la croissance cristalline du molybdate de zirconium, en fonction des différents paramètres opératoires de dissolution, peut être schématisée par le tableau 6 :

- une élévation de température conduit à un accroissement exponentiel de la cinétique de croissance ;
- une augmentation des concentrations de Mo et Zr conduit à une augmentation de la cinétique de croissance ; deux zones différentes sont observées : aux plus faibles concentrations en Mo, jusqu'à une sursaturation de 7, l'ordre de la réaction est de 1,6 ; par contre, aux plus fortes concentrations de Mo la croissance s'accélère avec un ordre de la réaction de 3,5 ;
- l'augmentation de l'acidité du milieu diminue la cinétique de croissance. En absence de plutonium, l'ordre de la réaction est assez élevé de l'ordre de 6,5 ;
- la présence d'un élément d'inclusion comme le plutonium (au degré d'oxydation IV), tend à réduire les cinétiques de croissance [2]. Cette tendance est liée à l'augmentation de la solubilité du précipité avec le taux d'inclusion de Pu (mise en évidence par un diagramme de Lippmann). Le diagramme de Lippmann (fig. 39) permet de prévoir à partir de la composition de la solution *(solutus)*, la composition *(solidus)* et la solubilité de la phase solide pouvant se former. Pour les précipités de Mo-Zr, une ségrégation de phase a lieu pour les teneurs les plus élevées en plutonium, pouvant conduire à la formation de précipités de type molybdate de plutonium qui, toutefois, demeurent plus solubles que le molybdate de zirconium.

Tableau 6.

Évolution de la croissance cristalline des dépôts Mo-Zr en fonction des paramètres opératoires de dissolution.

Paramètre	Cinétique de croissance
Température ↗	↗ « Exponentiel »
Acidité ↗	↘ « Puissance 6,5 »
Concentration Mo Zr ↗	↗ « Puissance 1,6 à 3,5* »
Concentration Pu ↗	Lié au taux d'inclusion Pu

*Fonction de la sursaturation en Mo.

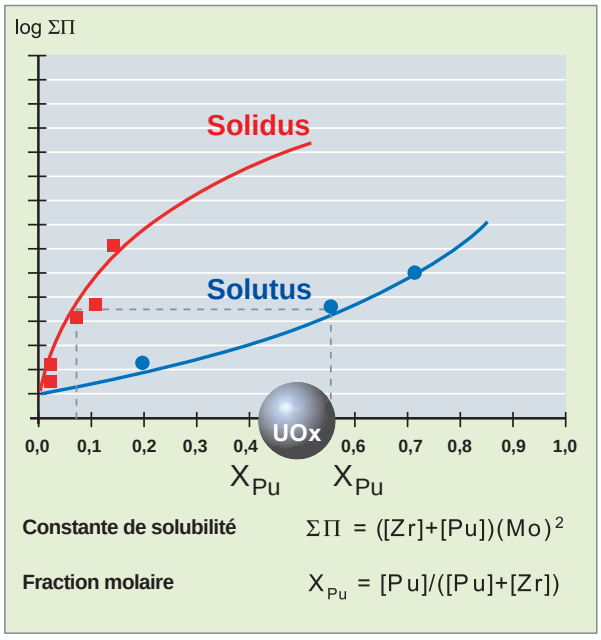


Fig. 39. Diagramme de Lippmann pour du molybdate mixte Zr/Pu (Points expérimentaux : acide nitrique 3N, température 87 °C).

Ce phénomène d'encrassement a conduit dans les usines existantes :

- à faire évoluer, dans le respect des contraintes imposées par la sûreté et les impératifs de production, les conditions d'exploitation avec comme tendance :

- une réduction de la concentration d'uranium des solutions de dissolution, afin de réduire les concentrations de Mo et Zr, et en conséquence la cinétique de croissance,

- une augmentation de l'acidité nitrique qui provoque à la fois un abaissement de la cinétique de croissance et du taux d'inclusion de Pu, mais qui doit rester compatible avec les contraintes de corrosion des appareils et les spécifications des solutions pour les opérations aval (cycle d'extraction),

- un abaissement de la température, afin de réduire la cinétique de croissance. Un compromis doit toutefois être trouvé entre cinétique de croissance des précipités Mo-Zr et cinétique de dissolution du combustible.

- à réaliser périodiquement des nettoyages mécaniques et des rinçages chimiques des appareils.

Le traitement des gaz de dissolution

La dissolution des combustibles irradiés produit des effluents gazeux qui ne peuvent être directement rejetés à l'atmosphère. Ces effluents contiennent notamment les oxydes d'azote NO et NO_2 formés par réaction de l'acide nitrique avec le combustible, les produits de fission gazeux ou volatils (krypton, xénon, iode), du carbone 14 (sous forme principalement de CO_2), des aérosols radioactifs. Ces gaz sont traités dans des unités spécifiques avant leur rejet par la cheminée de l'usine. Dans les usines françaises, les traitements consistent à recombiner les oxydes d'azote pour reformer de l'acide nitrique qui est recyclé, à piéger l'iode et les aérosols et à filtrer les gaz avant leur rejet.

Le principal effort d'épuration des produits de fission gazeux porte sur l'iode 129, radionucléide à vie longue (période radioactive de 1,6 10^7 années). Actuellement, lors de la dissolution, l'iode présent dans le combustible irradié, principalement sous forme d'iodure de césium, est en majeure partie désorbé et entraîné dans les gaz de dissolution. La quantité désorbée est directement liée au mode de dissolution et aux conditions de dissolution (température, rapport gaz/liquide). L'iode résiduel restant en solution risque d'être véhiculé dans tout le reste de l'usine et désorbé dans les différents ateliers. Afin de ne pas multiplier les pièges à iode sur tous les évents de l'usine, l'option a été prise de limiter au maximum la quantité d'iode résiduel en solution. C'est pourquoi il est réalisé une étape de désorption complémentaire de l'iode sur la solution de dissolution.

Aujourd'hui dans les usines de La Hague, plus de 97 % de l'iode présent dans le combustible suit les gaz de dissolution. L'iode présent dans ces gaz est piégé quasi quantitativement, après recombinaison des vapeurs nitreuses, sous forme d'iodure de sodium par un lavage sodique et rejeté en mer. Une seconde barrière de piégeage par adsorption sur des supports solides (support minéral à base de silice ou d'alumine imprégné de nitrate d'argent) assure une épuration complémentaire des gaz. Deux autres unités de piégeage d'iode sur supports solides (de même type que ceux présents sur les gaz de dissolution) assurent l'immobilisation de l'iode désorbant dans les ateliers en aval de la dissolution. Grâce à ces ensembles de piégeage, moins de 0,5 % de l'iode 129 présent dans le combustible est rejeté dans l'atmosphère.

Proposer des solutions pour immobiliser l'iode

Concernant l'iode piégé par les supports solides sous forme d'AgI et d'$AgIO_3$, un procédé de décontamination en iode par voie aqueuse a été développé au CEA [3] pour permettre le déclassement du support et, par conséquent, son stockage en surface, et le rejet en mer de l'iode récupéré (par l'actuel exutoire prévu pour l'iode 129). Le procédé qui consiste en des lavages successifs du matériau de piégeage par des solu-

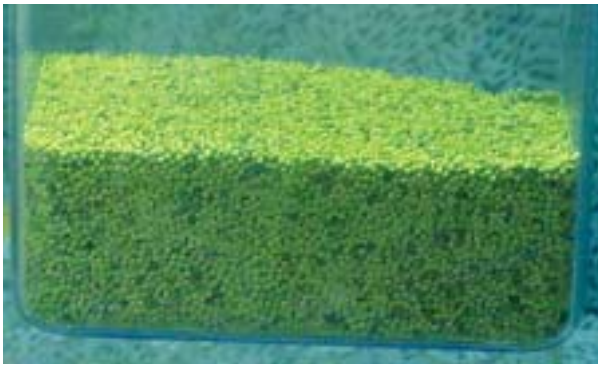


Fig. 40. Sorbant solide chargé en iode (jaune), prélevé sur un filtre industriel de l'usine UP3 de La Hague après six ans de fonctionnement.

tions sodiques réductrices (ascorbate de sodium), acides, et par de l'eau a été testé avec succès sur des échantillons (fig. 40) en provenance de filtres industriels en service pendant près de six ans.

La voie de gestion actuellement mise en œuvre à La Hague est le rejet en mer. D'autres voies de gestion que sont la transmutation ou le conditionnement spécifique de l'iode en vue d'un entreposage/stockage sont à l'étude. Elles nécessitent une séparation poussée de l'iode. Parmi les voies possibles de récupération de l'iode (et du carbone 14), l'une d'entre elles a été particulièrement étudiée [4], elle comporte trois étapes successives (fig. 41) :

1. Un lavage réducteur des gaz de dissolution par une solution de nitrate d'hydroxylammonium (NHA) en milieu acide, qui assure à la fois la récupération de l'iode 129 et sa séparation du carbone 14. Le NHA réagit à la fois avec l'iode moléculaire présent dans les gaz pour le réduire sous forme d'iodure suivant la réaction (1), mais aussi suivant la réaction (2) avec l'acide nitreux provenant de la recombinaison des vapeurs nitreuses en milieu acide. Le choix des conditions opératoires doit être optimisé pour favoriser le piégeage de l'iode et éviter, entre autre, la réoxydation parasite des iodures en iode élémentaire suivant la réaction (3).

$$NH_3OH^+ + 2\,I_2 + H_2O \Rightarrow HNO_2 + 4I^- + 5\,H^+ \quad (1)$$
$$NH_3OH^+ + HNO_2 \Rightarrow N_2O + H_2O + H^+ \quad (2)$$
$$2\,HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+ \Rightarrow 2\,NO + I_2 + 2\,H_2O \quad (3)$$

2. Une étape de désorption sélective de l'iode suite à son oxydation par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) suivant la réaction (4), qui permet, en outre, sa purification vis-à-vis des autres radiocontaminants $\beta\gamma$. Pendant cette étape l'excès de NHA est simultanément oxydé par l'eau oxygénée suivant un ensemble de réactions (5, 6, 7), ce qui permet par la suite de diriger la solution vers l'unité de concentration et de vitrification des produits de fission.

$$2I^- + 2\,H^+ + H_2O_2 \Rightarrow I_2 + 2\,H_2O \quad (4)$$
$$3\,H_2O_2 + NH_3OH^+ \Rightarrow NO_3^- + 4\,H_2O + 2\,H^+ \quad (5)$$
$$2\,H_2O_2 + 2\,NH_3OH^+ \Rightarrow N_2O + 5\,H_2O + 2\,H^+ \quad (6)$$
$$2\,H_2O_2 + NH_3OH^+ \Rightarrow NO_2^- + 3\,H_2O + 2\,H^+ \quad (7)$$

3. La conversion de l'iode désorbé en une forme solide. Un des candidats pour cette immobilisation pourrait être le plomb (sous forme de nitrate en présence d'un réducteur tel que l'hydrazine) conduisant, selon la réaction (8), à la formation d'iodure de plomb (PbI_2).

$$2\,I_2 + 2\,Pb(NO_3)_2 + N_2H_4 \Rightarrow 2\,PbI_2 + N_2 + 4\,H^+ + 4\,NO_3^- \quad (8)$$

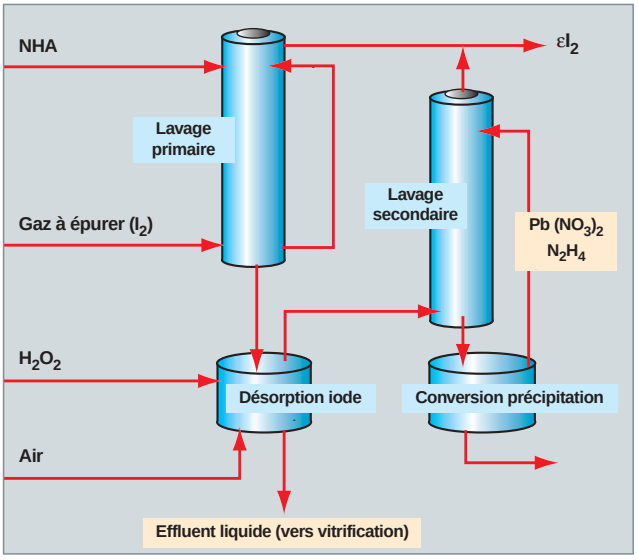


Fig. 41. Schéma d'un procédé NHA-H_2O_2 qui permettrait la récupération sélective de l'iode et son immobilisation.

La clarification des solutions de dissolution

La clarification des solutions de dissolution est une étape indispensable, avant leur envoi vers l'aval du procédé, pour éviter notamment les risques de bouchage des équipements et la dégradation du solvant lié à l'accumulation de crasses aux interfaces. Cette opération peut s'effectuer par différentes techniques : décantation, filtration, centrifugation…

La décantation n'a pas été utilisée industriellement, du fait de son efficacité faible liée à la très petite taille d'une partie des fines de dissolution.

La filtration, qui est une technique efficace, n'a été utilisée que de façon très limitée ; filtre à sable sur l'usine UP1 et filtre pulsé (toiles ou bougies filtrantes, décolmatées périodiquement en faisant passer une partie de la solution clarifiée en sens inverse) sur ATI et à l'APM. Son emploi s'est généralement trouvé limité par l'encrassement des filtres et la difficulté de

les décolmater. D'autres techniques, telles de la filtration électromagnétique, la filtration tangentielle… n'ont pas dépassé, pour l'instant, le stade du laboratoire.

La centrifugation est la technique qui a été la plus utilisée industriellement à l'APM (DPC-140), à l'usine UP2-400 (DPC-800) et dans les usines UP3 et UP2-800 (DPC-900). Cette opération réalisée à l'aide d'une décanteuse pendulaire centrifuge (DPC, le chiffre indiquant le diamètre du bol en mm) consiste à centrifuger la solution dans un bol cylindrique, le solide plaqué sur les parois du bol étant ensuite rincé par de l'acide nitrique puis décolmaté pour être transféré vers une cuve spécifique. Les actuelles centrifugeuses des usines de La Hague (DPC-900) présentent comme caractéristique particulière de disposer d'un bol de recueil (fig. 42) permettant de rincer le « gâteau » centrifugé par un volume minimum d'acide et limiter la dilution des solutions de dissolution avant leur envoi vers les opérations aval d'extraction. L'efficacité de clarification de ces appareils, bien que limitée (de l'ordre de 70 %), reste suffisante pour s'affranchir de problème dans l'aval du procédé.

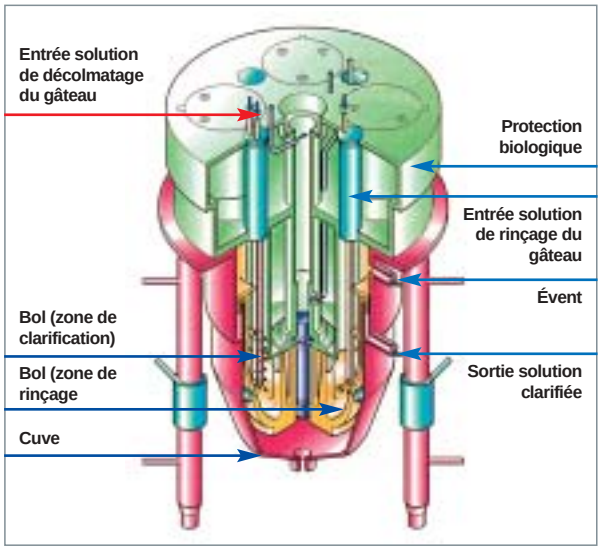


Fig. 42. Schéma d'une décanteuse centrifuge pendulaire DPC-900.

Références

[1] E. Esbelin, « Étude de la complexation et de la précipitation du molybdène (VI) par le zirconium (IV) en milieu très acide. Application à la dissolution du combustible nucléaire irradié » CEA-R-5872.

[2] E. Breuner, « Étude de l'inclusion d'ions métalliques dans les cristaux de molybdates de zirconium et son impact sur les cinétiques de formation ». Thèse de doctorat de l'université Paris VI (décembre 2005).

[3] F. Devisme, A. Juvenelle, E. Touron, *« Strategy and current state of research on enhanced iodine separation during spent fuel reprocessing by the PUREX process » .GLOBAL 2001 International Conference on « Back-end of the fuel cycle »* Paris 9-13 september 2001.

[4] C. Cau dit Coumes, « Potentialités du nitrate d'hydroxylamine et du peroxyde d'hydrogène comme réactifs de traitement des gaz de dissolution du combustible irradié » Thèse de doctorat de l'université Paris VI (soutenue le 30 septembre 1998).

Bibliographie

Bourgeois (M.), « Retraitement du combustible ». *Techniques de l'ingénieur*, B-3650.

Rapin (M.), « Historique des grandes décisions concernant le cycle du combustible nucléaire en France ». Colloque KTG/SFEN : Évolution comparée du cycle du combustible nucléaire en France 20-21 novembre 1989, Karlsruhe.

Sauteron (J.) *« Les combustibles nucléaires »*, éd. Herman, Paris 1965.

Bailly (H.) *et al.*, *« Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides. Conception et comportement »*, éd. Eyrolles, 1996.

Dehaudt (P.), « Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs ». Rapport CEA-R-5929 (2000).

Aimé Vaudano,
Département radiochimie et procédés

Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX

Les cycles d'extraction

Les opérations d'**extraction*** de l'uranium et du plutonium par le TBP (fig. 43) constituent le cœur du procédé PUREX. Dans la solution nitrique de dissolution, les éléments se trouvent sous les formes suivantes (tableau 7) :

- l'uranium est présent au degré d'oxydation + VI sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} ;
- le plutonium est présent essentiellement au degré d'oxydation +IV ;
- les actinides mineurs, neptunium, américium et curium, sont présents à différents degré d'oxydation : +V et +VI pour Np, +III pour Am et Cm ;
- les produits de fission de la famille des lanthanides sont au degré d'oxydation +III, les alcalins (Cs, Rb) sont au degré d'oxydation +I, les alcalino-terreux (Sr, Ba) au degré +II, le zirconium est au degré +IV, le molybdène et le technétium sont sous forme anionique respectivement aux degrés d'oxydation +VI et +VII.

Le défi est de séparer tout cela !

Tableau 7.

Les principales espèces présentes dans la solution nitrique de dissolution du combustible usé, et leur affinité pour le TBP

		Degré d'oxydation					
		I	II	III	IV	V	VI
Actinides majeurs	Uranium						●
	Plutonium				●		
Actinides mineurs	Neptunium					●	●
	Américium			●			
	Curium			●			
Produits de fission	Césium	●					
	Strontium		●				
	Lanthanides			●			
	Zirconium				●		

Espèces extractibles par le TBP
Espèces non extractibles par le TBP

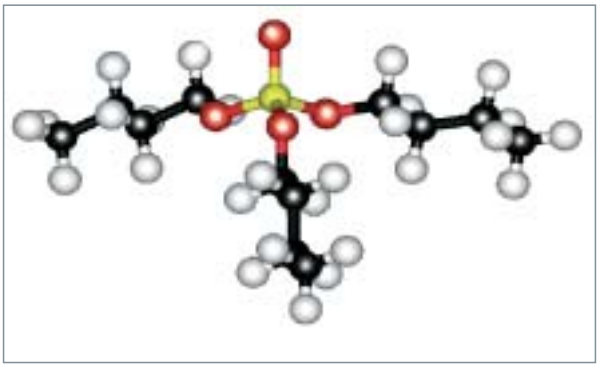


Fig. 43. La molécule de phosphate de tri-n-butyle $[(C_4H_9O)_3PO)$.

Le TBP est très peu miscible à une solution aqueuse. Il présente, via l'atome d'oxygène de la fonction phosphoryle, la propriété d'engager certains cations métalliques par une liaison de type ionique dans un complexe de coordination.

Le mécanisme d'extraction est de type solvatation d'un complexe non chargé (fig. 44) :

$M^{n+} + nA^- + x\,TBP \Leftrightarrow MA_n,xTBP$

où M est l'élément métallique extrait et A^- l'anion co-extrait, généralement l'ion nitrate largement présent dans le milieu.

Le TBP s'avère, d'une façon générale, présenter une affinité beaucoup plus élevée envers les éléments au degré d'oxydation +IV et +VI qu'envers les éléments aux autres degrés

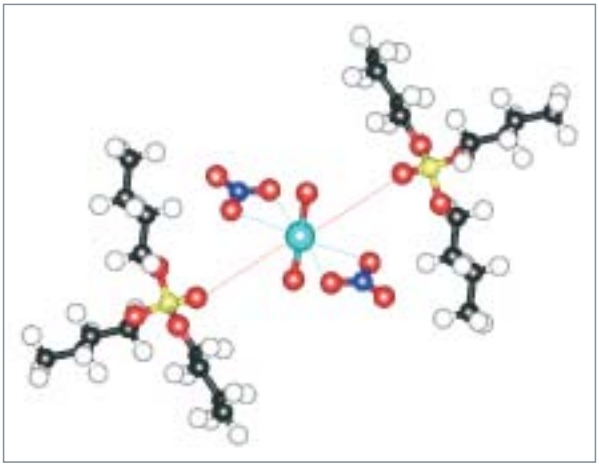


Fig. 44. Le complexe formé lors de l'extraction par le TBP de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) complexé par les anions nitrate (NO_3^-).

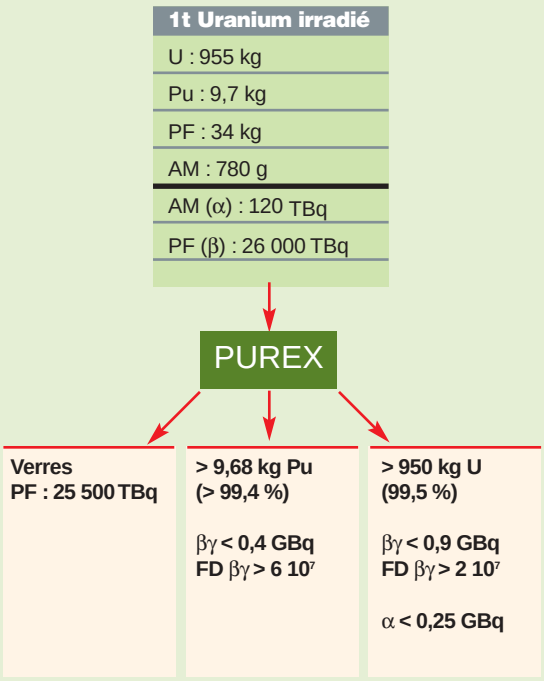
Tableau 8.
Rendements de récupération de l'uranium et du plutonium et facteurs de décontamination des flux uranium et plutonium vis-à-vis des émetteurs βγ.

Le facteur de décontamination

Le facteur de décontamination donne une mesure de l'efficacité d'une opération de purification ou de séparation. Ce facteur est le rapport de la teneur en impureté (ramenée à celle du produit) avant et après traitement.

$$FD = \frac{\left(\frac{[\text{Impureté}]}{[\text{Produit}]}\right)_{initial}}{\left(\frac{[\text{Impureté}]}{[\text{Produit}]}\right)_{final}}$$

Le travail de purification est d'autant plus important que ce rapport est élevé.



d'oxydation. Ainsi, l'ion uranyle (U(VI)) et l'ion plutonium au degré d'oxydation +IV seront significativement extraits, tandis que l'extraction des actinides mineurs (au degré d'oxydation +III et +V) et des produits de fission sera très limitée, voire négligeable pour certains.

Les ateliers de traitement de La Hague ont pour fonction de récupérer la quasi-totalité de l'uranium et du plutonium résiduels dans le combustible usé et de produire des flux d'uranium et de plutonium avec un haut degré de purification, notamment vis-à-vis des produits de fission. Ce haut degré de performances requis est peu commun, car dans les industries de récupération de métaux classiques, on privilégie le rendement de récupération au détriment de la pureté, ou vice-versa.

Ce travail de récupération et de purification est obtenu par la mise en œuvre d'une succession de cycles d'extraction et de désextraction liquide-liquide, comportant les opérations suivantes :

• l'**extraction*** / lavage ;

• la **désextraction*** du plutonium et de l'uranium ;

• la régénération du solvant.

Le premier cycle comprend une zone d'extraction, où l'on cherche à co-extraire en phase organique les éléments métalliques d'intérêt comme l'uranium et le plutonium, en maintenant les impuretés dans la phase aqueuse, appelée « raffinat de l'extraction ». Dans ce premier cycle, on désextrait ensuite les éléments métalliques du solvant dans une autre phase aqueuse, qui constitue le flux de production du cycle. Le solvant déchargé des espèces métalliques subit des traitements pour éliminer les produits de dégradation formés au cours des opérations précédentes. Cette étape correspond à la régénération ou traitement du solvant, qui est réutilisé dans le cycle. Enfin, les flux d'uranium et de plutonium sont eux-mêmes purifiés dans des nouveaux cycles fondés sur les mêmes principes.

On mesure les performances de purification par la notion de « **facteur de décontamination*** », exprimé pour un soluté, vis-à-vis d'une impureté (voir encadré ci-avant). Pour obtenir le degré de pureté requis, plusieurs cycles d'extraction peuvent être mis en œuvre.

Sur le site de La Hague, deux usines de traitement sont en exploitation. La première UP3, mise en service en 1989, d'une capacité de 800 t/an, était dédiée initialement au traitement des combustibles usés étrangers. Une seconde usine UP2-800, dédiée au traitement du combustible usé des réacteurs nucléaires français, a été mise en service en 1994.

Les deux usines comportent un premier cycle d'extraction avec partition des flux uranium et plutonium et un cycle de purification pour l'uranium. Pour le flux de production plutonium, l'usine UP3 comporte deux cycles de purification, alors que l'usine UP2-800, plus récente, n'en comporte qu'un seul.

Pour obtenir une capacité de traitement conséquente, toutes les opérations d'extraction liquide-liquide élémentaires sont mises en œuvre en continu. Les contacteurs utilisés pour ces opérations sont des appareils dans lesquels les phases aqueuse et organique circulent à contre-courant. Cela permet d'obtenir un effet cumulatif de séparation réalisé dans chacun des étages (voir encadré sur le « facteur d'extraction »).

Les différentes tâches élémentaires peuvent être décrites étape par étape, de la façon suivante.

L'extraction liquide-liquide et le « facteur d'extraction »

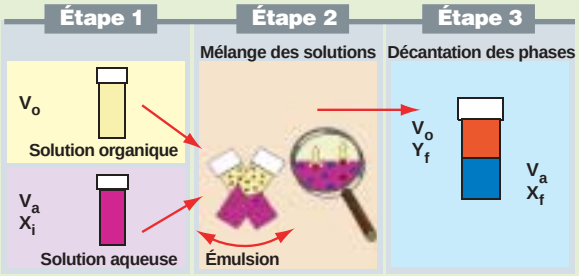


Fig. 46. principe de l'extraction liquide-liquide.

Facteur d'extraction

Considérons une phase aqueuse de volume V_a contenant un cation métallique d'une concentration initiale X_i, que l'on met en contact avec un volume V_o de phase organique. Après mélange intime des deux phases, les concentrations à l'équilibre thermodynamique de ce cation sont respectivement notées dans les phases aqueuse et organique X_f et Y_f, et sont liées par la relation :

$Y_f = D.\ X_f$,

D étant le **coefficient de distribution*** de ce cation. Le bilan matière de cette opération s'écrit :

$$V_a.X_i = V_a.X_f + V_o.Y_f$$

En faisant apparaître le rapport X_i / X_f , témoin du travail d'extraction réalisé, en fonction du facteur d'extraction E

$$E = D.(V_o/V_a)$$

$$X_i / X_f = 1 + E$$

On constate ainsi que l'épuisement de la phase aqueuse est d'autant plus important que le facteur d'extraction est élevé.

On démontre facilement la loi de Kremser qui, pour une opération continue à contre-courrant réalisant n étages théoriques (l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque étage), donne le rapport X_i/X_f en fonction du facteur d'extraction et du nombre d'étages :

$$X_i / X_f = (E^{n+1}-1) / (E-1)$$

Les paramètres opératoires déterminant d'une opération d'extraction sont donc, les conditions chimiques qui fixent la valeur du coefficient de distribution et le rapport des débits de phase aqueuse et organique. Le facteur d'extraction est choisi supérieur à 1 pour les opérations où l'on cherche à extraire en phase solvant et inférieur à 1 lorsque c'est l'opération inverse que l'on veut réaliser.

Extraction / Lavage

La zone d'extraction comporte en fait deux opérations élémentaires (fig. 47), la première dite « opération d'extraction », est dédiée à l'extraction proprement dite de l'uranium et du plutonium dans la phase organique. La seconde, dite « opération de lavage », est destinée à désextraire les produits de fission ou éléments métalliques présents dans la phase organique comme impureté. En effet, l'affinité privilégiée de la phase organique pour U(VI) et Pu(IV), mise à profit pour décontaminer le flux U ou Pu en produits de fission, ne se fait que sur l'étage d'introduction de la phase aqueuse. L'opération de lavage doit donc parfaire cette séparation. La phase aqueuse sortant de cette opération de lavage contient de l'uranium et du plutonium, et est naturellement dirigée vers l'opération d'extraction.

Pour l'extraction de l'uranium et du plutonium, on opère à température ambiante et en milieu fortement acide (3 à 4 M). Le débit de solvant doit être en léger excès par rapport à la quantité de métal à extraire, mais cet excès doit être modéré pour limiter l'extraction des impuretés. On opère à partir d'une solution d'alimentation concentrée en U+Pu, ce qui permet d'obtenir des rapports de débits favorables. Dans l'opération de lavage, la composition de la solution de lavage est choisie pour favoriser la désextraction des impuretés. La diversité de ces éléments fait que c'est souvent un compromis. Dans le cas présent, on sait par expérience qu'un lavage très acide favorise la désextraction du ruthénium, toutefois celle-ci doit être modérée sous-peine d'extraire trop de zirconium.

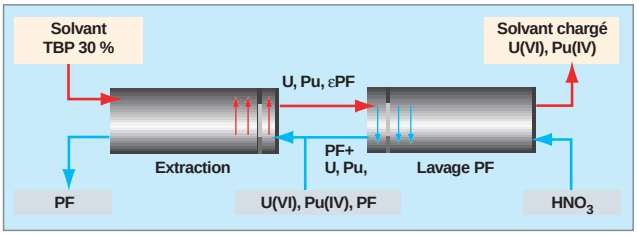


Fig. 47. Opérations d'extraction-lavage (chaque rectangle grisé symbolise une opération continue d'extraction liquide-liquide à contre courant nécessitant plusieurs étages-en général de 8 à 10).

D'une manière générale, la zone d'extraction comporte au moins ces deux opérations fortement couplées (fig. 47), la première ayant plutôt la fonction d'assurer un rendement d'extraction correct et la seconde celle d'éliminer les éléments indésirables.

Il peut arriver que plusieurs opérations de lavage soient nécessaires pour éliminer les espèces gênantes. Dans le premier cycle des usines de La Hague, c'est le cas du technétium, élément qui est d'une part un contaminant du plutonium et d'autre part surtout gênant pour l'opération de désextraction sélective du plutonium.

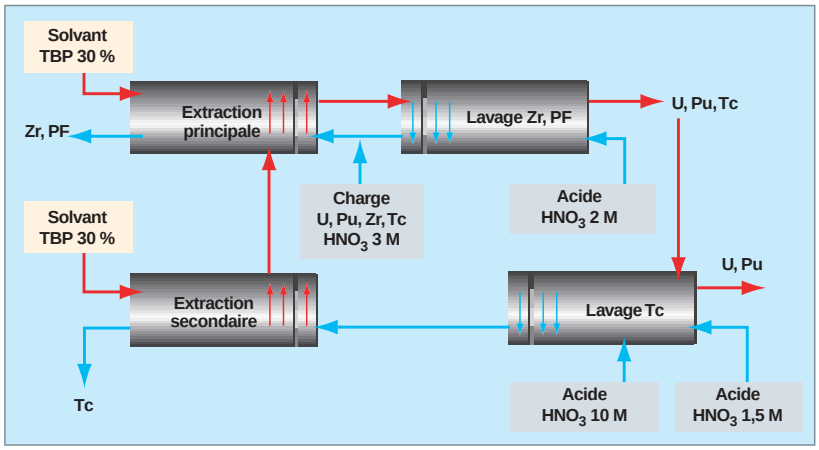


Fig. 48. Le schéma du lavage technétium.

En fait, l'ion pertechnétate TcO_4^-, qui a la faculté de former un complexe mixte avec le zirconium, en se substituant à un anion nitrate, est extrait en quasi totalité en phase organique. Lors de la désextraction du zirconium dans l'opération de lavage, le technétium s'associe alors avec l'uranium et le plutonium et reste ainsi dans la phase solvant. Ainsi, afin de limiter l'extraction de cet élément, ce solvant subit une opération de lavage supplémentaire, dite « lavage technétium », dans laquelle il est mis en contact avec une solution d'acide nitrique à forte concentration. La phase aqueuse effluente qui contient le technétium subit alors une opération d'extraction dite « extraction complémentaire » pour récupérer l'uranium et le plutonium. Le solvant issu de cette opération d'extraction complémentaire est réutilisé afin de ne pas augmenter le flux de solvant nécessaire à la coextraction de l'uranium et du plutonium.

Désextraction du plutonium

La désextraction sélective du plutonium est obtenue en réduisant le plutonium de l'état d'oxydation +IV à +III. Compte tenu du faible coefficient de distribution de Pu(III) [de l'ordre de quelque 10^{-2}], le Pu(III) est donc beaucoup moins extractible par le TBP que Pu(IV). Ainsi, il est possible de désextraire le plutonium en phase aqueuse, tout en le concentrant. C'est un des avantages de ce type d'opération, car cette propriété permet d'éviter des opérations de concentration par évaporation du flux plutonium produit.

L'agent réducteur utilisé est l'uranium(IV), et la réaction de réduction est rapide à température ambiante. Le plutonium +III est cependant une espèce instable, susceptible de se ré-oxyder en plutonium +IV en milieu nitrique, en présence d'acide nitreux. Cette réaction peut rapidement conduire à la réoxydation totale du plutonium car elle a un caractère auto-catalytique dans la mesure où elle produit plus d'acide nitreux, qu'elle n'en consomme. Un agent antinitreux, le nitrate d'hydrazinium, est ainsi utilisé pour stabiliser l'opération en détruisant l'acide nitreux. La présence de technétium, qui est un catalyseur de l'oxydation du nitrate d'hydrazinium, doit être prise en considération pour déterminer la quantité d'agent stabilisant à introduire afin d'obtenir un fonctionnement efficace et stable au regard du risque de réoxydation du plutonium.

Le flux de plutonium sortant de l'opération de désextraction sélective du plutonium contient encore de l'uranium dans les conditions de mise en œuvre. Ainsi, comme pour l'opération d'extraction, il est traité dans une opération de lavage, dite « lavage uranium », pour obtenir un flux de plutonium exempt d'uranium. La phase organique effluente de cette opération qui contient de l'uranium et du plutonium est dirigée vers l'opération de désextraction. Le choix des conditions opératoires de cette fonction résulte, là encore, d'un compromis. On doit alors parfaire la purification du plutonium vis-à-vis de l'uranium mais aussi veiller à ne pas renvoyer des quantités excessives de plutonium et d'acide nitrique via le solvant, pour le bon fonctionnement de l'opération de désextraction du plutonium (fig. 49).

Le solvant sortant de l'opération de désextraction du plutonium est traité dans une opération de désextraction du plutonium complémentaire appelée « barrage plutonium » qui fonctionne sur le même principe. La phase aqueuse effluente de cette opération, qui contient potentiellement du plutonium est redirigée vers l'opération de désextraction plutonium. Cette opération permet de s'assurer que la teneur résiduelle en plutonium dans le solvant chargé en uranium est quasi-nulle. À ce stade, seul l'uranium est présent en phase organique et l'opération de « désextraction uranium » consiste à désextraire en phase aqueuse l'uranium. Pour ce faire, la phase solvant est mise en contact avec une phase aqueuse peu acide (0,01M), à température élevée (50 °C), avec un rapport de débits de phase aqueux/organique légèrement supérieur à 1.

L'ensemble des opérations du premier cycle d'extraction et de partition est résumé sur la figure 50. À l'issue de ces opérations, on a déjà atteint des facteurs de décontamination des

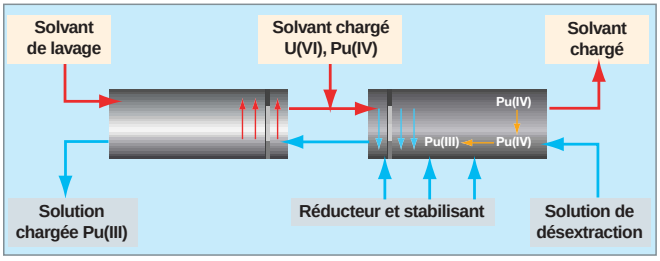


Fig. 49. Opération de désextraction sélective du plutonium et de lavage uranium.

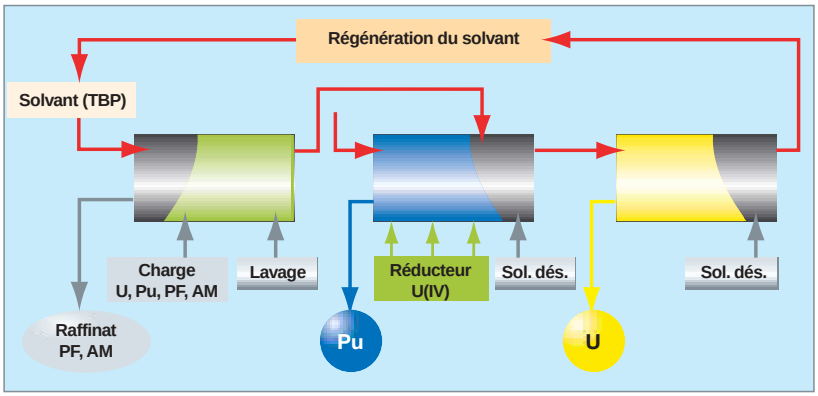


Fig. 50. Le premier cycle de codécontamination uranium-plutonium avec partition de ces flux.

flux de 10^5 pour le plutonium et l'uranium. Ces flux U et Pu contiennent encore des impuretés gênantes. Afin de parfaire la décontamination de ces flux U et Pu, on opère ensuite des cycles de purification complémentaires fondés sur les mêmes principes.

Réaliser la partition des flux uranium et plutonium dès le premier cycle de purification est un principe qui a été retenu lors de la conception des usines de traitement actuelles du site de La Hague. Cette séparation au plus tôt dans la chaîne des traitements permet de dissocier les problèmes liés à la capacité de traitement des cycles en aval, de ceux liés à la gestion des risques de criticité. Les appareils dans les cycles de purification de l'uranium seront des appareils de forte capacité (4 à 5t/j, ce qui représente un débit de solvant de près de $3m^3/h$ dans le cycle) mais par contre plus simple. Dans les cycles plutonium, les appareils sont plus compliqués, car ils doivent respecter une géométrie particulière pour s'affranchir du risque de criticité. Le fait de traiter des flux de matière moins important (quelques pourcent du flux uranium) requiert des appareils de taille nettement plus modeste. Le débit de solvant dans les cycles plutonium est de l'ordre de la centaine de litres par heure.

Cycles de purification plutonium

La fonction du ou des cycles plutonium (fig. 51) est de parfaire la décontamination du plutonium, mais aussi d'effectuer une concentration du flux plutonium avant l'étape de conversion.

En préalable à cette opération, le plutonium doit être ré-oxydé pour pouvoir être extrait dans la zone extraction de ce cycle. Le flux plutonium est alors mis en contact avec des vapeurs nitreuses dans une première colonne à garnissage, dite « colonne d'oxydation » puis avec de l'air dans une seconde afin d'éliminer l'excès d'acide nitreux.

Après cette étape de ré-oxydation, les deux opérations d'extraction et de desextraction du plutonium sont concentrantes.

Il faut noter que la concentration du flux plutonium peut être accentuée en pratiquant un recyclage d'une partie du flux de production en tête de cycle.

Pour la désextraction, l'agent réducteur est le nitrate d'hydroxylamonium, plus adapté aux cycles plutonium où les concentrations en plutonium sont plus élevées qu'au premier cycle.

Un barrage plutonium au nitrate uraneux vient parfaire la désextraction du plutonium du solvant avant l'opération de régénération du solvant. Certains cycles comportent une opération de lavage uranium.

La concentration du flux plutonium peut être accentuée en pratiquant un recyclage d'une partie du flux de production en tête de cycle. Ce cycle de purification complémentaire permet de réaliser un facteur de décontamination du plutonium de l'ordre de 750 vis-à-vis du Ru-Rh.

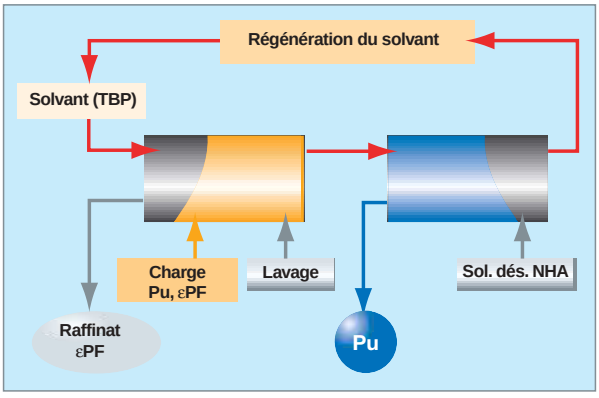


Fig. 51. Le cycle de purification du plutonium.

Cycles de purification uranium

Les coefficients de distribution de l'uranium sont tels que le flux uranium sortant de l'opération de désextraction est peu concentré. Ce flux est donc concentré dans des évaporateurs avant traitement dans le cycle de purification de l'uranium (fig. 52) afin d'opérer l'opération d'extraction avec des rapports de débits plus favorables.

Une fraction du neptunium coextrait avec l'uranium et le plutonium suit le cheminement du flux uranium dans le procédé. À l'étape de concentration, le neptunium va s'oxyder et se trouve aux états d'oxydation +V et +VI dans la solution d'alimentation de ce cycle. Ainsi, pour parfaire la purification de l'uranium, du nitrate d'hydrazinium est introduit dans la zone d'extraction pour réduire Np(VI) en Np(V), qui est très peu extractible. L'opération de désextraction uranium est similaire à celle mis en œuvre au premier cycle.

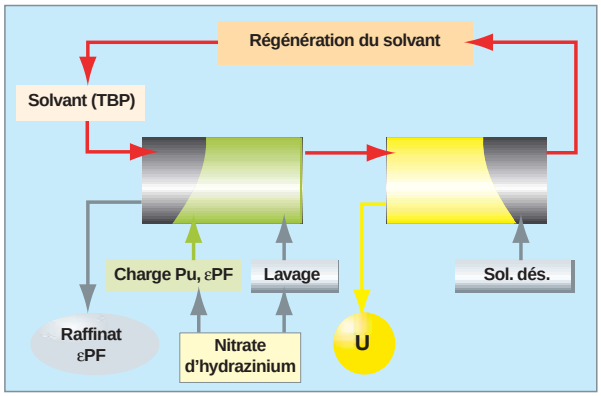


Fig. 52. Le cycle de purification de l'uranium : Ce cycle de purification complémentaire permet de réaliser des facteurs de décontamination de 250 et 450 respectivement vis-à-vis du neptunium et du Ru+Rh.

Régénération du solvant

Sous les effets de la radiolyse et de l'hydrolyse, la phase organique se dégrade (voir encadré « La radiolyse du TBP »). Au niveau d'un cycle d'extraction, des traitements (chimiques et physiques) sont prévus pour éliminer les principaux produits de dégradation. Le solvant dégradé est lavé par des solutions basiques pour éliminer les produits de dégradation acides (fig. 53.). Un premier lavage au carbonate de sodium est ainsi réalisé suivi d'un lavage à la soude. La présence résiduelle bien que faible de cations métalliques justifie l'emploi dans un premier temps du carbonate de sodium. Le carbonate peut complexer les cations métalliques désextraits et évite ainsi le risque de précipitation des cations métalliques.

Une opération de traitement complémentaire consistant en une évaporation du solvant suivi d'une opération de rectification permet de récupérer une solution de TBP purifiée titrant 80 %, d'une part, et le diluant, d'autre part. L'évaporation permet d'éliminer les produits de dégradations les plus lourds (polymères…) et l'opération de rectification les éléments les plus légers. Cette dernière opération s'effectue en dehors des cycles d'extraction et périodiquement sur une fraction du solvant de l'usine.

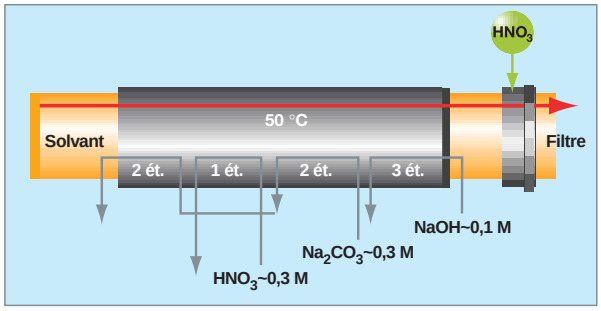


Fig. 53. Le traitement du solvant.

La technologie des appareils d'extraction

La mise en œuvre de procédés d'extraction liquide-liquide passe par la formation d'une aire interfaciale d'échange suffisamment grande pour permettre un transfert de matière quantitatif sur une échelle de temps donnée. Tous les appareils utilisés pour les opérations d'extraction du procédé PUREX ont ainsi en commun la création d'une émulsion conduisant à la génération d'une aire interfaciale importante, la coalescence de cette émulsion autorisant la séparation des phases après contact.

Trois types d'appareils d'extraction liquide-liquide sont habituellement utilisés dans le domaine du traitement des combustibles nucléaires : les mélangeurs-décanteurs (MD), les colonnes pulsées (CP) et les extracteurs centrifuges (EC). Ils sont décrits ci-après.

Mélangeurs-décanteurs

Les mélangeurs-décanteurs utilisés dans les usines de La Hague sont constitués d'appareils unitaires montés en batterie. La phase aqueuse et la phase organique circulent à contre-courant. Chaque appareil unitaire, dénommé habituellement étage, est constitué d'une chambre de mélange de forme cubique et d'une chambre de décantation parallélépipédique (fig. 55). La phase aqueuse et la phase organique sont introduites sous la chambre de mélange et une turbine qui y plonge, assure la formation de l'émulsion mais aussi le pompage des deux phases depuis les étages adjacents. La chambre de mélange est équipée de pales anti-vortex permettant d'augmenter l'efficacité du mélange et du pompage. L'émulsion se déverse vers le décanteur où s'effectue la séparation des phases. Pour limiter les entraînements d'une phase dans l'autre, on dispose dans le décanteur des plaques destinées à limiter l'extension de l'émulsion à l'ensemble du décanteur et favoriser la coalescence des gouttes.

Le niveau d'interphase dans le décanteur est piloté par un système de déversoirs qui utilise la différence de densité des phases et l'équilibre de pression qui s'établit.

Différentes améliorations ont été apportées, correspondant à des utilisations spécifiques rencontrées en environnement nucléaire :

- déversoirs sous vide pour faire varier le niveau d'interphase lorsque des variations de densité des phases sont attendues en régime transitoire ;

- dispositifs de recyclage de la phase aqueuse lorsque le ratio débit organique / débit aqueux est trop grand ou de la phase organique lorsque ce même ratio est trop petit : en l'absence de recyclage on montre en effet que la proportion de chacune des phases dans le mélangeur est dans le rapport de

La « radiolyse* » du TBP

La radiolyse du solvant du procédé PUREX conduit à un mélange de nombreux composés, la plupart étant à l'état de traces. En effet, en présence de rayonnement ionisant, des radicaux sont produits par radiolyse du TBP, du diluant mais également par radiolyse de l'eau et de l'acide nitrique présent dans le solvant. La radiolyse du TBP se traduit par la rupture de liaisons C-H, et, dans une moindre mesure, C-O, C-C et P-O, les radicaux formés pouvant se recombiner pour conduire à la formation de plusieurs familles de composés (fig. 54). La radiolyse conduit également à la formation de produits gazeux : H_2, CH_4, CO, CO_2, de composés hydrocarbonés C_1-C_4, et des composés azotés N_2, NO, N_2O and NO_2.

D'un point de vue quantitatif, le produit de radiolyse majoritaire est l'acide dibutylphosphorique (HDBP). Par exemple, pour une dose de 1,14 MGy absorbée par le système TBP-HNO_3 3M, la répartition molaire des produits de dégradation dans le solvant est la suivante : HDBP 65 %, H_2MBP 3 %, phosphates modifiés (composés II) 32 %, diphosphates (composés IV) 1,6 %, phosphate-phosphonate (composé V) 0,2 %.

En raison des propriétés complexantes ou tensioactives de certains produits de dégradation vis-à-vis des ions actinide, leur accumulation dans le solvant au cours des différents cycles d'extraction peut conduire à différents phénomènes :

- Formation de complexes d'uranium et de plutonium solubles en phase aqueuse, et non extractible par le TBP, qui peut conduire à une perte d'uranium et de plutonium en phase aqueuse ;
- diminution des performances de décontamination de l'uranium et du plutonium vis-à-vis des produits de fission, principalement le ruthénium, le zirconium, le cérium et le niobium ;
- formation de micro-émulsions et de « crasses », à l'interface des phases aqueuses et organiques susceptibles de gêner les transferts de matière entre les deux phases immiscibles ;
- modification des propriétés physicochimiques, et, en particulier, l'augmentation de la viscosité.

La dégradation radiolytique étant un phénomène inéluctable, un traitement adéquat permettant d'éliminer les produits gênants doit être mis en œuvre, en continu, pour régénérer les propriétés du solvant.

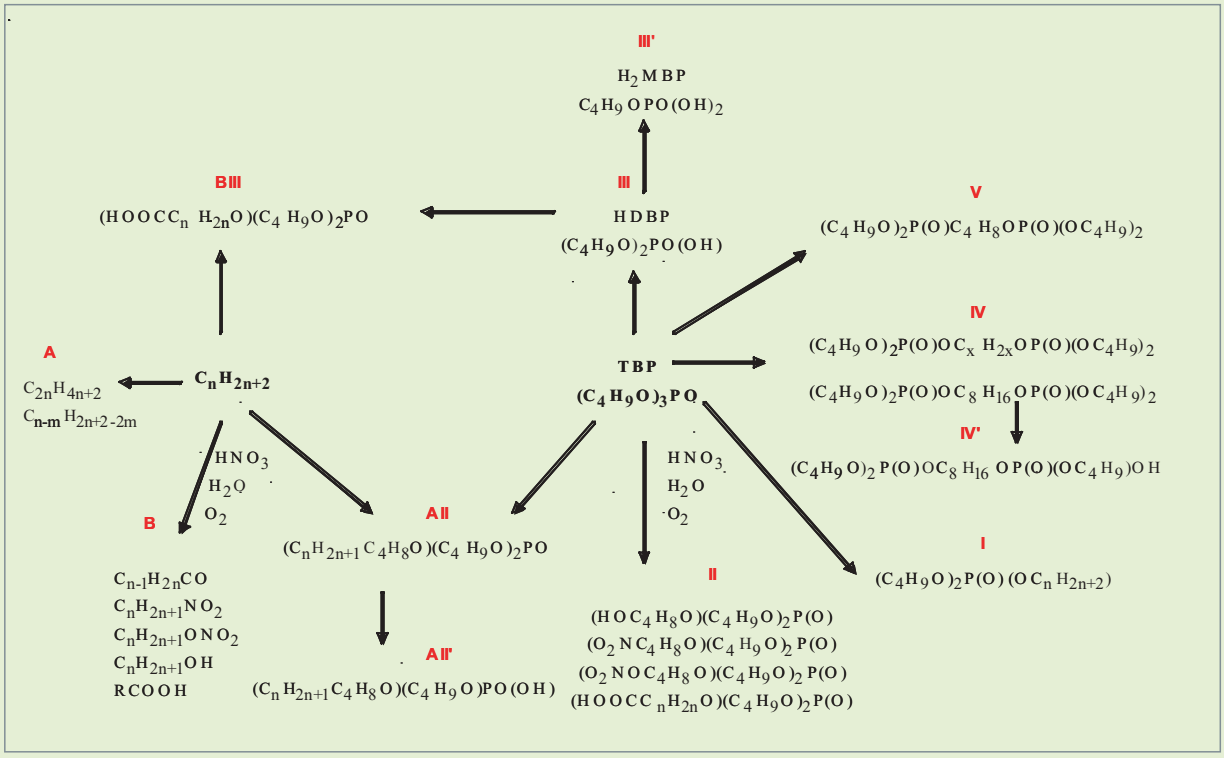


Fig. 54. La dégradation radiolytique du phosphate de tri-n-butyle.

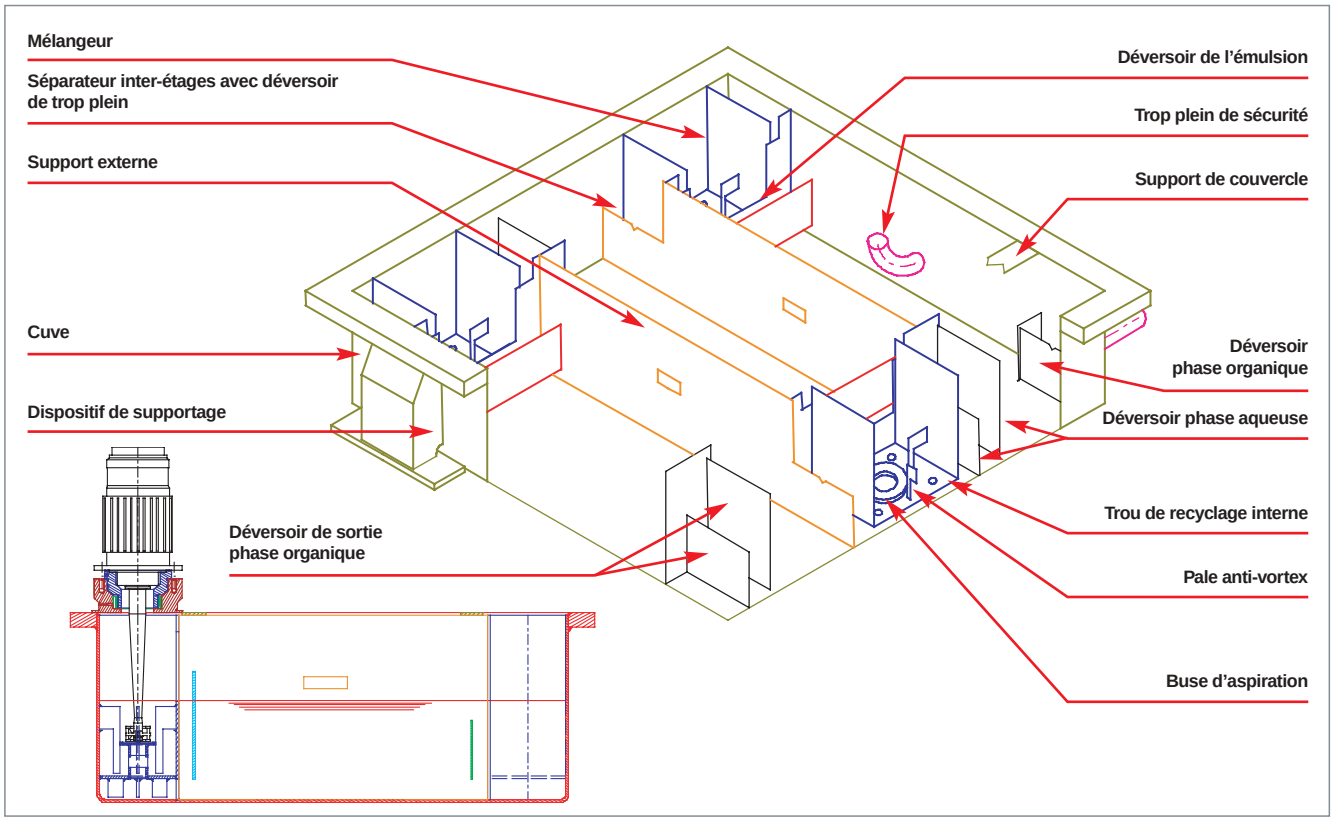


Fig. 55. Schéma d'un mélangeur-décanteur.

leurs débits entrants. Le recyclage permet de se ramener vers l'équilibre 50/50 ;

- mélangeurs décanteurs extra plats pour s'affranchir des contraintes de criticité ;
- maintenance des agitateurs à l'aide d'un caisson formant protection biologique quand le niveau d'activité est trop important pour permettre une intervention humaine ;
- instrumentation incluant notamment des détections neutroniques et différents dispositifs de mesures en ligne.

Les principaux avantages des mélangeurs-décanteurs sont leur efficacité (proche d'un étage théorique pour chaque étage réel) et leur flexibilité. Ils permettent, en effet, de travailler dans une large gamme de débits et sont faciles à piloter. Leurs inconvénients sont leur taille, se traduisant par des temps de séjour important des phases, conduisant à la dégradation du solvant par hydrolyse et radiolyse, leur sensibilité aux crasses d'interphase observées, en particulier, au premier cycle d'extraction et la nécessité d'assurer la maintenance des agitateurs. Les mélangeurs-décanteurs géométriquement sous critiques restent, par ailleurs, de capacité assez faible et sont plus délicats à conduire.

Colonnes pulsées

Contrairement aux mélangeurs décanteurs, les colonnes pulsées sont des contacteurs où chaque étage d'extraction n'y est pas individualisé. Il s'agit de d'appareils d'extraction à contact continu et une colonne est équivalente en terme d'efficacité à plusieurs étages théoriques montés en contre-courant.

Le principe de fonctionnement d'une colonne pulsée consiste à faire circuler le solvant (la phase légère) de bas en haut dans un cylindre vertical à contre courant de la phase aqueuse (lourde) immiscible (fig. 56). Deux modes de fonctionnement sont possibles : si la colonne est initialement remplie de solvant, la phase aqueuse se disperse et descend sous forme de gouttelettes qui vont coalescer dans le bas de l'appareil : c'est le mode de Fonctionnement Organique Continu (FOC). À l'inverse, si la colonne est remplie de phase aqueuse, c'est la phase organique qui se disperse et monte sous forme de gouttelettes qui vont coalescer dans le haut de l'appareil : c'est le mode de Fonctionnement Aqueux Continu (FAC). Afin de produire et d'entretenir l'émulsion dans la colonne, un mouvement de va-et-vient des liquides est produit via une jambe de pulsation reliée à la colonne en partie basse. Ce mouvement se superpose au débit des phases et crée des turbulences au niveau d'obstacles disposés dans la colonne. Constitués généralement de disques perforés, ils sont appelés habituellement sous le terme générique de *« garnissages »*.

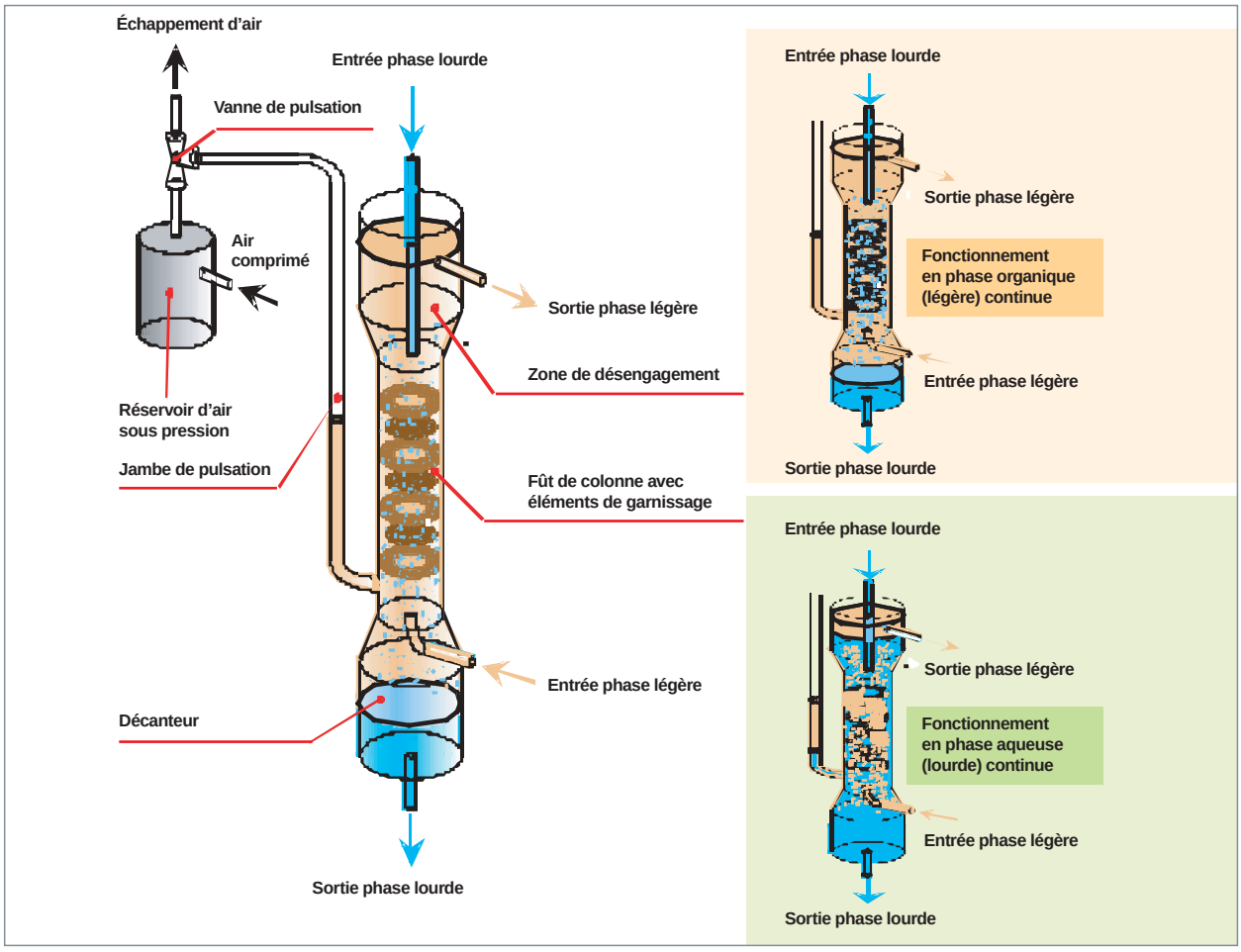


Fig. 56. Schéma de principe d'une colonne pulsée.

Des développements spécifiques ont été réalisés par le CEA pour prendre en compte les très sévères contraintes relatives au traitement des combustibles nucléaires : il faut notamment garantir que les colonnes restent opérationnelles pendant la vie de l'usine, les possibilités d'intervention sur ce type d'équipement étant très limitées.

Parmi les principales options retenues on peut citer :

- la géométrie des colonnes du premier cycle a été choisie annulaire pour des raisons de criticité. Il a fallu développer des garnissages adaptés au regard de différents critères : type de plateaux, influence de la mouillabilité des surfaces, espacement des plateaux et son influence sur les pertes de charge, mélange axial…

- le choix d'un dispositif de pulsation pneumatique permet d'éviter tout contact entre les solutions radioactives et la vanne de pulsation ;

- l'adoption d'une valeur de pression de pulsation inférieure à la pression hydrostatique minimale de la colonne en fonctionnement garantit que de l'air de pulsation ne pourra pas être introduit dans la colonne si la vanne de pulsation reste bloquée en position sous pression ;

- les transferts de liquides entre colonnes (typiquement les colonnes des ateliers de La Hague ont une hauteur de fût de la colonne de 8 mètres) par gravité et par *air-lifts* (fig. 57) ;

- l'utilisation de cannes de bullage pour effectuer des mesures de pression à différentes cotes dans la colonne afin de déterminer le niveau d'interphase, la densité des phases et le poids de colonne qui traduit, en partie, le taux de rétention moyen de phase dispersée au sein de la colonne. La mise en œuvre de bullage permet de supprimer le contact des capteurs de pression avec les liquides radioactifs et autorise la maintenance des équipements électroniques, du fait de leur déport dans des zones où il est plus facile d'intervenir.

D'autres études plus spécifiques, ont été réalisées dans les cas où les opérations d'extraction comportaient la présence, soit de gaz produits *in situ* par réactions chimiques (désextraction du plutonium), ce qui a conduit à préconiser des dispositifs visant à limiter les entraînements de phase aqueuse dans la sortie solvant, soit la présence de matière en suspension pouvant nécessiter la mise en place de dispositifs de chasse au niveau de l'interphase.

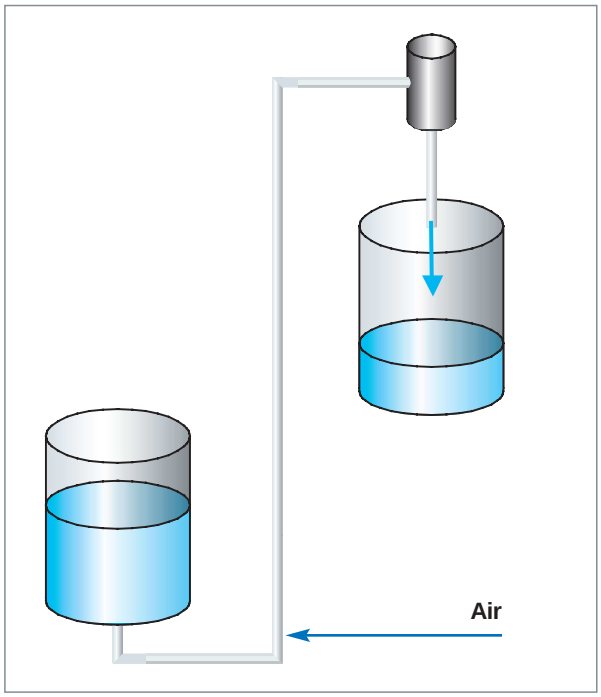


Fig. 57. Schéma de principe d'un *air lift*. Ce dispositif permet la circulation de liquide par injection d'air en partie basse d'un tuyau vertical. La masse volumique plus faible du mélange ainsi créé conduit à la formation d'une colonne fluide plus haute qu'en l'absence d'air ce qui permet un écoulement gravitaire. Le débit liquide obtenu est fonction du débit d'air injecté.

Les principaux avantages des colonnes pulsées sont :
- l'absence d'opération de maintenance en zone radioactive ;
- la facilité de réaliser des colonnes de géométrie sous critique, même pour de fortes capacités (colonnes annulaires) ;
- la possibilité de limiter le temps de séjour de la phase organique en se plaçant en mode de fonctionnement aqueux continu (FAC) ;
- la faible sensibilité aux crasses et matières solides en suspension.

Les colonnes pulsées ont cependant quelques inconvénients :
- leur hauteur, qui peut avoir une incidence sur le génie civil de l'atelier ;
- une flexibilité limitée en terme de capacité : Une colonne dimensionnée pour une capacité donnée verra ses performances d'extraction chuter si on la fait fonctionner à capacité moitié ;
- la nécessité de réaliser une « chasse » des matières que l'on traite, si on est contraint de faire un arrêt de quelques heures. À l'inverse, les batteries de mélangeurs décanteurs peuvent être arrêtées en l'état puis redémarrées (si le procédé mis en œuvre ne comporte pas d'étape contrôlée par une cinétique de réaction chimique) ;
- un temps de séjour du solvant important en fonctionnement organique continu.

Extracteurs centrifuges

Alors que les colonnes pulsées ont été développées en visant à disposer d'un appareil simple et robuste pour lequel les opérations de maintenances ont été déplacés dans des zones périphériques, les extracteurs centrifuges multiétagés utilisés dans certains ateliers de traitement du combustible (fig. 58) sont de conception mécanique beaucoup plus complexe et nécessitent une maintenance délicate utilisant des dispositifs d'intervention intégrant une protection radiologique adaptée.

Le schéma de principe d'un étage d'extracteur centrifuge est présenté sur la figure 59. Il est constitué d'un bol tournant suivant un axe vertical. Les deux phases y circulent à contre-courant dans la zone annulaire périphérique qui comporte, au niveau de chaque étage :

- une chambre d'agitation dans laquelle trempe un disque solidaire du noyau de l'appareil et qui est fixe ;

- une chambre de décantation qui met à profit l'accélération centrifuge pour réaliser la décantation des phases.

Des déversoirs et des canaux permettent l'écoulement des phases à contre-courant.

Fig. 58. Éclaté d'un extracteur centrifuge Robatel utilisé à l'usine de La Hague.

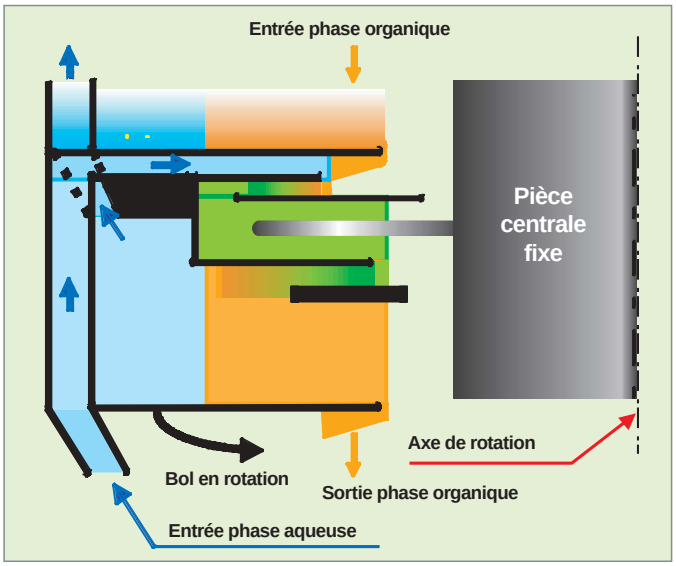


Fig. 59. Schéma de principe d'un extracteur centrifuge (détail d'un étage).

Le principal avantage des extracteurs centrifuges réside dans leur compacité. Le temps de séjour se compte en secondes, d'où une forte limitation de la radiolyse du solvant, un inventaire matière très réduit et une mise à l'équilibre chimique très rapide. En revanche, ce type d'appareil ne tolère pas les solides qui vont obstruer les canaux de circulation en périphérie. Il n'est pas adapté aux opérations d'extraction présentant des cinétiques lentes. Il est nécessaire de surveiller l'échauffement de l'appareil, compte tenu de la puissance d'agitation transmise aux fluides.

Mise en œuvre industrielle à La Hague

Les trois types d'appareils d'extraction sont utilisés dans les usines UP3 et UP2-800. Le tableau 9 ci-après précise les choix qui ont été faits.

La modélisation hydrodynamique des colonnes pulsées

Même si le fonctionnement des ateliers de La Hague a démontré les performances des colonnes pulsées qui y ont été implantées, l'optimisation du dimensionnement de ces appareils dans le cadre d'usines futures nécessite de modéliser leur fonctionnement afin de mieux quantifier l'influence des paramètres géométriques et opératoires qui gouvernent l'efficacité de ces appareils.

La modélisation de l'écoulement de la phase continue considérée comme seule présente dans la colonne (cas monophasique) a ainsi permis de décrire, par résolution des équations de la mécanique des fluides (code CAST3M développé au CEA), le mélange axial induit par l'agitation des phases dans la colonne : à partir de l'évolution du champ de vitesse calculé, on peut simuler la dispersion d'un traceur coloré (fig. 60) et en déduire le coefficient de mélange axial. Les valeurs ainsi déterminées sont cohérentes avec celles déterminées expérimentalement par traçage colorimétrique.

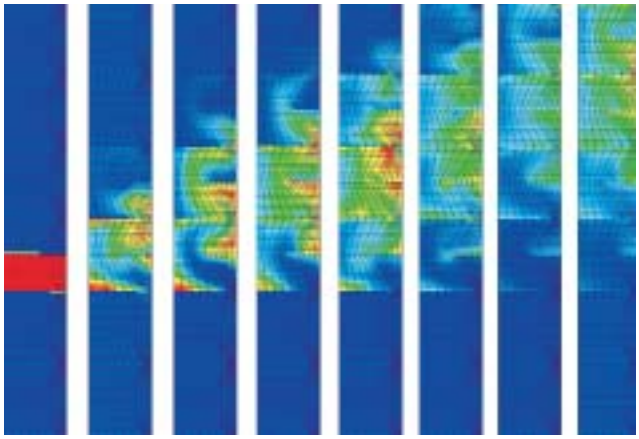


Fig. 60. Simulation de la dispersion d'un traceur au sein d'une colonne pulsée à l'aide du logiciel CAST3M développé au CEA.

Tableau 9.

Appareils d'extraction mis en œuvre dans les usines de La Hague

Usine	Atelier	Appareil mis en œuvre
UP3/UP2-800	Extraction premier cycle	Colonnes pulsées annulaires
UP3	Séparation uranium/plutonium premier cycle	Batteries de mélangeurs-décanteurs
UP2-800	Séparation uranium/plutonium premier cycle	Colonnes pulsées annulaires
UP3/UP2-800	Désextraction uranium premier cycle	Batteries de mélangeurs-décanteurs
UP3/UP2-800	Purification uranium	Batteries de mélangeurs-décanteurs
UP3	Purification plutonium	Colonnes pulsées
UP2-800	Purification plutonium	Extracteurs centrifuges
UP3/UP2-800	Régénération solvant	Batteries de mélangeurs-décanteurs

La modélisation du procédé PUREX. Le code PAREX

Le procédé PUREX doit permettre d'atteindre des hautes performances, tant vis-à-vis du rendement de la récupération des produits à recycler que de leur purification, et ce, en garantissant la sûreté et la pérennité des opérations. De ce fait, les opérations unitaires de génie chimique, et notamment les opérations d'extraction liquide-liquide mises en œuvre dans ce procédé, doivent satisfaire à des contraintes multiples et particulièrement strictes.

Par ailleurs, le choix des paramètres opératoires des différentes opérations élémentaires résultent souvent d'un compromis entre la performance attendue du procédé et la robustesse de fonctionnement, notamment au regard des risques d'accumulation ou de perte de matière fissile. Si l'uranium et le plutonium constituent les éléments d'intérêt que l'on cherche à récupérer, le comportement d'espèces minoritaires telles que les actinides mineurs ou certains produits de fission sont également à prendre en compte.

Pour permettre une réelle optimisation des procédés et face à l'exhaustivité requise lors de l'étude de certains de leurs aspects essentiels – telle que l'analyse du risque de criticité –, un effort important a été entrepris dès les années 70 dans le domaine de la modélisation des opérations d'extraction par solvant et s'est poursuivi depuis lors, surtout pendant la période de construction des usines de La Hague.

Le code PAREX, capable de simuler les opérations d'extraction mises en œuvre dans le procédé PUREX, a été construit progressivement pour répondre aux demandes liées à la construction des nouveaux ateliers d'extraction, tant sur le plan de la conception des schémas de fonctionnement des différents ateliers, des analyses de fonctionnement afférentes, que de l'aide à l'exploitation, lors de la mise en service des ateliers. Une démarche s'appuyant résolument sur la modélisation a ainsi été mise en œuvre pour le développement du procédé.

La démarche de modélisation

L'analyse phénoménologique permet de faire l'inventaire des phénomènes élémentaires (espèces chimiques, réactions de transfert de phase, réactions d'oxydoréduction, hydrodynamiques des réacteurs chimiques, thermiques…) dont la prise en compte est nécessaire au regard des résultats attendus. Cette étape permet d'établir une première hiérarchisation entre les phénomènes importants pour la modélisation du comportement d'une opération et ceux considérés comme secondaires qui pourront donc être négligés dans un premier temps. De plus cette étape permet d'évaluer le niveau d'interaction entre les phénomènes élémentaires, ce qui, conjointement à leur hiérarchisation, aide à définir le niveau de raffinement et de précision qui sera nécessaire lors de l'étape suivante de leur modélisation.

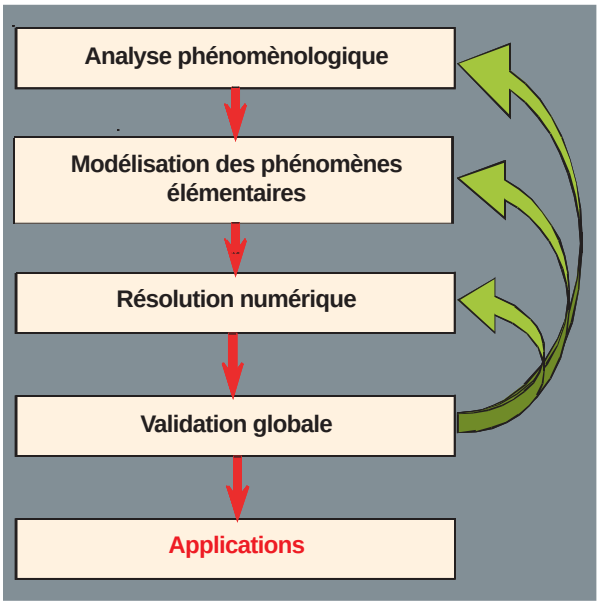


Fig. 61. Étapes de la démarche de modélisation du procédé PUREX.

L'étape de **modélisation des phénomènes élémentaires** a pour objectif, *in fine*, de proposer des lois mathématiques permettant de représenter ces phénomènes ainsi que l'identification des constantes de ces lois.

L'analyse des écarts entre les résultats calculés et ceux observés expérimentalement, lors de l'étape de **validation globale** du modèle, permet de détecter soit la nécessité de la prise en compte de phénomènes considérés comme négligeables en première approche, soit un ajustement des lois et/ou des constantes des phénomènes élémentaires (affinement de la représentation des phénomènes élémentaires).

L'opération de désextraction sélective du plutonium (voir « Les cycles d'extraction ») étant la plus complexe, l'analyse phénoménologique à la base de ce code a été effectuée en prenant en compte les caractéristiques de cette opération.

Ainsi, les principaux phénomènes physicochimiques pris en compte dans le code PAREX sont :

- le *partage des espèces* : équilibre thermodynamique d'extraction par le solvant ;
- la *cinétique du transfert de matière interphase* : prise en compte du fait que l'équilibre thermodynamique d'extraction n'est pas atteint instantanément ;
- les *cinétiques des réactions d'oxydoréduction* ;
- les *particularités des contacteurs liquide-liquide* : modélisation du génie chimique des extracteurs permettant de prendre en compte l'incidence de l'hydrodynamique au sein des extracteurs sur leur efficacité ;
- les *phénomènes thermiques* : prise en compte des enthalpies des réactions chimiques, des échanges thermiques avec l'atmosphère ambiante ainsi que les sources de chaleur d'origine mécanique notamment dans le cas des extracteurs centrifuges.

L'analyse phénoménologique a, de plus, permis de montrer, d'une part, que tous ces phénomènes sont couplés et que, d'autre part, une attention particulière doit être portée notamment sur la modélisation du partage des espèces, ainsi que sur certaines cinétiques d'oxydoréduction pour les opérations de désextraction réductrices du plutonium. À titre d'illustration vis-à-vis du partage, les opérations d'extraction liquide-liquide étant effectuées par la mise en œuvre d'équilibres successifs (étages théoriques), la propagation d'erreur est de type exponentielle. Pour le procédé PUREX tel que mis en œuvre à La Hague où chaque opération nécessite environ 8 étages théoriques, une erreur systématique de 10 % sur le calcul d'un coefficient de partage se traduira par une erreur d'un facteur 2 sur la concentration en sortie de ces étages.

Modélisation du partage des espèces

Dans le cas de l'opération de partition U/Pu du procédé PUREX, par exemple, l'une des plus complexe du procédé PUREX, plus d'une dizaine espèces chimiques sont à prendre en compte : l'acide nitrique, l'uranium aux états d'oxydation (IV) et (VI), le plutonium aux états d'oxydation (III), (IV) et (VI), le neptunium aux états d'oxydation (IV), (V) et (VI), l'acide nitreux, l'acide azothydrique (NH_3), le nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5NO_3$). Par ailleurs, le partage de chacune d'entre elles interagit sur celui des autres espèces mises en jeu.

Pour la modélisation des équilibres de partage dans le cadre de cette opération, il a donc été nécessaire d'utiliser une approche basée sur une représentation des réactions d'extraction liquide-liquide des espèces considérées. À titre d'exemple, la réaction d'extraction de l'U(VI) par le TBP est classiquement représentée par l'équilibre suivant :

$$UO_2^{2+}{}_{aq} + 2NO_3^-{}_{aq} + 2TBP_{org} \Leftrightarrow (UO_2(NO_3)_2,2TBP)_{org}$$

Pour cet équilibre, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{U(VI)} = \frac{[UO_2(NO_3)_2,2TBP]_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq}[NO_3^-]_{aq}^2[TBP]_{org}^2} \bullet \frac{\gamma_{U(VI)_{org}}}{\gamma_{U(VI)_{aq}}\gamma_{NO_3\,aq}^2\gamma_{TBP\,org}^2}$$

où [M] représente la concentration de l'espèce M dans la phase considérée, γ_M son coefficient d'activité et K_M la constante thermodynamique de cet équilibre d'extraction.

Pour calculer les coefficients de partage en fonction des concentrations des espèces, il faut donc déterminer la constante d'équilibre et les coefficients d'activité des espèces en phase aqueuse et organique. Une approche de type semi-empirique a été retenue pour déterminer ces coefficients de partage. Cette approche est fondée sur la constatation que les coefficients d'activités en phase aqueuse dépendent principalement de la molalité nitrate (espèce majoritaire dans cette phase) et que ceux relatifs à la phase organique varient peu dans le domaine considéré (la phase organique est alors considérée comme une solution idéale). La comparaison des données de partage calculées à l'aide de ce modèle avec les données expérimentales est globalement satisfaisante.

L'amélioration de la simulation du partage des espèces mises en jeu nécessite la prise en compte plus fine des effets de milieu. La première voie explorée consiste à utiliser le concept des solutions simples (Zdanovskii - Mikulin) pour le calcul des écarts à l'idéalité des solutions aqueuses. Cette approche est intéressante, car elle permet d'affiner la représentation et d'étendre le domaine chimique d'application. Des acquisitions expérimentales en cours permettront d'accroître le nombre d'espèces prises en compte dans le modèle.

Modélisation de la cinétique de transfert de matière interphase

En extraction liquide/liquide, l'interface aqueux-organique est le site de la réaction de complexation entre le soluté en phase aqueuse et l'extractant TBP en phase organique. Ainsi trois étapes interviennent lors du transfert de matière :

- le transfert du soluté par diffusion (turbulente et moléculaire) en phase aqueuse ;
- la réaction chimique proprement dite, qui a lieu à l'interface ;
- le transfert du soluté par diffusion (turbulente et moléculaire) en phase organique.

Le modèle retenu dans le code PAREX pour représenter ces trois étapes est basé sur la théorie du double film où chaque phase est partagée en deux régions distinctes :

- le cœur de la phase où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations. Dans cette zone, les concentrations sont constantes ;
- une couche mince au voisinage de l'interface, dite « couche limite diffusionnelle » ou « couche de diffusion », où le fluide est en écoulement laminaire. Dans cette zone, le transfert de soluté se fait alors par diffusion moléculaire suivant la loi de Fick en régime stationnaire.

Le profil de concentration du soluté transféré entre les deux phases, obtenu à l'aide de cette théorie, est représenté sur la figure 62.

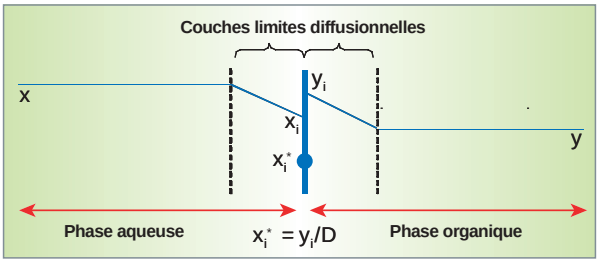


Fig. 62. Profil de concentration du soluté transféré découlant de la théorie du double film. x et y représentent les concentrations au cœur des phases aqueuse et organique, xi et yi les concentrations au niveau de l'interface, et D le coefficient de partage (relié à l'équilibre thermodynamique).

L'expression du flux de transfert de matière par unité de surface est la suivante :

$$\Phi = k_x (x - x_i) = k_e (x_i - x_i^*) = k_y (y_i - y) \ (mol.s^{-1}.m^{-2})$$

où k_x, k_y représentent les constantes cinétiques de transfert diffusionnelles (fonction notamment des conditions d'agitation des phases) et k_e la constante cinétique de transfert associée à la réaction chimique interfaciale. Il est important de noter, à ce sujet, que les techniques expérimentales utilisées pour mesurer ces cinétiques de transfert ne permettent généralement pas d'accéder directement qu'à une donnée globale intégrant les différentes étapes du transfert.

La cinétique du transfert est évidemment proportionnelle à l'aire de l'interface entre les deux phases, mises généralement en contact sous la forme d'une émulsion dont la taille des gouttes est déterminée par les phénomènes de rupture et de coalescence.

Dans la pratique, l'expérience montre que le produit de l'aire interfaciale et de la constante de transfert, souvent estimé par comparaison des profils calculés aux profils expérimentaux, peut être considéré comme relativement constant pour un système d'extraction et un type de contacteur donné, sans dégrader sensiblement la précision des calculs.

Les progrès continus dans le domaine de la simulation numérique de la mécanique des fluides et leur couplage à la chimie permettront de mieux appréhender les phénomènes de rupture et de coalescence. De même, ces techniques devraient s'avérer précieuses vis-à-vis de l'interprétation des résultats des méthodes expérimentales (p. ex. : cellules à aire interfaciale fixe, gouttes uniques…) utilisées pour la détermination des cinétiques de transfert, notamment par une représentation plus fine des étapes de transfert par diffusion dans chaque phase au voisinage de l'interface.

Modélisation des cinétiques des réactions d'oxydo-réduction

Il est possible d'écrire un grand nombre de réactions d'oxydo-réduction dans le procédé PUREX. L'étude des cinétiques des réactions chimiques y est donc très complexe. Cela se traduit par d'apparentes divergences entre les différentes lois cinétiques publiées (divergences souvent expliquées par des domaines chimiques d'études différents et généralement restreints). Si ces divergences sont, en général, peu importantes pour les réactions se déroulant en phase aqueuse, il n'en est pas de même pour celles se produisant en phase organique (beaucoup moins étudiées, par ailleurs). La modélisation de ces cinétiques redox, outre une compilation/confrontation des lois publiées, nécessite donc parfois une réinterprétation des données cinétiques, afin de proposer des lois et des constantes cinétiques utilisables sur l'intégralité du domaine chimique que doit couvrir le code de simulation.

Modélisation des contacteurs liquide-liquide

Les différents types de contacteurs liquide-liquide peuvent être classés en deux familles :

- les contacteurs compartimentés qui comprennent les mélangeurs-décanteurs et les extracteurs centrifuges ;
- les contacteurs continus de type colonnes pulsées ou agitées.

La famille des contacteurs compartimentés se caractérise par l'existence de deux zones : une zone de mélange où les deux phases sont émulsionnées (dispersion d'une phase sous la forme de gouttes dans la seconde) et une zone de décantation où les deux phases se séparent sous l'effet de la force gravitaire ou centrifuge.

Les équations de bilans du modèle ont été établies à partir des hypothèses suivantes :

1. Les différentes zones (mélangeurs, décanteurs aqueux, décanteurs organiques) sont considérées comme des réacteurs parfaitement agités. Ce qui revient à écrire que les concentrations des différentes espèces dans une zone sont homogènes et identiques à celles du flux de sortie.

2. Pas de transfert de matière interphase dans les décanteurs (transfert négligeable du fait d'une surface de contact entre les phases très restreint).

Dans le cas des contacteurs continus, le comportement de chaque phase est classiquement représenté à l'aide du modèle piston-diffusion faisant intervenir en particulier une constante de mélange axial pour chaque phase. Des corrélations représentant l'évolution des constantes de mélange axial de chaque phase du procédé PUREX en fonction de la géométrie des colonnes à garnissage disques-couronnes et des conditions de pulsation sont disponibles dans la littérature.

Qualification des codes

L'étape de qualification des codes, essentielle dans le processus de développement, comporte deux niveaux. Tout d'abord, il s'agit de s'assurer de la bonne représentation des phénomènes élémentaires en s'appuyant sur des études expérimentales spécifiques (données thermodynamiques, cinétiques chimiques...). Dans le cas de la partition uranium-plutonium, cela a permis de mieux cibler les campagnes d'acquisition de données à effectuer et d'améliorer, autant que possible, notre connaissance des mécanismes réactionnels (fig. 63).

Il s'agit ensuite d'effectuer une validation globale du code par confrontation des résultats de calculs à ceux d'essais appliqués dans des installations pilotes de laboratoire, voire lorsqu'ils sont disponibles, à des résultats d'exploitation d'unités industrielles. C'est à ce niveau que l'on apprécie la précision du code et la nécessité d'une remise en cause soit de l'ana-

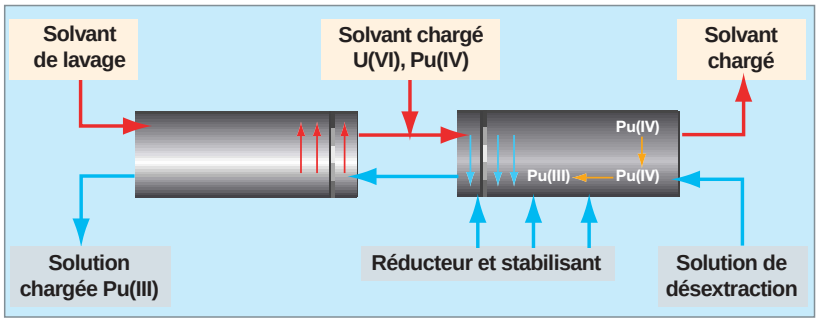


Fig. 63a. Modélisation de l'opération de partition U/Pu [1].

lyse phénoménologique initiale soit des lois représentant les phénomènes élémentaires.

Après la mise en service des ateliers d'extraction des usines de La Hague, les résultats d'exploitation des principaux ateliers de purification continuent d'être collectés et confrontés aux résultats de simulation du code PAREX. Ces collectes se font soit à l'occasion d'une campagne de traitement de combustible nouveau (combustible MOX, combustible à taux de combustion plus élevé), soit en soutien au développement de projet d'usine nouvelle. Ces données permettent de cerner avec précision les domaines de validité du code et de cibler les évolutions nécessaires à entreprendre en liaison soit avec les besoins de l'exploitation soit avec des projets d'usines nouvelles.

Exemples d'applications du modèle procédé validé

Conception/optimisation des schémas de procédé

Ces modèles sont des outils particulièrement utiles lors des phases préliminaires de conception des ateliers. Ils constituent, de plus, un complément indispensable à l'expérimentation, en permettant la transposition à l'échelle industrielle de performances mesurées sur des installations de laboratoire ou par le biais de réactifs de simulation. C'est particulièrement le cas dans la conception des ateliers d'extraction où l'utilisation de ces modèles permet de caractériser l'efficacité des appareils d'extraction ou de prévoir les performances des opérations complexes mettant en jeu de nombreuses réactions aux aspects cinétiques primordiaux (cas de la partition uranium/plutonium où des réactions d'oxydoréduction sont mises en œuvre au sein des appareils d'extraction).

Cette méthodologie qui consiste à transposer au moyen de codes numériques les connaissances établies en laboratoire a été utilisée avec succès pour la mise au point du schéma de fonctionnement des ateliers d'extraction des usines de La Hague [2].

L'intérêt de ces modèles a été encore récemment confirmé lors de la conception des schémas des procédés DIAMEX et SANEX, puisqu'ils ont favorisé l'élaboration de schémas de procédés permettant d'atteindre les performances requises avec un nombre restreint d'acquisitions de données de base et d'essais d'intégration.

Pour les besoins de l'exploitation, le code PAREX demeure un outil précieux pour analyser finement le fonctionnement du

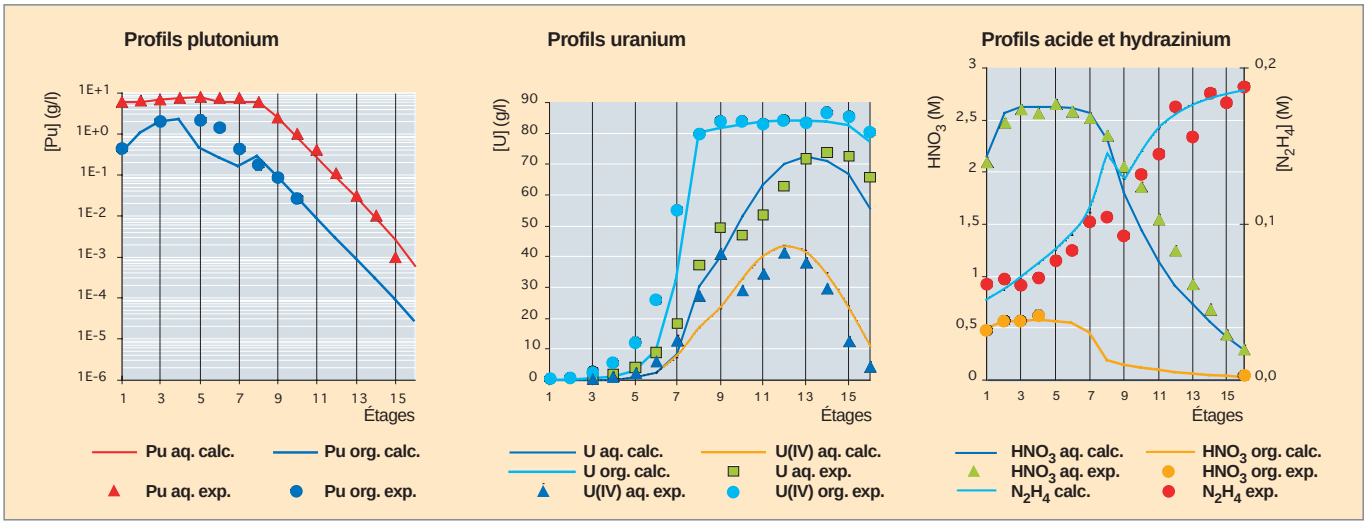


Fig. 63b. Modélisation de l'opération de partition U/Pu [1].

procédé pour comprendre la cause de performances constatées en deçà de celles attendues et d'élaborer des actions correctrices. Ce peut-être également des optimisations des procédures d'exploitation, voire des évolutions du schéma de fonctionnement lui-même.

Analyse de sûreté des ateliers

La disponibilité de modèles de connaissance s'avère, par ailleurs, indispensable au regard de l'exhaustivité requise par les analyses de sûreté des ateliers industriels. Pour ces analyses, la démarche comprend deux étapes [3] :

1. une analyse des régimes permanents dont le but est la détermination, pour chacun des paramètres opératoires (débits, concentrations des divers flux...), du dérèglement maximum admissible vis-à-vis des phénomènes rédhibitoires (accumulation ou fuite de matière fissile dans les raffinats). Cette analyse permet, par la même occasion, de déterminer les grandeurs d'état les plus pertinentes pour le contrôle du procédé ;

2. une analyse des régimes transitoires, pour les dérèglements des paramètres opératoires les plus sensibles, qui consiste à apprécier la dynamique du procédé en cas de dysfonctionnement, à vérifier la fiabilité des paramètres d'état retenus pour le suivi du procédé, et enfin élaborer les procédures permettant de ramener le procédé vers un état de fonctionnement prédéterminé en respectant strictement les contraintes d'exploitation (sûreté en particulier).

Des analyses de sensibilité de chacun des ateliers d'extraction de La Hague ont été menées selon cette méthodologie, et des études similaires sont menées systématiquement lorsque les caractéristiques du combustible évoluent.

Outils d'aide à l'exploitation

Des outils d'aide à la conduite des ateliers d'extraction ont été construits à partir des modèles numériques de simulation du procédé précédemment décrits. Ils s'agit essentiellement d'un outil de calcul de schéma de fonctionnement automatique (PROCD), permettant l'adaptation aisée du schéma opératoire de l'atelier aux fluctuations de la charge à traiter et celles des flux de réactifs, ainsi que d'un simulateur de formation (SIMULEX) destiné à fournir aux opérateurs une meilleure appréhension du comportement de l'atelier.

Des développements sont actuellement entrepris pour regrouper en un seul outil l'ensemble de ces fonctionnalités, afin de faciliter l'accès à des utilisateurs non expert aux fonctionnalités du code sur site.

Références

[1] P. Baron et B. Boullis, « *Modelling of uranium/plutonium splitting in PUREX process I.* » Chem. E. Symposium series n° 103, Extraction'87, p.323 – DOUNREAY, June 23-26 1987.

[2] P. Baron, B.Dinh, B.Mauborgne, B. Gillet, F. Drain, « *Plutonium purification cycle in centrifugal extractors: comparative study of flowsheet using U(IV) or HAN.* »

[3] B. Dinh, B. Mauborgne, P. Baron, « *Fuel reprocessing: safety analysis of extraction cycles* ». OCDE/NEA/CSNI Specialist Meeting on Safety and Risk Assessment in Fuel Cycle Facilities. October, 1991, Tokyo, Japan.

Binh Dinh, Pascal Baron,
Département radiochimie et procédés,
Jean Duhamet,
Département de technologie du cycle

Avec le concours de Laurence Berthon et Philippe Moisy,
Département radiochimie et procédés

Élaboration des produits finis dans le cadre du procédé PUREX

En fin du traitement du combustible usé, les actinides valorisables, le plutonium et l'uranium, sont très généralement convertis en oxyde à l'issue des opérations de séparation et purification, afin de les conditionner sous une forme solide stable. Dans le procédé PUREX, ces deux actinides sont gérés séparément dès le premier cycle de séparation, jusqu'à la conversion en produit fini d'une solution purifiée de chacun des deux actinides séparés en milieu acide nitrique.

L'uranium se présente, en fin du traitement, sous forme d'une solution de nitrate d'uranyle concentrée et sa conversion en oxyde, le plus souvent différée, intervient dans des unités de production spécifiques pour des besoins à moyen ou à long terme. Une solution de nitrate d'uranyle et le nitrate d'uranyle solide peuvent, en effet, être conditionnés de manière relativement stable à l'échelle de quelques années. Si besoin, de manière assez similaire à l'uranium naturel issu des mines, cet uranium de retraitement peut être utilisé, après réenrichissement, comme matière première dans la fabrication d'un combustible UOX neuf.

Le plutonium, en raison de l'activité spécifique de ses principaux isotopes, induit des phénomènes de radiolyse qui, associés à une gestion contraignante du risque criticité, limitent la possibilité d'entreposer durablement des volumes importants de solution de nitrate de plutonium. En conséquence, à l'issue des cycles d'extraction et de purification, cet actinide est converti en ligne en oxyde PuO_2. Le conditionnement de cette phase solide particulièrement stable, son entreposage avant réutilisation et la valorisation de cette matière, majoritairement fissile, dans un combustible de type MOX, sont maîtrisés à l'échelle industrielle.

Voies de conversion en oxyde de l'uranium

Les principales voies de conversion en oxyde de l'uranium (sans distinction entre l'uranium de traitement (**URT***) et l'uranium naturel) procèdent via une précipitation en solution de cet actinide sous forme d'un polymère de coordination dont la structure dépend du **ligand*** complexant et précipitant. Le degré d'oxydation initial en solution de l'uranium est (VI), ce qui correspond au degré le plus stable en milieu nitrique. La conversion en oxyde, que ce soit en UO_2 sous atmosphère inerte/réductrice ou en U_3O_8 voire UO_3 sous atmosphère oxydante, est assurée par un traitement thermique.

Le procédé de conversion, exploité par AREVA depuis 1996 pour l'URT, est basé sur une précipitation du peroxyde d'uranium UO_4 par l'eau oxygénée. En France, une des principales usines de conversion en oxyde de l'uranium de traitement est l'unité TU-5 d'AREVA NC de Pierrelatte, d'une capacité maximale de 1 600 t/an (production en 2003 : 1 518 t de U_3O_8). La majeure partie de cet oxyde est actuellement conditionnée et entreposée avant réutilisation.

Moins répandues, les voies de conversion par dénitration thermique sont fréquemment mentionnées à l'occasion de développements à plus petite échelle ou à un niveau prospectif, avec l'intérêt avancé de limiter la production d'effluents liquides et d'accroître la compacité de l'opération. Leur principe repose sur la succession plus ou moins rapide des étapes suivantes sous l'effet de la température : concentration à sec de la solution de nitrate d'uranyle, déshydratation des sels de nitrate d'uranyle formés et dénitration du solide jusqu'au stade oxyde. Les effluents gazeux produits sont H_2O et des oxydes d'azote NOx aisément recyclables. Une future industrialisation plus généralisée de la dénitration pour la conversion en oxyde de l'uranium suppose la maîtrise des caractéristiques physiques du solide produit. Mis au point relativement récemment par COMURHEX, le procédé de dénitration ISOFLASH, par exemple, cible cet objectif, en exploitant un effet thermomécanique lors de l'injection de la solution au sein d'un gaz porté à haute température, qui entraîne une pulvérisation et une dénitration instantanée de l'uranium entrant, assurant l'obtention d'un oxyde divisé, UO_3, aux caractéristiques recherchées.

Voies de conversion en oxyde du plutonium

La principale voie de conversion en oxyde du plutonium est la conversion oxalique.

Deux variantes ont été industrialisées :
- la première basée sur la précipitation de l'oxalate de Pu(IV) et actuellement la plus communément exploitée à l'échelle industrielle, notamment dans les ateliers R4 et T4 d'AREVA à La Hague ;
- la seconde procédant via une précipitation en conditions réductrices de l'oxalate de Pu(III).

La première bénéficie d'un recul industriel de près de 50 ans attestant la robustesse, la simplicité et la sûreté de son exploitation.

La seconde permet d'obtenir, dans des conditions définies, un précipité aisément filtrable et une poudre oxyde directement pastillable, et ainsi de satisfaire ponctuellement des besoins souvent plus spécifiques (par exemple, la production de dioxyde de PuO_2 pour les sources dans les programmes spatiaux).

L'intérêt majeur de la conversion oxalique est d'utiliser un réactif, l'acide oxalique, qui ne produit pas d'effluent problématique (le traitement thermique et le recyclage des effluents produisent essentiellement H_2O, CO et CO_2).

En dehors de la conversion oxalique, la conversion peroxyde a été ponctuellement utilisée aux États-Unis et la dénitration thermique par plasmachimie en Russie à des fins militaires.

L'ensemble des variantes de conversion en oxyde du plutonium conduisent au PuO_2, oxyde le plus stable en conditions « ambiantes ». À ce jour, compte tenu de son recyclage dans les combustibles MOX, cet oxyde est le principal produit valorisé du traitement du combustible usé par le procédé PUREX. Environ 10 % de l'électricité produite en France sont produits par cette matière recyclée, permettant en parallèle d'économiser les ressources naturelles d'uranium, tout en diminuant par ailleurs très significativement la **radiotoxicité potentielle*** des déchets ultimes.

Production du PuO_2 par conversion oxalique dans les usines de retraitement d'AREVA La Hague

Retour d'expérience industriel [1]

La conversion oxalique du nitrate de Pu(IV) en oxyde est exploitée industriellement depuis plus de cinquante ans pour l'élaboration du principal produit fini du procédé PUREX, sous forme d'une poudre de PuO_2 conditionnée.

Schématiquement, les réactions chimiques associées aux opérations successives de précipitation oxalique et de calcination en oxyde, peuvent être représentées ainsi :

- Précipitation :
  $Pu(NO_3)_4 + 2\ H_2C_2O_4 + 6\ H_2O \rightarrow Pu(C_2O_4)_2{,}6H_2O + 4\ HNO_3$
- Calcination :
  $Pu(C_2O_4)_2{,}6H_2O \rightarrow PuO_2 + 6\ H_2O + 2\ CO + 2\ CO_2$

Depuis la conception du procédé, très tôt dans l'histoire du plutonium, et son exploitation industrielle notamment à l'usine UP1 à Marcoule, dans les années 50, et à La Hague depuis 1966, la maîtrise de ce procédé a atteint un stade très avancé. Les mises en service successives à La Hague de T4 à UP3 en 1989 et de R4 à UP2-800 en 2001 (remplaçant le précédent

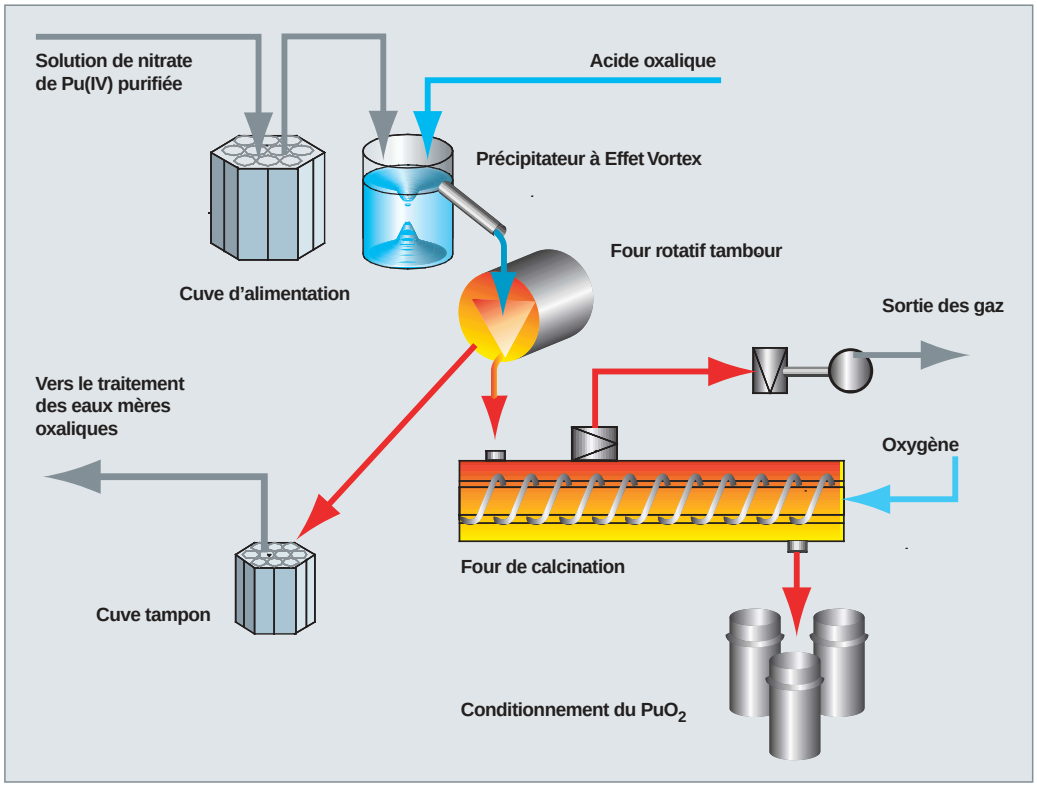


Fig. 64. Schéma de principe du procédé continu de conversion oxalique du Pu(IV) en oxyde à La Hague.

atelier MAPu), principales installations actuellement dans le monde, dotent AREVA NC d'une capacité totale de production dépassant 100 kg/jour.

La précipitation en continu est conduite dans un réacteur à effet vortex, agité par un barreau magnétique, assurant l'écoulement de la suspension de précipité par un trop-plein et évitant ainsi l'accumulation de solide dans le réacteur. Le précipité est ensuite séparé de la solution, lavé et essoré, sur un filtre rotatif à tambour, d'où il est introduit en continu et par gravité dans le four de calcination. Ce four équipé d'une vis sans fin, permet d'assurer, toujours en continu, la transformation en oxyde du précipité oxalate, avant son conditionnement. L'ensemble de la ligne de production (fig. 64) est en géométrie sous-critique et en enceintes de confinement de type « **boîte à gants*** ».

Dans ces conditions, l'oxyde de plutonium produit présente des caractéristiques physicochimiques homogènes et reproductibles, en termes de pureté, de granulométrie, de surface spécifique, de teneur en eau et d'aptitude à la frittabilité, assurant une conformité des lots aux spécifications pour un conditionnement sûr, puis un recyclage comme principale matière première pour la fabrication de MOX.

R&D en soutien à l'exploitation industrielle : modélisation des opérations du procédé

La conversion oxalique du Pu(IV) en PuO_2 comprend donc essentiellement une opération de précipitation de l'oxalate de Pu(IV) hexahydraté à partir d'une solution acide de nitrate de Pu(IV), dont une illustration à l'échelle laboratoire est représentée sur la figure 65, et un traitement thermique du précipité en présence d'oxygène pour l'obtention du PuO_2.

L'étape de précipitation oxalique conditionne assurément la pureté chimique et certaines propriétés du produit fini, du fait d'une sélectivité de cette précipitation dans des conditions

Fig. 65. Essai de conversion oxalique du Pu(IV) en oxyde à l'échelle laboratoire ; à gauche : le réacteur de précipitation à effet vortex ; à droite et en haut : le précipité oxalate lavé ; à droite et en bas : le produit de la conversion PuO_2 après calcination.

optimisées (assurant un facteur de décontamination supplémentaire vis-à-vis d'éventuelles impuretés résiduelles) et de l'accès à une phase solide divisée dont les caractéristiques physiques prédestinent celles de l'oxyde (la granulométrie de la poudre, et assez généralement sa microstructure). Cette particularité justifie que cette opération de procédé ait fait – et fasse encore – l'objet d'études de R&D au CEA/DEN, notamment dans une perspective de modélisation fine, qui puisse englober un grand nombre de paramètres disponibles. Cette démarche, soutenue par AREVA NC, vise à conforter la connaissance du procédé au-delà de l'expérience industrielle pour l'étendre si besoin à des évolutions d'exploitation ou de spécifications produit, tout en augmentant le taux de disponibilité des précipitateurs (une accumulation très progressive de précipité dans le réacteur nécessite des interventions de rinçage à fréquence donnée).

Les principales études dédiées à la modélisation de la précipitation remontent à 1994, et se poursuivent actuellement, pour identifier l'influence de chaque paramètre du procédé sur le fonctionnement du réacteur et l'évolution des caractéristiques physiques du précipité (la granulométrie en particulier).

À ce jour, trois types de modèles sont utilisés, selon l'objet de la simulation et le degré de précision requis :

- un modèle systémique, simple et robuste, pour prendre en compte macroscopiquement les effets des principaux paramètres qui influent sur le mélange des réactifs, tels le temps de séjour ou le mode d'injection des réactifs, par exemple ;

- un modèle couplant plus finement l'hydrodynamique locale dans le réacteur et la chimie de précipitation (solubilité et sursaturation, cinétiques de nucléation et de croissance cristalline, agglomération des cristallites) par le biais d'un code commercial de mécanique des fluides numérique *(Computational Fluid Dynamic ou CFD)* ;

- un modèle similaire au précédent, mais prenant en compte, au niveau du mélange notamment les phénomènes instationnaires, à l'aide d'un code CFD développé au CEA/DEN à Grenoble, TRIO-U, spécifiquement adapté aux besoins de simulation de la microstructure du précipité en fonction des paramètres chimiques et de génie chimique [2].

Les figures 66 et 67 illustrent respectivement une simulation couplée à des acquisitions de données expérimentales (ce couplage est crucial pour le développement et l'évaluation de la validité des modèles), et un exemple des résultats acquis récemment à l'aide du code CFD TRIO-U.

Jusqu'à une période récente, le traitement thermique du précipité jusqu'au stade oxyde a été souvent considéré comme une opération assez secondaire, avec une mise en œuvre essentiellement basée sur le retour d'expérience industriel. Le four de calcination ne nécessite en effet pas d'interventions

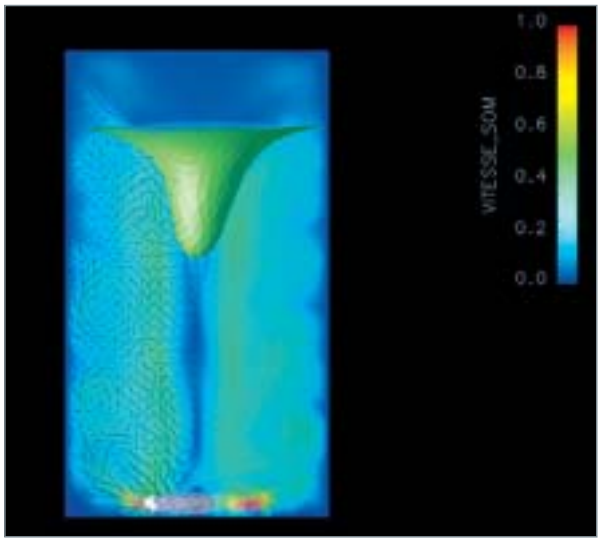


Fig. 66. Illustration d'une modélisation en régime instationnaire selon une approche de simulation des Grandes Echelles de la Turbulence à l'aide du code Trio_U développé par le CEA-Grenoble : représentation des champs de vecteurs vitesse sur un plan médian du réacteur [2].

particulières au niveau de l'exploitation, une fois que les paramètres ont été calés.

Depuis quelques années, en réponse au souhait de l'exploitant industriel de pouvoir relier précisément les paramètres de procédé aux principales caractéristiques du produit fini citées précédemment (dont certaines tributaires du traitement thermique), le CEA/DEN a tout d'abord reprécisé les séquences réactionnelles de décomposition thermique du précipité en oxyde. Les mécanismes établis rigoureusement et confrontés à des résultats antérieurs de l'état de l'art, ont permis de dénombrer jusqu'à six transitions réactionnelles élémentaires

Fig. 67. À gauche : premiers instants de la précipitation oxalique lors d'une injection de l'actinide dans le vortex forcé (Pu(IV) simulé par U(IV)) ; à droite : simulation de l'injection d'un traceur dans le vortex forcé [2].

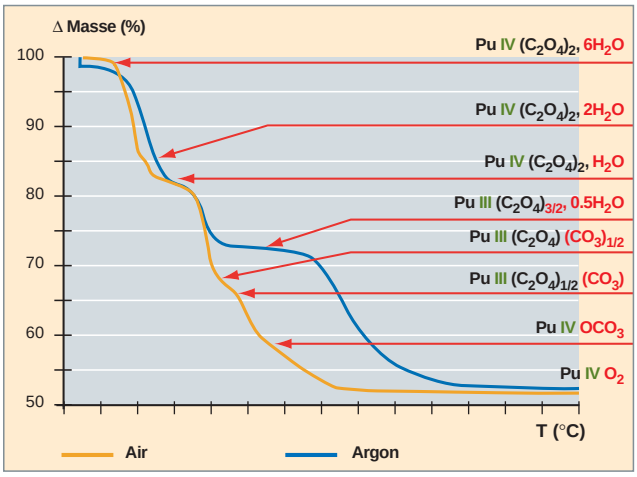


Fig. 68. Étapes de décomposition de l'oxalate de Pu(IV) hexahydraté en oxyde, sous air statique et sous argon [3].

(fig. 68), de la structure oxalate hexahydratée à l'oxyde final [3].

Il ne s'agit donc pas d'une opération anodine d'un point de vue chimique. Les profondes transformations structurales de la phase solide, associées à des dégagements de gaz de décomposition, dont certains présentent une réactivité immédiate ou au cours des transformations ultérieures, en phase gazeuse ou en surface du solide, modifient et orientent significativement les caractéristiques physicochimiques de la phase solide pour aboutir à celles du produit fini PuO_2. À partir de l'acquisition de ces nouvelles données de base, une démarche de modélisation, avec les mêmes objectifs que pour l'opération de précipitation, est actuellement au coeur d'une étude appliquée aux fours de calcination, menée conjointement avec l'ingénierie d'AREVA.

Références

[1] F.-J. Poncelet, J.-P. Moulin, N. Hubert, M-F Debreuille, S. Runge, *« Continuous precipitation and filtration, a process technology for liquid waste management »*, WM'01 Conference, February 25-March 1, 2001, Tucson, AZ.

[2] B. Zoppé, O. Lebaigue, F. Ducros, M. Bertrand, « Modélisation de l'écoulement dans un réacteur à effet vortex : étude du mélangeage », Récents progrès en génie des procédés, n° 95 – 2007.

[3] N. Vigier, S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, F. Abraham, *« Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide »*, Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 594-597, (2007).

Stéphane Grandjean,
Département radiochimie et procédés

Gestion et traitement des effluents liquides

Les opérations de traitement du combustible usé sont génératrices d'effluents radioactifs, en particulier liquides. Ces effluents ne peuvent être rejetés directement dans l'environnement et doivent être traités. La stratégie suivie dans les usines actuelles consiste à effectuer ces traitements en ligne pour éviter leur accumulation, en recyclant le plus possible les réactifs (acide nitrique et solvant) dans le procédé. Le traitement des effluents radioactifs est un maillon primordial dans la chaîne de gestion des déchets nucléaires. Les aspects « procédé » du traitement des effluents sont abordés ci-dessous ; les aspects « gestion des déchets » associés sont traités dans la monographie DEN consacrée au conditionnement des déchets nucléaires.

Effluents liquides aqueux

Ces effluents peuvent être classés selon leur nature : effluents acides ou basiques, et selon leur niveau d'activité radiologique : haute activité (HA), moyenne activité (MA) ou faible activité (FA).

Des effluents acides destinés à la vitrification

Les effluents acides de haute activité proviennent des raffinats du premier cycle d'extraction et des concentrats des évaporateurs d'effluents de moyenne activité. Ils contiennent la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs présents dans les solutions de dissolution clarifiées. Ces effluents sont concentrés au maximum, compte tenu de la solubilité des différents nitrates, des possibilités d'évacuation de la chaleur des cuves d'entreposage, et des contraintes de corrosion des équipements. Ces concentrats de très haute activité (10^{14} Bq/l) sont destinés à être vitrifiés pour assurer une immobilisation durable des radionucléides qu'ils contiennent.

Afin d'éviter l'augmentation de la concentration d'acide nitrique à des valeurs trop élevées, l'option retenue dans les usines françaises consiste à maintenir constante l'acidité pendant cette opération (à une valeur d'environ 2 M) par ajout d'un réducteur (opération de « dénitration »). Les deux réducteurs les plus couramment utilisés sont le formol et l'acide formique.

Avec le formol (HCHO) et à acidité modérée, la réaction globale est la suivante :

$$2\ HNO_3 + HCHO \Rightarrow NO + NO_2 + CO_2 + 2\ H_2O$$

Avec l'acide formique (HCOOH), la réaction globale est la suivante :

$$2\ HNO_3 + 3\ HCOOH \Rightarrow 2\ NO + 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Ces deux réactions provoquent des vapeurs nitreuses (NO et NO_2) qui sont recombinées en acide nitrique, recyclé dans le procédé après une étape de concentration à environ 10 – 12 M.

La recombinaison des vapeurs nitreuses s'effectue simplement par un lavage des gaz à l'eau (ou à l'acide). La réaction globale s'écrit :

$$3\ NO_2 + H_2O \Rightarrow 2\ HNO_3 + NO$$

Pour que la recombinaison des vapeurs nitreuses soit la plus complète possible, il est nécessaire qu'il y ait une oxydation du NO en NO_2, généralement réalisée en phase gazeuse par de l'oxygène ou de l'air. Cette réaction étant lente, voire très lente pour les faibles concentrations en NO, c'est elle qui régira l'efficacité globale de la recombinaison.

Remarque : *une opération analogue de recombinaison des vapeurs nitreuses est effectuée sur les gaz de dissolution. Mais dans ce cas l'acide recombiné (acidité d'environ 3 M) est recyclé soit directement dans le dissolveur, soit vers la préparation de l'acide de dissolution du combustible.*

La concentration de l'acide recombiné s'effectue par simple distillation à pression atmosphérique (dans les usines françaises). Par distillation il est possible de produire des solutions d'acide nitrique de concentration variable (jusqu'à la concentration de l'**azéotrope***). Dans la pratique, on vise généralement des concentrations de 10 à 12 M.

Cet acide nitrique concentré contenant du tritium ne sera recyclé que dans l'amont du procédé, dans la zone dite « tritiée » de l'usine. Le tritium bénéficie, dans les usines de retraitement, d'une gestion particulière.

Le tritium dans les effluents

Le tritium produit lors de l'irradiation du combustible, du fait de son faible rayon atomique, diffuse facilement dans les matériaux. Dans l'oxyde irradié, cette diffusion est fonction du gradient thermique entre le cœur du combustible et la gaine, et, en fin d'irradiation, seule une fraction du tritium demeure dans l'oxyde. Lors de la dissolution du combustible, la fraction présente dans l'oxyde passe dans la solution de dissolution sous forme d'eau tritiée. Seule une très faible fraction (généralement moins de 1 %) s'échappe dans les gaz de dissolution sous forme principalement d'hydrogène tritié. Cette eau tritiée est confinée en amont de l'usine (dans la zone tritiée) par le biais d'un « barrage tritium » consistant en un lavage du solvant par de l'acide non tritié au niveau du premier cycle d'extraction. Cette gestion nécessite de disposer dans l'usine de deux ateliers distincts pour la récupération de l'acide nitrique. Le premier (RAT : Récupération Acide Tritiée) situé dans la zone tritiée traite les raffinats du premier cycle d'extraction et les effluents de la ligne de traitement des produits de fission. L'acide tritié ainsi récupéré est réutilisé pour les opérations de dissolution du combustible. Le second atelier (RANT : Récupération Acide Non Tritiée), dans la zone non tritiée, reçoit les autres effluents acide de l'usine.

Les effluents acides de moyenne activité proviennent des raffinats des cycles de purification du plutonium et de l'uranium. Ces solutions acides sont concentrées, le concentrat rejoignant les solutions de haute activité et le distillat étant rectifié dans la RANT pour fournir de l'acide non tritié concentré (10 à 12 M) réutilisé dans les ateliers d'extraction de la zone non tritiée.

Effluents basiques

Les effluents basiques proviennent des traitements alcalins (soude et carbonate) des solvants destinés à éliminer les composés acides issus de sa dégradation par hydrolyse et radiolyse. Leur destination diffère selon leur teneur en émetteurs *alpha*.

Les effluents les plus riches en émetteurs alpha proviennent du traitement du solvant du premier cycle d'extraction et des cycles de purification du plutonium. Ces effluents sont concentrés par évaporation. Les distillats sont dirigés vers une station de traitement des effluents (STE). L'option de référence pour la gestion des concentrats dans les usines actuelles est la vitrification en mélange avec les produits de fission. Cependant, outre la radioactivité, ces solutions contiennent les composés organiques acides éliminés du solvant (notamment l'acide dibutyl-phosphorique) qui sont détruits, afin de respecter les spécifications à l'entrée du calcinateur, soit en profitant de la radiolyse par les produits de fission, soit en réalisant un traitement oxydant en amont par l'eau oxygénée (réaction de Fenton).

Les effluents de faible activité en émetteurs *alpha*, provenant des traitements solvant des cycles de purification de l'uranium et du lavage des gaz de procédé, sont dirigés directement vers la STE.

Remarque : *les effluents basiques issus du lavage sodique des gaz de dissolution (destinés à piéger l'iode) sont dans le cas des usines de La Hague rejetés en mer, leur niveau de contamination étant inférieur aux limites de rejet.*

Effluents liquides organiques

Un traitement spécifique du solvant est rendu nécessaire en raison de l'efficacité limitée des lavages alcalins utilisés en ligne dans chaque cycle d'extraction, surtout vis-à-vis des produits de dégradation de masse moléculaire élevée et de l'accroissement du volume de solvant mis en œuvre, lié dans les usines actuelles, au lavage systématique des flux aqueux sortant des opérations d'extraction par du diluant. Cet excédent de solvant est traité par distillation sous pression réduite, dont résultent trois fractions :

- un diluant décontaminé, destiné à être recyclé vers les extractions et les lavages au diluant ;
- un solvant décontaminé avec une concentration de TBP élevée (de l'ordre de 80 % en volume), utilisé pour les ajustages de titre des solvants des différents cycles d'extraction ;
- un résidu, représentant moins de 1 % du solvant traité et contenant la majeure partie de la radioactivité et des produits de dégradation. Seul effluent organique produit, ce résidu est ensuite minéralisé et conditionné sous forme de déchet solide (voir « Les déchets solides du procédé PUREX », p. 79-82).

Les appareillages mis en œuvre dans les actuelles usines de La Hague tiennent compte de la sensibilité du TBP à la dégradation thermique nécessitant, compte tenu de sa température d'ébullition élevée (289 °C à la pression atmosphérique), d'opérer sous pression la plus réduite possible dans des équipements offrant des temps de séjour très brefs. La technologie du film ruisselant mise en place répond à ces contraintes (temps de séjour inférieur à la minute) et l'absence d'éléments mécaniques, contraignante pour un entretien en cellule blindée, est rendue possible par le choix d'un simple écoulement gravitaire, le mouillage efficace des parois étant assuré par une recirculation des solutions concentrées en tête d'évaporateurs.

Le procédé de traitement des effluents organiques comprend les principales étapes suivantes (fig. 69) :

- le lavage du solvant par de l'acide nitrique dilué afin d'éliminer les impuretés hydrosolubles ;

- la déshydratation du solvant dans un évaporateur à film ruisselant fonctionnant sous pression réduite (< 50 mbar) à contre-courant pour obtenir une bonne séparation des deux phases ;

- la séparation du résidu obtenu en évaporant ensemble, à environ 5-10 mbar, le diluant et la majeure partie du TBP dans deux évaporateurs à films ruisselants successifs :
  – le premier, fonctionnant à cocourant pour bénéficier du point d'ébullition le plus faible du mélange, a pour fonction de concentrer le flux de solvant d'un facteur 20 ;
  – le second, utilisé à contre courant afin de bénéficier d'un effet de rectification, est de géométrie adaptée à la diminution de débit liquide, permet de concentrer encore la solution d'un facteur 5 et d'isoler le résidu.

- la séparation dans une colonne de rectification, pourvue d'un garnissage à très faible perte de charge, entre le diluant pur (TBP < 200 ppm) en tête et un mélange riche en TBP en pied de colonne,

- un dévésiculeur est placé entre l'évaporateur et la colonne de rectification pour éviter l'entraînement de la radioactivité.

Isabelle Bisel,
Département radiochimie et procédés

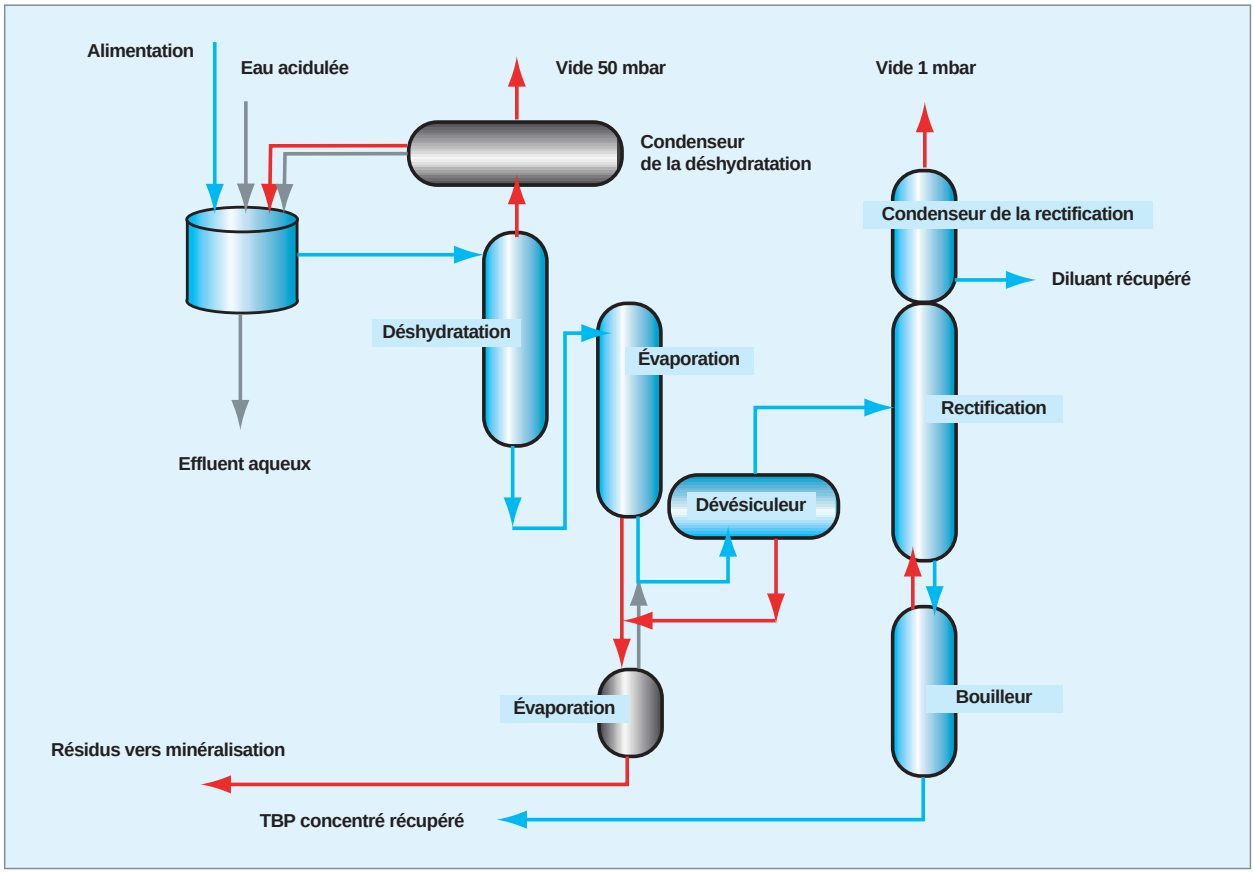


Fig. 69. Distillation du solvant, schéma de principe.

Les déchets solides du procédé PUREX

Une usine de traitement de combustibles nucléaires dans laquelle est mis en œuvre le procédé PUREX produit des matières valorisables (nitrate d'uranium et oxyde de plutonium) et des déchets conditionnés dits « déchets ultimes » majoritairement constitués par des colis de verres servant au conditionnement des actinides mineurs et de la quasi-totalité des **produits de fission*** ainsi que des colis de déchets de structure (coques et embouts) qui renferment l'essentiel des **produits d'activation*** formés au cours de l'irradiation en réacteur.

À côté de ces deux catégories de déchets sont aussi produits des déchets technologiques peu abondants et moins radioactifs associés à la mise en œuvre du procédé pour lesquels des traitements et conditionnement spécifiques sont aussi utilisés. Pour plus de détails, on pourra se reporter à la monographie DEN : Le Conditionnement des déchets nucléaires.

Classification des déchets PUREX

Dans ces usines, est mise œuvre une politique volontariste destinée à minimiser et à gérer avec le maximum d'efficacité les différents déchets solides. Il est habituel de répartir les déchets solides produits par le procédé PUREX dans deux catégories : les déchets de procédé et les déchets technologiques.

Les déchets solides de procédé du PUREX sont principalement :
- les calcinats des solutions de produits de fission ;
- les fines insolubles de dissolution ;
- les matériaux de structure des combustibles usés (pièces d'extrémité, coques) ;
- les résines échangeuses d'ions du traitement des eaux de piscine ;
- les pièges à iode.

Ces déchets de procédé font l'objet de conditionnement spécifique compatible avec l'exutoire auquel ils sont destinés. (voir monographie DEN : Le Conditionnement des déchets nucléaires.

Les principaux types de colis produits sont :
- les colis de produits de fission vitrifiés ;
- les colis de déchets cimentés ;
- les colis de déchets bitumés ;
- Les colis de déchets compactés.

Les déchets technologiques sont les matériels d'exploitation ou de maintenance ayant été ou ayant pu être en contact avec des matières radioactives issues des combustibles irradiés. Dans cette catégorie se retrouvent donc le gros matériel provenant des opérations de maintenance, mais aussi les équipements consommables utilisés en fonctionnement normal et les pièces d'usure, comme les lames de cisaille, ou le petit matériel contaminé au cours des interventions par le personnel. La majeure partie de ces déchets est généralement de faible ou très faible activité, mais on peut y retrouver aussi des équipements consommables de haute et très haute activité (comme, par exemple, les pots de vitrification).

Traitement et conditionnement des déchets de procédés et des déchets technologiques

Chaque catégorie de déchets produite dans une usine de traitement est traitée et conditionnée selon un procédé qui lui est propre. Lorsqu'ils respectent les spécifications techniques de stockage en surface, les colis sont envoyés vers un centre de stockage comme le site ANDRA dans l'Aube. Dans l'hypothèse inverse, ils sont entreposés en attente d'une solution définitive d'élimination. Le conditionnement des déchets radioactifs, issus du traitement des combustibles usés, est réalisé en ligne selon des standards industriels approuvés par l'autorité de sûreté. Il permet de conférer aux déchets une stabilité physique et chimique qui prévient leur dispersion dans l'environnement. En bout de chaîne, il aboutit à la production de colis permettant de rendre les déchets aisément manipulables (fig. 70).

Le flux principal (en volume) de déchets solides est constitué par les colis permettant de conditionner des éléments de structure.

Vitrifiés Compactés Cimentés Bitumés

Fig. 70. Les principaux types de colis de déchets.

Coques avant compactage | Coques après compactage

Fig. 71. Les coques avant et après compactage.

Les morceaux de gaines métalliques du combustible (coques en alliage de zirconium et embouts d'assemblage en Inconel®) récupérés après cisaillage de l'assemblage de combustible usé et dissolution dans l'acide nitrique sont compactés et conditionnés dans des conteneurs en acier inoxydable [CSD-C : Colis Standard de Déchets Compactés]. Ces déchets de procédé sont compactés, dans le rapport de 180 litres par tonne de combustible traité. La mise en œuvre de ce compactage est récente ; elle a permis de diminuer d'un facteur 4 le volume initial de ce type de déchets (fig. 71).

Les déchets technologiques de haute activité non susceptibles d'un stockage en surface peuvent aussi être compactés et placés dans les mêmes conteneurs en acier inoxydable. Le colis standard de déchets compactés (CSD-C) peut donc contenir des éléments de structure d'assemblages, ainsi que des déchets technologiques. Le taux de compactage moyen des déchets est de 65 % ; les galettes ainsi constituées sont empilées dans un conteneur en acier inoxydable, chaque conteneur contenant sept galettes. Les couvercles de ces conteneurs sont équipés d'évents en fritté métallique pour permettre l'évacuation des gaz de radiolyse. Le colis ainsi constitué ne comporte aucun matériau de blocage. Dans un souci de standardisation, ces conteneurs sont de même géométrie externe que le conteneur standard utilisé pour le traitement des effluents à vitrifier (CSD-V). L'atelier de compactage des coques de La Hague récemment mis en actif est dimensionné pour produire jusqu'à 2 400 CSD-C par an.

Les déchets technologiques de moyenne activité à vie longue, non compactables, sont cimentés et constituent des colis représentant seulement 0,1 % de l'activité initiale.

Les déchets incinérables de très faible activité sont conditionnés en fûts, dans un atelier spécialisé ; ils peuvent alors être évacués vers un incinérateur de déchets TFA (comme, par exemple, celui de CENTRACO à Bagnols-sur-Cèze).

Les déchets technologiques, faiblement radioactifs à vie courte, sont compactés et conditionnés en fûts métalliques ou enrobés dans du béton.

Les résines ayant servi à l'épuration de l'eau des piscines sont confinées dans des fûts eux-mêmes placés en conteneurs béton CBF-C (Conteneur Béton – Fibre métallique).

Déchets solides produits par le traitement d'effluents aqueux

Les colis de verres constituent le deuxième flux principal (en volume) de déchets solides. Les solutions de produits de fission (hautement radioactives : 2 % de la masse des produits irradiés mais 95 % de leur radioactivité) sont concentrées par évaporation avant d'être entreposées dans des cuves en aciers inoxydables munies d'équipement de refroidissement et de brassage permanent, ainsi que de systèmes de balayage en continu de l'hydrogène de radiolyse. Après une période de désactivation, ces solutions sont calcinées, puis mélangées à de la fritte de verre et fondues. La coulée de verre s'effectue dans des conteneurs en acier inoxydable (CSD-V : Colis Standard de Déchets Vitrifiés). Actuellement, la vitrification des produits de fission contenus dans une tonne de combustible usé produit 130 litres de déchets sous forme de verre radioactif coulé dans un conteneur répondant aux prescriptions des organismes de contrôle. Le verre est aujourd'hui le matériau (matrice) le plus durable utilisé industriellement pour accueillir et immobiliser un large inventaire de radionucléides très radioactifs.

Les autres procédés mis en œuvre favorisent un recyclage maximal des effluents aqueux, afin de minimiser les quantités produites et l'activité des ateliers dans lesquels ils ont été utilisés. En particulier, des évaporations successives permettent la décontamination et le rejet en mer, après contrôle, des effluents ainsi décontaminés. À l'origine de l'exploitation du procédé PUREX, une quantité d'effluents aqueux résiduels de faible activité et de moyenne activité pouvait être traitée dans une STEL (Station de Traitement des Effluents Liquides). Un traitement chimique (insolubilisation par coprécipitation) permettait d'éliminer les radioéléments qu'ils contenaient, les liquides faiblement actifs (ou très faiblement radioactifs) étant rejetés en mer en conformité avec les arrêtés de rejets de liquides et les boues précipitées, déshydratées, initialement enrobées dans du bitume et conditionnées dans des fûts avant entreposage. Une augmentation des capacités d'évaporation et un meilleur tri à la source des flux, ainsi qu'une amélioration significative des facteurs de décontamination à tous les niveaux des usines ont permis d'arrêter la production des enrobés bitumes, les solutions concentrées ultimes rejoignant un flux d'effluents vitrifiés.

Déchets solides produits par le traitement d'effluents organiques

Les purifications chimiques du procédé PUREX reposant sur l'extraction liquide-liquide, le solvant (TBP dilué dans un hydro-

carbure paraffinique) est principalement géré par des étapes de lavage et de distillation permettant son recyclage. Seule une très faible fraction nécessite d'être traitée selon un procédé de minéralisation par pyrolyse et de conditionnement dans un atelier spécifique. Dans cet atelier, le TBP usé, mélangé à 40 % d'huiles usagées ou de diluant, est mélangé à de l'eau calcaire contenant du magnésium et est utilisé pour alimenter un réacteur à pyrolyse dans lequel la chaleur permet l'évaporation de l'eau et du diluant, et aboutit à une réaction chimique du TBP avec l'hydroxyde de magnésium. Ce processus sépare ces produits en un jet gazeux, d'une part (butène, butanol, vapeur de dodécane, azote, et vapeur), et des cendres, d'autre part (un mélange d'oxyde de magnésium et de phosphates). Les gaz sont filtrés afin d'en séparer les fines poussières de phosphates de magnésium et de magnésie. Les vapeurs sont incinérées et les effluents gazeux émis par l'incinération épurés, filtrés et rejetés via une cheminée. Cette installation produit des colis cimentés stockables en surface.

Réduction des volumes et activité (PURETEX)

L'optimisation de la gestion des déchets d'une usine de retraitement a été essentiellement menée dans le cadre du programme PURETEX, réalisé pour la loi du 30 décembre 1991. Son objectif était de réduire globalement le volume et l'activité de l'ensemble des déchets de moyenne activité d'une usine de retraitement comme celle de La Hague.

Les études de recherche et développement répondant aux objectifs du programme PURETEX ont contribué à de significatifs progrès industriels :

- l'optimisation des traitement des effluents de faible et moyenne activité par évaporation et vitrification des concentrats d'évaporateur a permis d'éviter la production de colis de bitume dans lesquels étaient conditionnées initialement les boues issues du procédé de précipitation ; cela s'est traduit par une réduction du volume des déchets et par une baisse des rejets en mer ;

- un atelier de compactage des coques a été mis en service en 2002, remplaçant la cimentation des déchets de structure et permettant une réduction d'un facteur quatre du volume des colis les conditionnant ;

- une unité de conditionnement des déchets *alpha* (l'atelier UCD) a été mise en service en 1997. Elle permet de décontaminer certains des déchets technologiques *alpha* issus du traitement du combustible usé et de la fabrication de combustible MOX, après décontamination 70 % de ces déchets peuvent alors rejoindre un stockage de surface.

Un effort a aussi porté sur le conditionnement des déchets ultimes issus des usines de La Hague. Ce conditionnement a

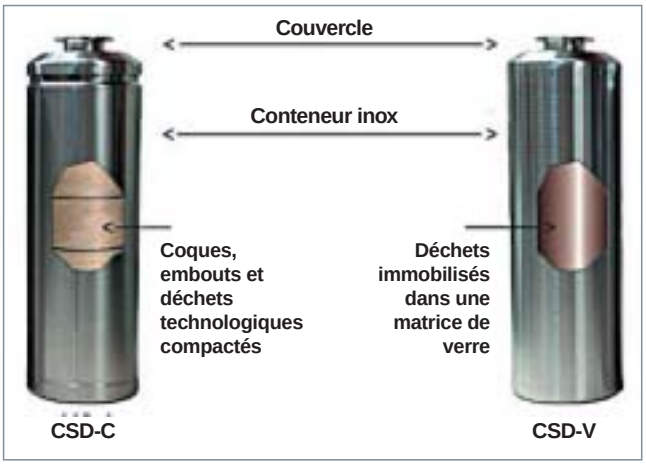


Fig. 72. Colis standard de déchets.

pu être fortement rationnalisé durant la dernière décennie grâce à l'utilisation d'un conteneur standard. Le conteneur standard de déchets (fig. 72) est destiné au stockage profond ; il contient la majorité des éléments à vie longue produits, c'est-à-dire aussi bien les produits de fission et actinides mineurs vitrifiés (dans le CSD-V) que les coques et embouts et déchets technologiques compactés (dans le CSD-C).

La figure 73 synthétise la réduction de volume des déchets solides de haute activité et à vie longue obtenue grâce à la mise en œuvre des résultats atteints dans le programme PURETEX.

Jean-Charles Broudic,
Département radiochimie et procédés

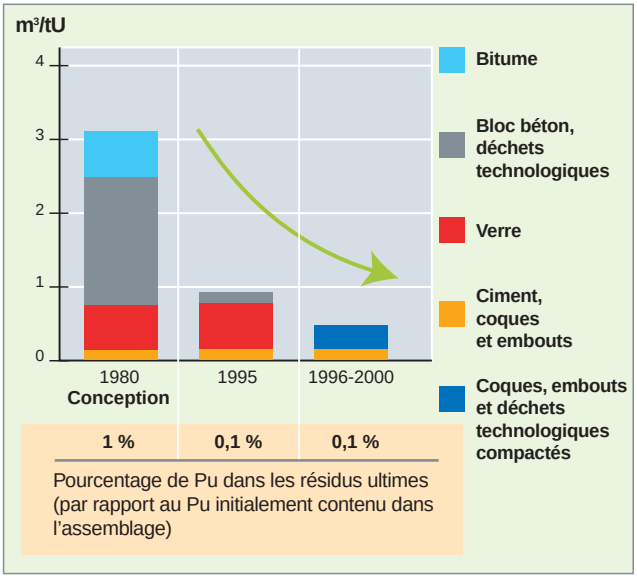
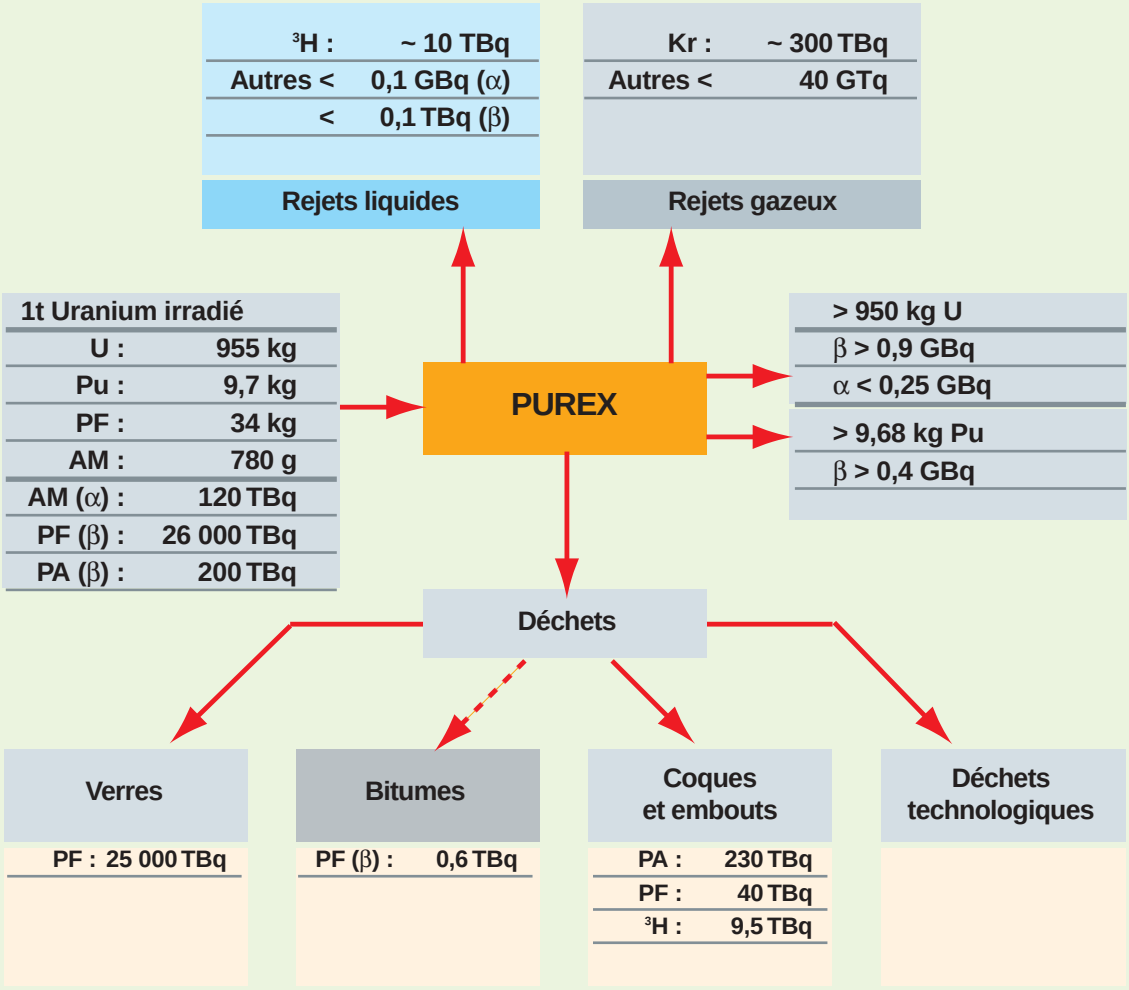


Fig. 73. Évolution des volumes de déchets conditionnés par l'usine UP3 de La Hague.

Le procédé PUREX

Bilan global des flux associés au traitement d'une tonne de combustible dans une usine du type de celle de La Hague



Vers une gestion groupée de l'uranium et du plutonium : le procédé COEX™

Coextraire l'uranium et le plutonium : le procédé COEX™

Le procédé COEX™ est une évolution du procédé PUREX, aménagé pour produire un mélange U+Pu (U/Pu > 20 %) et non plus du plutonium pur. L'intérêt est d'éviter la production de plutonium séparé pour réduire les risques de prolifération ; il est aussi de permettre l'obtention d'un oxyde mixte parfaitement homogène pour la fabrication de combustible MOX à performances améliorées.

Le schéma de fonctionnement proposé comporte une première partie assez similaire à celle du premier cycle de purification mis en œuvre dans l'usine UP2-800. La zone d'extraction est inchangée : il s'agit du schéma d'extraction avec les dispositions permettant d'éliminer le technétium. La zone de désextraction plutonium a été modifiée au niveau de la fonction de lavage uranium. Cette fonction a été légèrement altérée pour laisser de l'uranium dans le flux de production plutonium. Cette fonction permet d'extraire le neptunium du flux plutonium, et de diriger le neptunium ainsi extrait vers le flux de production uranium du cycle (fig. 74).

Pour rendre le plutonium à nouveau extractible par la phase solvant, on procède à un ajustage de la solution issue du 1er cycle par un accroissement de la concentration d'acide nitrique parallèlement à une réoxydation du plutonium au degré d'oxydation (IV), l'uranium étant ajusté au degré d'oxydation (VI). Ce flux est alors traité par un cycle U-Pu, ne comportant que les fonctions extraction et désextraction plutonium.

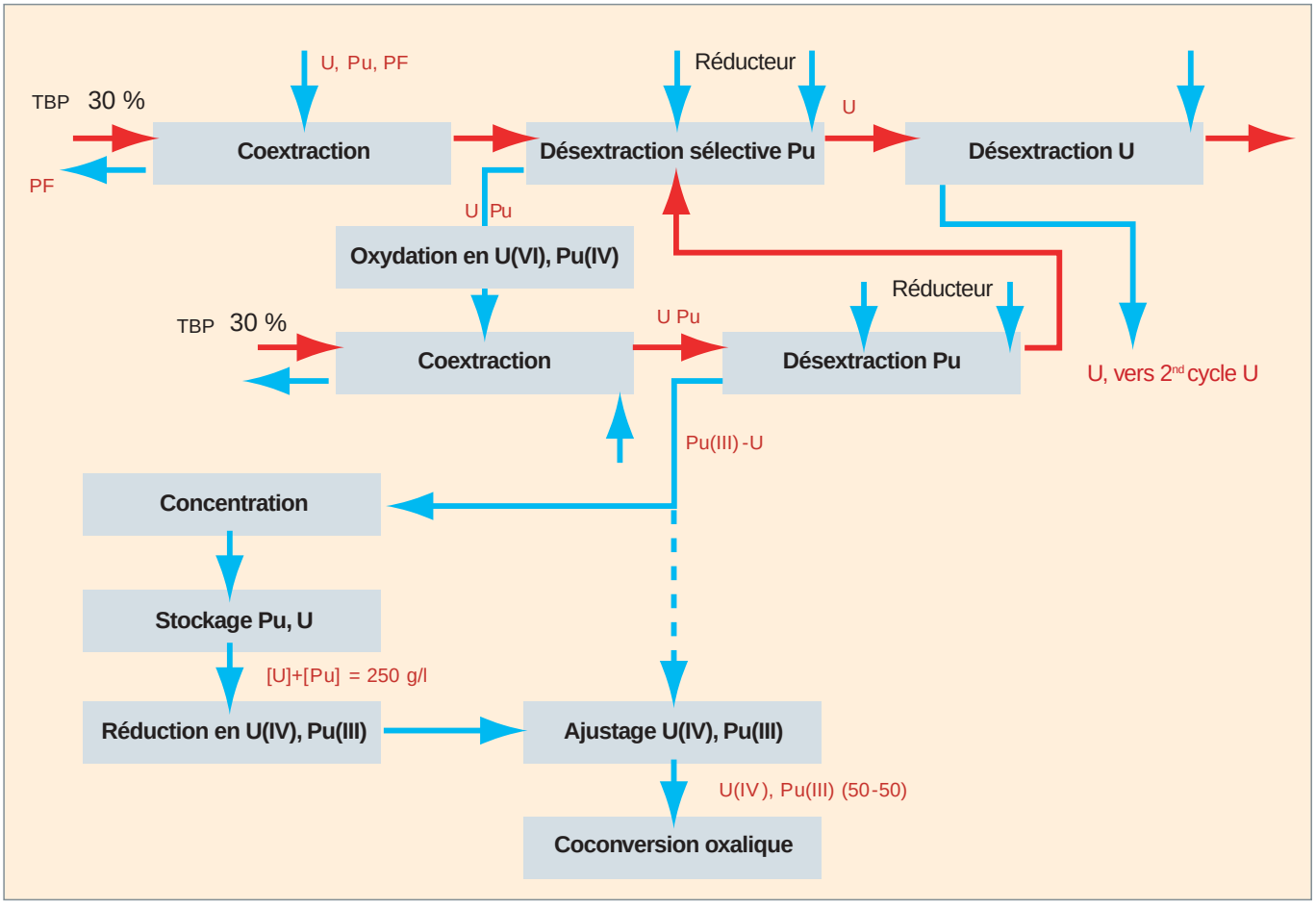


Fig. 74. Schéma de principe du procédé COEX™.

La désextraction réductrice du plutonium est effectuée par du nitrate d'hydroxylammonium.

Un appoint d'uranium est prévu en tête de cette opération pour ajuster le rapport Pu/U du flux de production. Enfin, le solvant déchargé est recyclé au niveau de l'opération de désextraction plutonium du cycle en amont. Cette disposition permet de tolérer une fuite plutonium dans le solvant déchargé et donc de limiter le nombre d'étages de l'opération de désextraction plutonium (d'où l'appellation « mini-cycle » pour ce cycle de purification complémentaire).

Second cycle uranium

Un second cycle uranium identique à ceux mis en œuvre sur le site de La Hague est également prévu pour, d'une part, parfaire la décontamination du flux uranium vis-à-vis des émetteurs β et γ, et, d'autre part, éliminer le neptunium.

Les schémas de séparation mis en œuvre dans le procédé COEX™ bénéficient du savoir-faire capitalisé lors de la conception réalisation mais aussi des résultats d'exploitation du procédé PUREX. La conception des cycles d'extraction s'appuie largement sur un outil de simulation validé par les études expérimentales menées pour les ateliers des usines de La Hague mais aussi par la confrontation avec les résultats d'exploitation industriels. Des variantes de schémas sont d'ailleurs déjà proposées pour des évolutions dans un futur proche permettant le recyclage du neptunium.

Coconversion de l'uranium et du plutonium dans le cadre de COEX™

La conversion conjointe de l'uranium et du plutonium permet d'éviter l'étape délicate du mélange-cobroyage de poudres d'oxydes séparées, actuellement mises en œuvre pour la fabrication du combustible MOX.

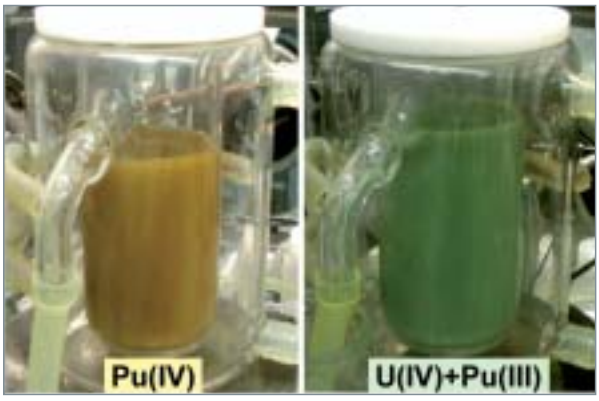


Fig. 76. À gauche : précipitation oxalique du Pu(IV) (échelle 1/60e du réacteur à effet vortex – REV – utilisé dans les ateliers du procédé PUREX actuel à La Hague ;
À droite : coprécipitation oxalique de U(IV) et de Pu(III) selon le procédé COEX™. (ATALANTE).

Depuis quelques années, diverses voies de coconversion sont ainsi revisitées ou conçues sur un principe chimique original pour innover dans la gestion de l'uranium et du plutonium. Le CEA/DEN, en partenariat avec AREVA NC, propose d'étendre la conversion oxalique en oxyde du Pu(IV), qui bénéficie d'un retour d'expérience industriel de plus de cinquante années, à la coconversion oxalique de l'uranium et du plutonium (fig. 75).

Associé au procédé COEX™, aucun nouveau réactif n'est introduit facilitant les études de sûreté à venir. Un génie chimique similaire peut être envisagé, ou optimisé sans réelle rupture technologique (fig. 76).

Au stade de la coconversion, l'innovation réside essentiellement dans l'adaptation des conditions chimiques à une coprécipitation quantitative des deux actinides à des degrés d'oxydation semblables ou non, dans la maîtrise de l'obtention de structures oxalate mixtes et dans la mise au point de condi-

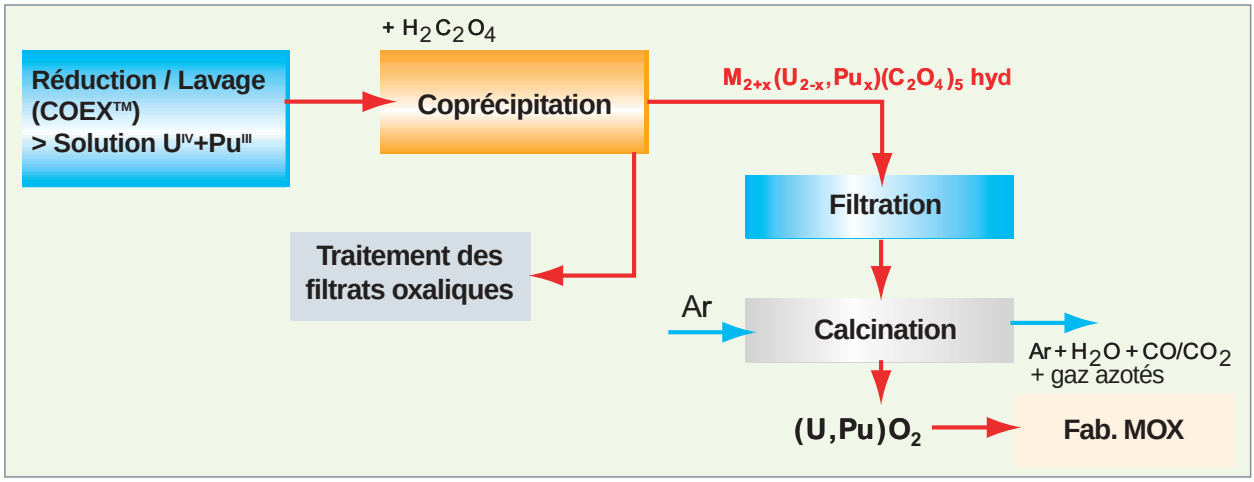


Fig. 75. Diagramme de procédé de la co-conversion oxalique de l'uranium et du plutonium en oxyde.

tions de calcination du coprécipité en oxyde de rapport oxygène/métal proche de 2,0 (soit en un oxyde mixte de type $(U,Pu)O_2$) tout en assurant l'élimination efficace des résidus carbonés. La qualité céramique ciblée des poudres d'oxyde mixte, si elle est équivalente à celle actuelle du PuO_2, permettrait de simplifier, voire d'éliminer, les étapes amont de mélange et cobroyage des poudres lors de l'élaboration du combustible selon un procédé de type MELOX. L'avancée majeure consiste, en effet, à remplacer ces étapes amont par une simple opération de dilution de l'oxyde mixte issu de la coconversion avec UO_2. En allant plus loin, avec un génie chimique adapté à de fortes capacités de production au niveau des opérations de coconversion, la suppression de cette étape de dilution pourrait devenir accessible, matérialisée par un pastillage direct de la poudre issue de la coconversion à la teneur en Pu ciblée.

Variantes de la coconversion oxalique en oxyde de l'uranium et du plutonium et choix de la référence U(IV)-Pu(III)

Parmi les variantes possibles et étudiées au CEA, la voie actuelle de référence est la variante U(IV)-Pu(III) de par les atouts suivants [1] :

- De façon inattendue, l'U(IV) et le Pu(III) cocristallisent au sein d'une même structure oxalate, assurant ainsi une répartition de ces deux actinides homogène à l'échelle moléculaire (fig. 77) ; Cette structure est une solution solide oxalate dans un large domaine de rapport molaire Pu/(U+Pu) : 0 à 50 % mol/mol ;

- la solubilité de cet oxalate mixte est très faible en solution acide nitrique et en excès d'acide oxalique : elle est équivalente à celle de l'oxalate de Pu(IV) précipité dans les ateliers actuels de l'usine de La Hague, assurant des rendements de coprécipitation supérieurs à 99% pour l'uranium et le plutonium et par voie de conséquence, une maîtrise de la composition en actinides du solide mixte ;

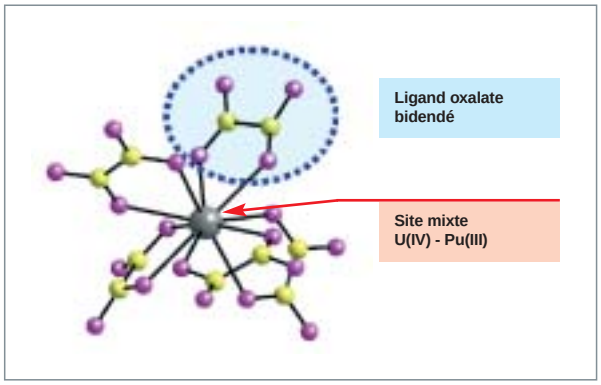


Fig. 77. Représentation de la structure mixte oxalate U(IV)-Pu-III) cocristallisée [2].

- la calcination de cet oxalate mixte sous atmosphère inerte produit une solution solide oxyde $(U,Pu)O_2$; l'homogénéité de la répartition de l'uranium et du plutonium à l'échelle moléculaire est ainsi conservée de la solution à l'oxyde ;

- une technologie semblable à celle des ateliers actuels de la fin plutonium à La Hague peut être utilisée ou, pour les besoins de plus grandes capacités de production, adaptée à partir d'une référence industrielle connue.

Cette dernière variante de coconversion présente ainsi des atouts certains dans le contexte de cycles du combustible avancés et pour de nouveaux projets d'usine associés à un contexte international attaché à réduire les risques de prolifération et à rendre le cycle du combustible aussi économique que possible, avec des exigences de sûreté élevées.

Un objectif majeur de la coconversion oxalique est de produire des oxydes mixtes dont les caractéristiques physicochimiques soient directement calées sur la fabrication du combustible, en offrant en particulier la *possibilité d'une utilisation directe de cette matière première sans traitement chimique ou mécanique spécifique supplémentaire*. Le passage par une étape de précipitation, associé à une connaissance du génie de la réaction chimique, rend cet objectif accessible pour les caractéristiques physiques suivantes : granulométrie, morphologie des particules et surface spécifique. Par ailleurs, à partir de la maîtrise à un niveau industriel de la conversion oxalique du Pu(IV), une connaissance des mécanismes réactionnels de transformation de l'oxalate mixte U-Pu en oxyde doit permettre d'obtenir des oxydes de grande pureté, avec un rapport molaire O/(U+Pu) ciblé.

Les critères de sûreté et de disponibilité des installations sont évidemment cruciaux : toute transformation d'un solide en température demeure une opération complexe, siège de multiples réactions chimiques à maîtriser en conditions normales et dégradées ; un tel fonctionnement en continu par coconversion oxalique est possible en produisant un coprécipité aussi filtrable et coulable que l'oxalate de Pu(IV) traité dans les usines actuelles, et en adaptant les conditions de calcination en oxyde.

D'un point de vue plus général, de PUREX à COEX™, l'évolution vers un procédé de coconversion oxalique U-Pu, associée à une adaptation d'un procédé de type MIMAS, présente les atouts potentiels suivants :

- Un procédé qui mélange uranium et plutonium sans jamais manipuler de plutonium séparé, ce qui réduit les risques de prolifération ;

- la solution solide oxyde $(U,Pu)O_2$ obtenue à la coconversion, produit fini du traitement du combustible usé par le procédé COEX™ et matière première pour la fabrication de MOX avancé, assure une meilleure homogénéité du plutonium dans

le combustible (en comparaison à l'opération amont actuel de cobroyage des poudres d'UO_2 et de PuO_2), ce qui laisse espérer un comportement amélioré en réacteur pour le combustible élaboré à partir de cette matière première et serait donc bénéfique à l'augmentation des taux de combustion ;

- la réduction de la contamination des installations et la limitation de l'exposition aux radiations au niveau de la fabrication du combustible élaboré à partir de la poudre COEX™ ;

- en découlerait également une gestion simplifiée du recyclage des rebuts de fabrication et probablement une solubilité améliorée du combustible MOX après irradiation (absence d'îlots de PuO_2).

Références

[1] S. Grandjean, A. Bérès, J. Rousselle, C. Maillard, « Procédé de co-précipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides », brevet n° WO 2005/119699.

[2] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *« Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions »*, Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 387-390 (2007).

Binh Dinh, et Stéphane Grandjean,
Département radiochimie et procédés

Les options techniques de traitement et de recyclage

Les options de traitement et de recyclage découlent des différentes stratégies envisagées pour le recyclage des combustibles des réacteurs nucléaires du futur et la gestion des déchets en respectant au mieux les principaux critères du forum international *Generation IV*, comme la préservation des ressources, l'économie du cycle, la sûreté, la diminution de la radiotoxicité des déchets et la non prolifération. Elles découlent aussi des orientations et considérations suivantes :

- Le déploiement industriel des usines de traitement recyclage doit être réalisé en harmonie avec le scénario d'évolution du parc de réacteurs (transition Génération II/III → Génération IV). Ainsi, comme l'indique la figure 78, le parc français serait constitué, au moins jusqu'à la fin du siècle, d'un mixte de réacteurs de génération III (EPR) et IV (réacteurs à neutrons rapides). Les usines du cycle devraient être alors capables de traiter indifféremment des combustibles « Eaux légères » et « Rapides » et de les refabriquer ;

- l'avancée des recherches laisse à penser que le premier réacteur de quatrième génération déployé industriellement sera un réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium avec un cœur nourricier oxyde (c'est cette option qui présente le moins de risques industriels). Toutefois, l'intérêt pour les combustibles carbures et pour les réacteurs à caloporteur gaz (haute température) restant toujours aussi grand laisse augurer une évolution vers ces types de combustible et de filière. La conception des procédés et des technologies de traitement et de recyclage devra intégrer ces évolutions ;

- le recyclage des produits de fission à vie longue est très difficile et n'est pas envisagé (voir « transmuter les radionucléides séparés », p.151-165). Concernant les actinides mineurs (américium, neptunium et curium), leur recyclage est prévu exclusivement dans les réacteurs de Génération IV ou en ADS. Dans ce contexte, les deux voies de transmutation envisageables – recyclage en mode homogène des actinides mineurs dans le cœur nourricier ou recyclage hétérogène des actinides mineurs dans des assemblages ou des cibles dédiés – sont encore ouvertes. De même, l'intérêt du recyclage du curium est encore à évaluer ;

- pour limiter les risques industriels, le procédé et les technologies du cycle ne devront pas être, au moins pour les premières évolutions d'usines, en rupture avec le procédé et les technologies des usines du cycle françaises actuelles (La Hague et MELOX). Ce principe qui privilégie la mise en œuvre d'une amélioration du procédé PUREX conduit à favoriser d'abord le multirecyclage de l'uranium et du plutonium puis à déployer progressivement les unités dédiées de recyclage des actinides mineurs. Un scénario de déploiement des usines de recyclage est donné sur la figure 79 suivant la transition du parc de réacteurs Génération II → Génération III → Génération IV. Cette approche de recyclage progressif des actinides (uranium et plutonium d'abord puis les actinides mineurs) dans les réacteurs de génération IV impose le développement et la mise en œuvre de procédés de traitement et de recyclage compatibles entre eux : les produits de sortie de l'un ont les caractéristiques des produits d'entrée de l'autre.

- le renforcement du cycle au risque de prolifération imposera vraisemblablement pour les nouvelles usines, en plus de contrôles en ligne renforcés du plutonium, la mise en œuvre de procédés interdisant la production de flux de matières utilisables directement à des fins de prolifération et à terme l'intégration des opérations de traitement-recyclage (réception des assemblages usés à une extrémité de l'usine et sortie d'assemblages prêts à être chargés en réacteur à l'autre extrémité).

- la perspective d'une énergie nucléaire gérant mieux ses déchets laisse augurer des enjeux industriels importants. Le CEA s'y prépare en mettant à disposition des industriels un

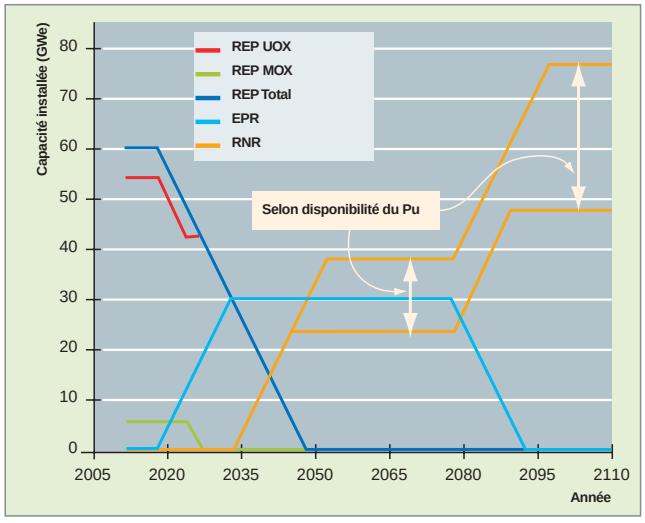


Fig. 78. Scénario EDF de déploiement du parc français de réacteurs.

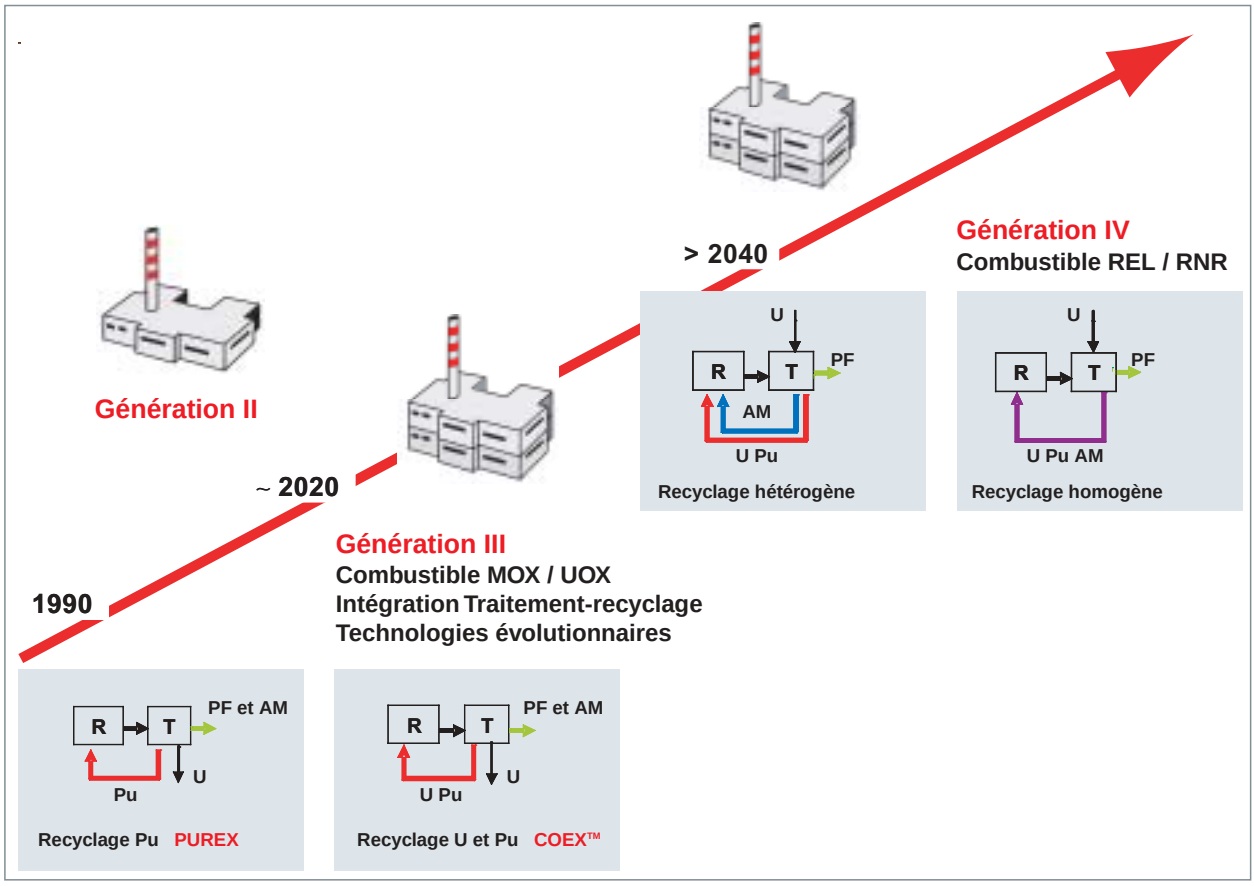


Fig. 79. Scénario de transition des usines de recyclage Génération II/III vers Génération IV.

éventail aussi large que possible d'éléments et de solutions techniques de procédé, allant du recyclage du Pu seul jusqu'au recyclage intégral des actinides. Cela impose, bien sûr, en amont la qualification et la démonstration de la robustesse de chacun des procédés de recyclage envisagés.

La volonté d'assurer, d'une part, la pérennité du cycle du combustible et le choix industriel d'autre part, de faire appel en priorité à une technologie évolutionnaire des procédés existants, a conduit à faire évoluer le procédé PUREX vers une cogestion de l'uranium et du plutonium dès la première étape du traitement jusqu'à la phase finale de fabrication. Le procédé COEX™ développé dans ce but permet de conforter l'option de multirecyclage de l'uranium et du plutonium (préservation des ressources), tout en garantissant l'absence de tout flux de plutonium pur dans l'usine (cela confère au cycle une résistance accrue au risque de prolifération). De plus, la souplesse du procédé devrait permettre de traiter des combustibles céramiques de différentes natures (oxyde, carbure et éventuellement nitrure, si besoin), qu'ils proviennent de réacteurs thermiques ou à neutrons rapides. Enfin, une adaptation simple du procédé permet sans modification de la configuration des contacteurs liquide-liquide de gérer à façon le neptunium, seul ou accompagnant quantitativement le flux U et Pu.

Concernant les actinides mineurs, l'objectif de recycler à moindre coût au moins 99 % de l'américium, du neptunium et du curium du combustible usé a rapidement orienté les recherches vers des procédés de séparation hydrométallurgique, à implanter en aval du procédé PUREX, sur les solutions de raffinat de produits de fission déjà débarrassées des éléments uranium et plutonium, contributeurs prépondérants à la charge métallique des extractants. Cette option présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre dans des contacteurs liquide-liquide adaptés à l'environnement nucléaire et dont la robustesse n'est plus à démontrer. Ainsi, l'option de séparer les actinides mineurs à partir de la solution du raffinat PUREX, plus connue sous l'acronyme de « procédé DIAMEX-SANEX », et dans des contacteurs liquide-liquide homologues des technologies implantées à La Hague (colonnes pulsées, mélangeurs-décanteurs et extracteurs centrifuges), a été démontrée technologiquement à l'échelle de la dizaine de kilogrammes de combustible usé, en 2005. Il est important de noter que la gestion des effluents de ce procédé est compatible avec la gestion actuelle des effluents d'une usine PUREX. Cette approche de séparation par voie hydrométallurgique a également été conservée pour le développement du procédé de séparation de l'américium et du curium à partir du flux de production d'actinides mineurs issu du procédé DIAMEX-SANEX. Ainsi, comme présenté sur la figure 80, on dispose maintenant d'une palette de procédés compatible avec un

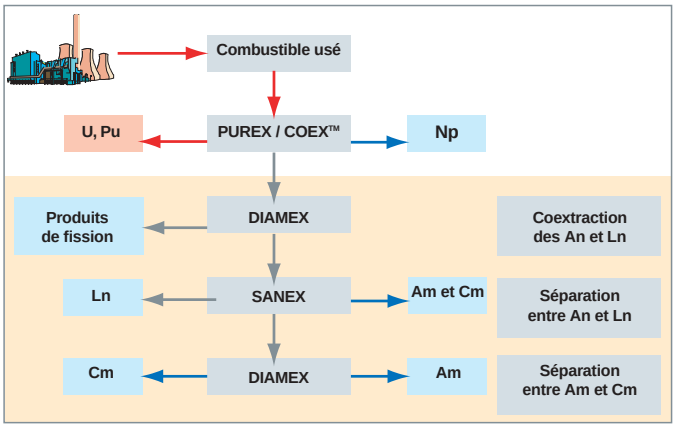


Fig. 80. Procédés de séparation des actinides mineurs.

recyclage en mode hétérogène des actinides, pouvant se greffer en ligne sur des procédés PUREX et COEX™. Les recherches se poursuivent pour optimiser les schémas et les flux, voire les simplifier en ne séparant que l'américium seul, par exemple si la décision de ne pas recycler le curium devenait effective.

La préconisation par le forum *Generation IV* du recyclage intégral des actinides a abouti au concept de séparation groupée **GANEX*** des éléments métalliques uranium, plutonium, neptunium, américium et curium. Une représentation du concept est donnée sur la figure 81.

Ce concept, le plus abouti vis-à-vis de la non prolifération, ne constitue pas une étape de procédé supplémentaire des procédés PUREX, COEX™, DIAMEX et SANEX développés pour une mise en œuvre progressive du recyclage des actinides compatible avec un parc mixte de réacteurs de puissance en service, mais s'y substitue. Devant la difficulté de disposer d'une molécule sélective de l'extraction groupée des actinides, liée principalement à la complexité et à la présence conjuguée des éléments à extraire aux degrés d'oxydation III à VI, il a été choisi de séparer l'uranium, dans une première étape, par un extractant spécifique des degrés d'oxydation VI et d'aménager le procédé DIAMEX-SANEX pour coextraire également le plutonium. La démonstration scientifique des deux étapes du procédé GANEX est prévue dans ATALANTE, en 2008. Il est à noter que ce concept de séparation des actinides en deux étapes, l'uranium en tête, et les autres actinides dans la seconde, même si les finalités sont opposées, est proche dans le principe du procédé UREX développé par *Argonne National Laboratory* (USA/DOE) (voir encadré « Le procédé américain UREX pour la séparation des actinides »). Une veille est également effectuée sur les autres procédés développés à l'étranger : NEXT *(New Extraction system for TRU recovery)* au Japon, REPA *(REcycling Plutonium and minor Actinides)* en Russie, NUEX *(New Uranium Extraction process)* au Royaume-Uni…

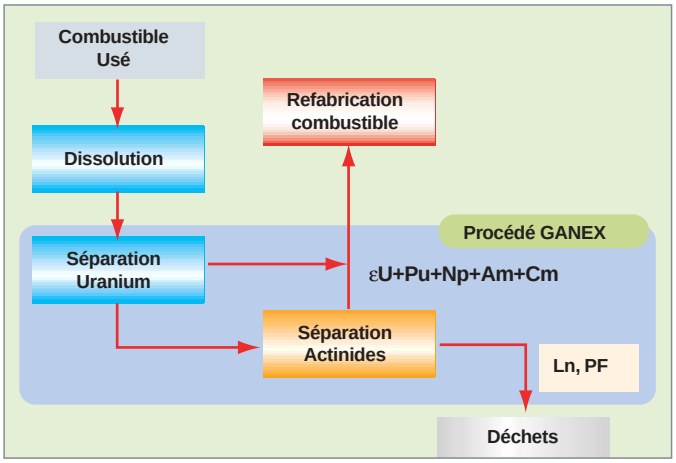


Fig. 81. Le concept GANEX de recyclage homogène des actinides.

Le procédé américain UREX pour la séparation des actinides

Aux États-Unis, le plutonium n'était pas considéré, jusqu'à présent, comme une matière valorisable mais plutôt comme un déchet à fort caractère proliférant. Pour optimiser l'emprise au stockage des combustibles usés dont l'uranium représente à lui seul de l'ordre de 96 % de la masse, les Américains ont adapté le procédé PUREX pour ne séparer que l'uranium (schéma UREX pour *Uranium Extraction*) et laisser le plutonium avec les produits de fission et les actinides mineurs. Pour la séparation du plutonium et la réduction de l'impact à long terme à l'exutoire des déchets destinés au stockage profond, ils adjoignent à UREX une séparation groupée en deux étapes des actinides restants (TRUEX pour *TRansuranics Extraction* et **TALSPEAK*** pour la séparation actinides/lanthanides). Pour s'affranchir d'un entreposage de longue durée, destiné à la décroissance des produits de fission thermiques, le procédé comprend, en aval d'UREX, un cycle de séparation spécifique du césium et du strontium. Une représentation du procédé complet UREX est donnée sur la figure 82, ci-après. En résumé, UREX, développé pour le traitement des combustibles UOX standard, n'est pas qu'un seul procédé de séparation mais une série de « fonctions séparatives ».

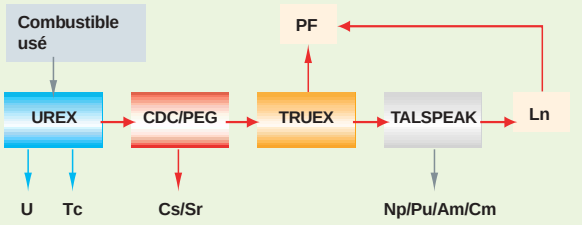


Fig. 82. Concept du procédé UREX de séparation des actinides et des produits de fission thermiques développé aux États-Unis.

Les choix du mode de recyclage (homogène, hétérogène) des actinides mineurs, de la nature de l'assemblage ou de la cible dédiée (céramique, métallique, CERMET…) et du type de transmuteur (réacteur Gen. IV ou systèmes hybrides ADS) sont encore ouverts. Dans le cas d'une **transmutation*** en ADS, les cibles à fortes teneurs en actinides mineurs seront soumises à des irradiations élevées. Pour le traitement de ces cibles ou combustibles riches en actinides mineurs et fortement irradiés, une voie pyrochimique, alternative aux procédés hydrométallurgiques classiques, a été étudiée. Les propriétés généralement attribuées aux sels d'halogénures fondus (capacité de dissolution de composés réfractaires, haute résistance à la radiolyse et faible pouvoir de modération vis-à-vis des neutrons), en font un procédé d'intérêt. Des développements ont ainsi été conduits pour mettre au point un procédé de séparation des actinides dans un bain de sel fondu, en visant des performances de séparation et de récupération des actinides supérieures à 99 %.

Enfin, les opérations de conversion des actinides en un solide apte au recyclage et à la fabrication du combustible recyclé sont indispensables pour la fermeture du cycle. Un consensus s'est établi autour d'une adaptation des procédés de conversion oxalique des actinides en oxyde et de fabrication des combustibles par métallurgie des poudres, déjà mis en œuvre dans les usines existantes pour la conversion du plutonium et la fabrication des assemblages MOX. Ces voies de référence pour la fabrication des combustibles d'oxydes mixtes d'actinides $UPuO_2$ et $UAmNpCmO_2$ (recyclage des actinides en mode hétérogène) ou $UPuAmNpCmO_2$ (recyclage des actinides en mode homogène) en sont au stade de la qualification (fabrication de quelques centaines de grammes de composés et irradiation dans **PHÉNIX*** pour les études de comportement de certains de ces matériaux sous flux de neutrons rapides). D'autres voies de conversion comme l'utilisation du procédé sol-gel ou de fabrication par extrusion en sont encore au stade de la recherche. La coconversion des actinides en oxyde mixte étant maintenant acquise, des études de conversion par carbothermie des oxydes mixtes en carbure d'actinides ont été lancées et sont suivies avec intérêt, car la maîtrise de ces procédés peut devenir un enjeu majeur pour la fabrication des combustibles du futur.

Procédés de séparation, procédés de recyclage : la France disposera, en 2012, des éléments techniques permettant d'opérer les grands choix technologiques pour un déploiement futur de la filière de recyclage des actinides, satisfaisant en cela la loi de 2006 sur la gestion des matières et déchets radioactifs.

Michel Masson,
Département radiochimie et procédés

Les combustibles des réacteurs de génération IV

Les caractéristiques et spécificités des réacteurs du futur ne peuvent être dissociées du cycle suivi par leur combustible. C'est pourquoi on parle désormais de « système nucléaire » pour désigner l'ensemble cœur, combustible et cycle du combustible associé.

Dans cette section, on décrira les combustibles envisagés pour ces réacteurs du futur, en liaison avec les aspects particuliers de leur traitement-recyclage. Pour plus de précisions sur le combustible des réacteurs de quatrième génération, on pourra se reporter à la monographie DEN : Les Combustibles nucléaires.

Parmi les six concepts de réacteur sélectionnés par le forum international *Generation IV*, le CEA en a retenu trois : le Sodium Fast Reactor (SFR, en français RNR-Na), le Gas cooled Fast Reactor (GFR, en français RNR-G) et le Very High Temperature Reactor (VHTR, en français RTHT) pour étudier leur développement en vue d'un déploiement industriel à l'horizon 2050. Les trois autres concepts sont pour mémoire : le Lead Fast Reactor (LFR, en français RNR-Pb), le Supercritical Water Reactor (SCWR, en français RESC) et le Molten Salt Reactor (MSR, en français RSF).

Choix du matériau fissile

Le combustible des réacteurs à neutrons rapides de génération IV devra répondre à des spécifications nouvelles comparées à celles de l'EPR, par exemple, en particulier la densité de matière fissile élevée (diminution du volume du cœur à puissance égale, isogénération), les propriétés thermiques (gradient de température important entre le centre et la périphérie du combustible, puissance volumique d'environ 200 et 400 W/m^3 de cœur, transfert de grande quantité de chaleur vers le caloporteur), le tout gainé d'un matériau, peu capturant aux neutrons, supportant les hautes températures et résistant aux dommages d'irradiation (entre 100 et 200 **dpa***) causés par un flux important de neutrons de grande énergie et des taux de combustion élevés, au moins de l'ordre de 100 GWj/tmli (tonne de métal lourd initial). Cette recherche de nouvelles performances aura un impact sur la nature, la composition et la géométrie du combustible et de l'assemblage et sur le choix des matériaux de constitution.

Les combustibles pressentis sont regroupés dans le tableau 10 par ordre croissant de densité de matières fissiles, avec les valeurs associées de quelques propriétés thermiques pour comparaison.

Grâce à l'expérience importante acquise sur ce type de réacteur, et à cause des délais de réalisation relativement rapprochés imposés par la loi de 2006 pour la réalisation du prototype français, le premier réacteur à neutrons rapides de génération IV déployé industriellement en France sera probablement un réacteur à caloporteur sodium (RNR-Na) à cœur oxyde. Le combustible carbure, en raison de ses propriétés thermiques (combustible dit « froid »), est aussi étudié, mais pour une seconde génération de cœur. C'est le combustible

Tableau 10.

Les caractéristiques des différents matériaux combustibles

Matériaux combustibles	Oxyde $(U,Pu)O_2$*	Carbure (U,Pu)C*	Nitrure (U,Pu)N*	Alliage métallique U-Pu-Zr*
Densité théorique en atomes lourds	9,7	12,9	13,5	14,1
Température de fusion (°C)	2 730	2 305	2 720**	1 070
Conductivité thermique à 1 000 °C*** (W/m·K)	2,1	12,8	13,5	17,5
Coefficient de dilatation thermique moyenne 20 → 1 000 °C*** (10^{-6}/K)	12,5	12,4	10	17
Pays ayant un retour d'expérience du combustible à l'échelle d'un cœur de RNR	France, États-Unis, Grande-Bretagne, Allemagne, Russie, Japon	Inde, Russie	Russie****	États-Unis, Grande-Bretagne

* Pour 20 % de Pu.
** Décomposition partielle possible dès 1 750 °C.
*** À 500 °C pour l'U-Pu-Zr.
**** Uniquement de l'uranium enrichi.

retenu également pour les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (RNR-G). Le déploiement de ces réacteurs ne pourra toutefois être effectif que lorsque tous les grands défis technologiques associés à la mise en œuvre de la très haute température auront été relevés. Les combustibles métalliques et nitrures sont, pour l'heure, en retrait. Les premiers, à cause de la difficulté de leur traitement par les procédés classiques ; les seconds, à cause de la nécessité d'un enrichissement important en azote 15 pour limiter la production de carbone 14 pendant le séjour du combustible en réacteur.

Combustible pour le réacteur rapide à sodium

Les paramètres de référence de fonctionnement du réacteur RNR-Na de génération IV sont rappelés dans le tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11.

Paramètres principaux du réacteur RNR-Na	
Paramètres réacteur	**Valeur de référence**
Puissance thermique chaudière	3 600 MWth
Température en sortie	530-550 °C
Rendement de conversion énergétique	40 %
Pression du caloporteur	~ quelques bars
Combustible	Oxyde, carbure d'U-Pu (AM)
Matériau de gainage	Aciers austénitiques et ODS ferritiques
Taux de combustion moyen	~100 GWj/tmli
Densité de puissance moyenne	230 MWth/m³

Il est prévu de reconduire dans un premier temps le *design* des combustibles des réacteurs à neutrons rapides PHÉNIX et SUPERPHÉNIX, soit des **pastilles*** d'oxyde mixte $(UPu)O_2$ (à long terme ce matériau fissile pourrait évoluer vers la forme carbure (UPu)C). Les pastilles sont engainées dans un tube en acier inoxydable ferrito-martensitique. Un fil espaceur de nuance semblable est enroulé et soudé sur sa périphérie extérieure afin d'assurer un espace suffisant entre les aiguilles pour la circulation du caloporteur (fig. 83).

L'oxyde mixte $(UPu)O_2$ est élaboré par coconversion oxalique. La teneur en Pu est ensuite ajustée entre 18 et 20 % de Pu par dilution par de l'UO_2 puis le mélange de poudres est pressé sous forme de petits cylindres puis fritté. Les combustibles incorporant les actinides mineurs, soit dans le cœur nourricier $((U_{0,76-0,79}Pu_{0,19}Np_{0,0125-0,025}Am_{0,0125-0,025}Cm_{0,0008-0,0015})O_2)$, soit dans les couvertures $((U_{0,9-0,6}Np_{0,05-0,2}Am_{0,05-0,2}Cm_{0,0025-0,01})O_2)$ sont fabriqués de la même façon.

Les aiguilles combustibles sont ensuite assemblées en faisceau dans un tube hexagonal en acier martensitique assurant la tenue mécanique du faisceau d'aiguilles en cœur (fig. 84).

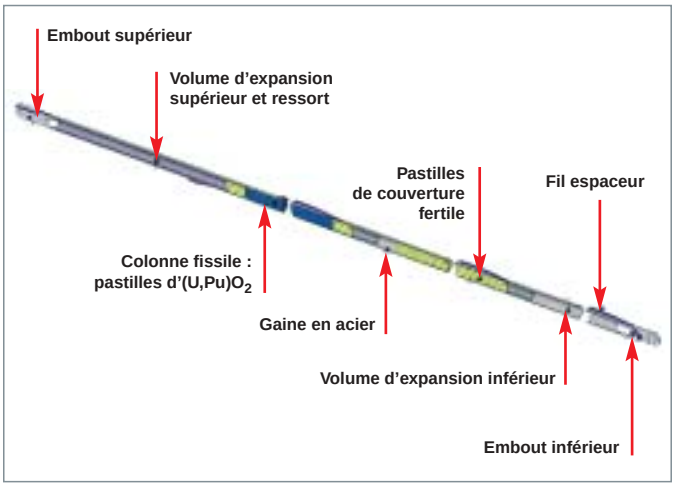


Fig. 83. Éclaté d'une aiguille combustible d'un RNR-Na montrant ses principaux constituants.

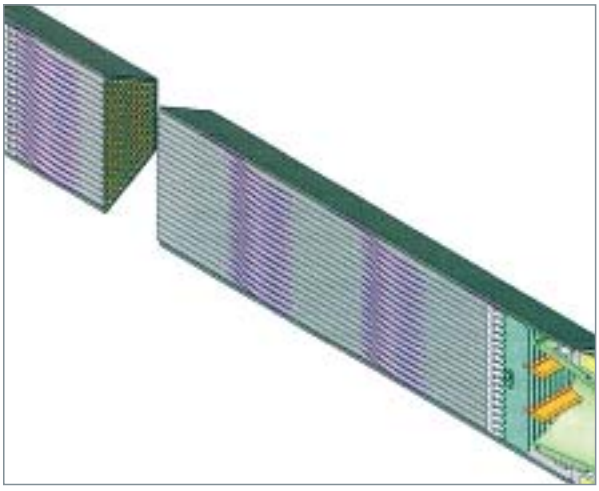


Fig. 84. Éclaté de la partie centrale d'un assemblage combustible PHENIX à 217 aiguilles.

Le ratio massique $UPuO_2$/acier de gainage/tube hexagonal et embouts est respectivement de l'ordre de 1/0,8/1.

Combustible pour le réacteur rapide à gaz

Le réacteur RNR-G est un réacteur à neutrons rapides à caloporteur hélium. Les paramètres de référence de fonctionnement sont rappelés dans le tableau 12 ci-après.

Pour supporter les hautes températures (température de l'hélium autour de 900 °C en sortie de cœur), tous les composants de l'élément combustible et de l'assemblage sont des matériaux céramiques : de l'UPuC incorporant ou non des actinides mineurs pour la phase fissile et du carbure de silicium pour les matériaux de constitution du gainage et de l'assemblage.

Tableau 12.

Paramètres principaux du réacteur RNR-G	
Paramètres Réacteur	**Valeur de Référence**
Puissance Réacteur	2 400 MWth
Rendement de conversion énergétique	48 %
Température entrée/sortie du caloporteur	490 °C/850 °C
Pression	70 bars
Densité de puissance moyenne	100 MWth/m³
Combustible	Carbure d'U-Pu(AM)
Composition de référence du combustible	$U_{80}Pu_{20}C/SiC$ (50/50 % en volume)
Matériau de gainage	Composite: SiC-SiC fibré
Fraction volumique combustible/gaz/SiC	50/40/10 %
Taux de combustion moyen	50 GWj/tmli

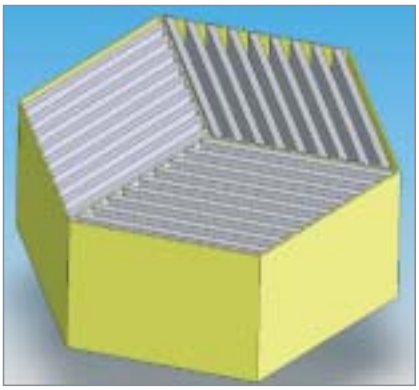


Fig. 86. Coupe d'un assemblage combustible hexagonal du réacteur RNR-G.

L'élément combustible retenu en référence se présente sous la forme d'une plaque plane macrostructurée où chaque alvéole de forme hexagonale est remplie d'une pastille d'UPuC enrichi à 18-20 % environ en Pu, la structure étant assurée par un composite renforcé à base de carbure de silicium de faible épaisseur assemblé, de part et d'autre, de la structure alvéolaire (fig. 85).

Les éléments plaques sont ensuite disposés verticalement en losange pour former un assemblage (fig. 86). La géométrie hexagonale de ce dernier permet d'assurer au mieux la stabilité et l'équilibre mécanique du cœur. L'hélium circule dans les canaux rectangulaires entre plaques. Le ratio massique UPuC/SiC visé est proche de 9/1.

Une des difficultés majeures est la fabrication d'un matériau composite SiC étanche aux gaz de fission et aux PF volatils, l'ajout d'un liner métallique semble indispensable pour assurer cette fonction. Une solution de repli est à l'étude : l'utilisation d'un alliage métallique réfractaire à base de Mo, Nb ou V.

Un autre *design* de combustible est à l'étude. Il se différencie essentiellement par la forme qui évolue du type plaque vers le type aiguille (fig. 87). Mais les matériaux composant la phase fissile (carbures d'actinides) et le gainage (composite SiC) sont conservés.

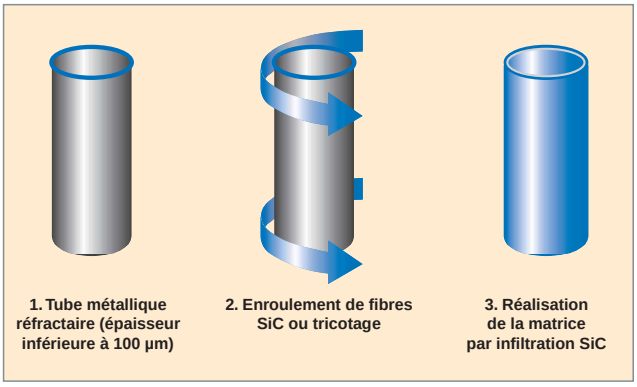


Fig. 87. Concept de gaine composite SiC/SiC fibré avec liner métallique interne pour un combustible de type aiguille adapté au réacteur RNR-G.

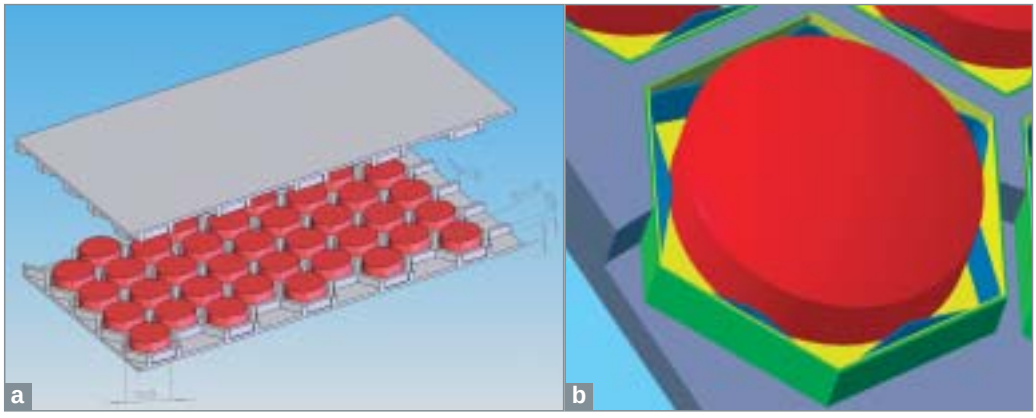


Fig. 85. (a) Éclaté d'une plaque combustible macro-structurée pour le réacteur RNR-G,
(b) vue d'une alvéole.

Combustible pour le réacteur à très haute température RTHT

Le réacteur RTHT est un réacteur à neutrons thermiques refroidi à l'hélium. Ce réacteur électrogène est dédié aussi à la production d'hydrogène. Les paramètres de référence de fonctionnement sont rappelés dans le tableau 13, ci-dessous.

Tableau 13.

Paramètres principaux du réacteur à très haute température RTHT	
Paramètres Réacteur	**Valeur de Référence**
Puissance Réacteur	600 MWth
Température entrée/ sortie du caloporteur	640/1 000 °C
Pression du caloporteur	70 bars
Densité de puissance moyenne	6–10 MWth/m³
Combustible	Oxyde, oxycarbure
Matériau de gainage	Couches TRISO (pyrocarbone/SiC ou ZrC)
Taux de combustion moyen	> 100 GWj/tmli
Rendement de conversion énergétique	> 50 %

Ce combustible a été conçu pour supporter de très hauts taux de combustion, voisins de 500 GWj/tmli, conduisant ainsi à une consommation d'une grande partie de la matière fissile présente initialement et de celle produite par capture sur l'uranium ou le thorium. Ainsi, le combustible se présente sous forme de particules sphériques de quelques centaines de microns de diamètre, constituées de noyaux d'oxyde d'uranium (UO_2) mais éventuellement de carbure (UC) ou d'oxycarbure (UCO) d'enrichissement inférieur à 20 %, voire contenant également du plutonium ($UPuO_2$ ou 100 % PuO_2) revêtus de couches de céramiques denses en pyrocarbone (PyC) et en carbure de silicium (SiC). Une vue en coupe d'une particule TRISO est donnée sur la figure 88.

Ces particules sont ensuite mélangées à de la poudre de graphite et assemblées par compaction en compacts (bâtonnets de 5 cm de long et 1 cm de diamètre environ pour les réacteurs de type *Gas Turbine Modular Helium Reactor*) ou en boulets de l'ordre de 6 cm de diamètre (réacteurs de type *Pebble-Bed Modular Reactor*). Une vue des éléments combustibles ainsi constitués est représentée sur la figure 89.

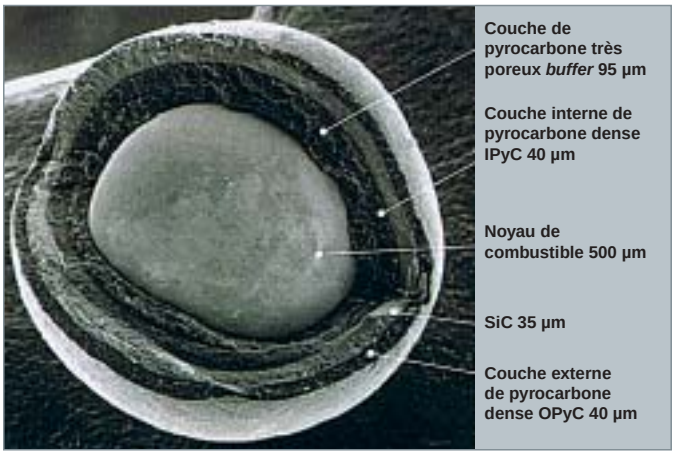


Fig. 88. Fractographie d'une particule UO_2-TRISO-SiC.

La composition massique des particules, des compacts et des éléments standards de combustible (blocs prismatiques) d'un réacteur GTMHR UO_2 est donnée à titre indicatif, ci-après (tableau 14).

Pour l'élément combustible, il est à noter que le ratio massique matériaux de structure/UO_2 est proche de 24, soit environ 80 fois supérieur à celui du combustible EPR, par exemple.

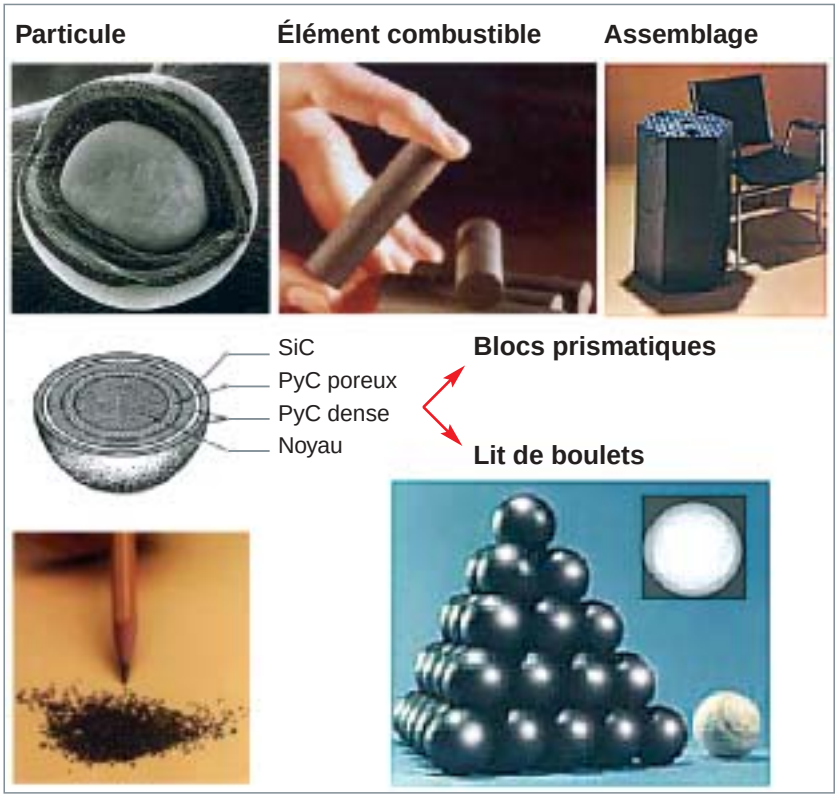


Fig. 89. Vue des éléments combustibles des réacteurs RTHT.

Tableau 14.

Composition élémentaire approximative d'un élément standard de combustible GTMHR UO_2 (Blocs prismatiques)

	Élément standard			Compacts			Particules			
	Masse		Volume	Masse		Volume	Masse		Volume	
Composants	**(Kg)**	**(%)**	**(L)**	**(Kg)**	**(%)**	**(L)**	**(Kg)**	**(%)**	**(L)**	**(%)**
Graphite	87	69	89,8							
Carbone résiné	29	23		29	73	19				
Carbone poreux	0,9	0,1		0,9	2		0,9	8	0,9	26
Pyrocarbone	2,6	2		2,6	7		2,6	24	1,4	40
SiC	2	2		2	5		2	19	0,7	20
***UO_2**	5,3	4		5,3	13		5,3	49	0,5	14
Total	126,8	100	89,8	39,8	100	19	10,8	100	3,5	100

*Taux de remplissage en volume d'un compact en particules d'UO_2 : ~18%.

Caractéristiques des combustibles incorporant des actinides mineurs

L'incorporation des actinides mineurs, en particulier l'américium et le curium, en mode homogène (combustible du cœur nourricier) ou hétérogène (couvertures chargées en actinides mineurs) va induire au contact des assemblages combustibles, en raison de l'émission intense en rayonnements α et n (fissions spontanées et réaction (α,n) sur l'oxygène), des débits de fluence neutronique et des puissances thermiques développées élevées. À titre d'exemple, la puissance thermique dégagée par ces combustibles trois ans après leur sortie de réacteur est environ trois fois supérieure à celle des combustibles standards. Ces particularités devraient contraindre, pour les combustibles neufs, de la fabrication jusqu'au chargement en réacteur, à prendre des dispositions similaires à celles prises pour les combustibles irradiés, à savoir un refroidissement par ventilation forcée lors du transport et une manipulation de ces assemblages derrière d'épaisses protections biologiques (voir « La refabrication des combustibles avec des actinides mineurs », p. 141-146).

Nathalie Chauvin, Michel Pelletier, Alain Ravenet et Jean-Michel Escleine,
Département d'études des combustibles

Les procédés de tête de traitement des combustibles avancés

Le traitement du combustible usé commence par un traitement mécanique permettant de briser la gaine et d'accéder ainsi au matériau combustible proprement dit, en vue de sa dissolution. Dans certains cas, il peut être intéressant de séparer les matériaux de gainage avant l'étape de dissolution, de manière à limiter les masses de solides à l'entrée du dissolveur.

Déstructuration des combustibles gainés d'un métal

Le concept de combustible actuellement à l'étude pour le réacteur rapide au sodium RNR Na est un empilement de pastilles engainées dans un tube en acier inoxydable ferrito-martensitique muni à sa périphérie extérieure d'un fil espaceur enroulé et soudé. Les aiguilles combustibles (entre 200 et 300) sont ensuite assemblées en faisceau dans un tube hexagonal en acier martensitique. Plusieurs techniques ont été développées et utilisées à l'échelle pilote pour le traitement mécanique de ces combustibles : la découpe radiale par scie, meule ou fraise du tube hexagonal comme représentée sur la figure 90, ou axiale le long d'une arête, le retrait du fil espaceur, le prélèvement (fig. 91) puis le cisaillage unitaire des aiguilles (fig. 92) et le cisaillage par fagots. Cette dernière technique a conduit à des interruptions fréquentes de la cisaille à cause de la formation de « pelotes » par les fils espaceurs venant bloquer le système mécanique de coupe.

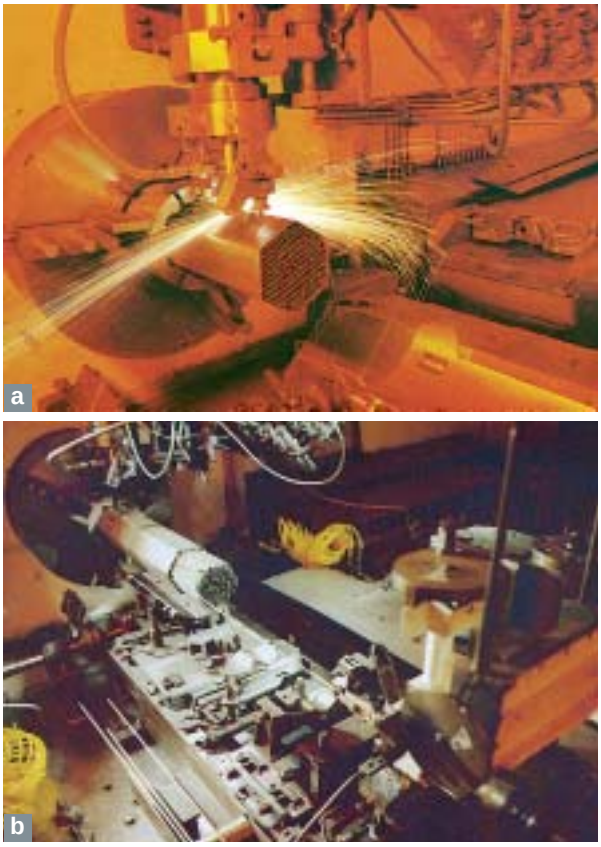


Fig. 90. (a) Découpe par meulage du tube hexagonal.
(b) Retrait mécanique unitaire des aiguilles du tube tronçonné.

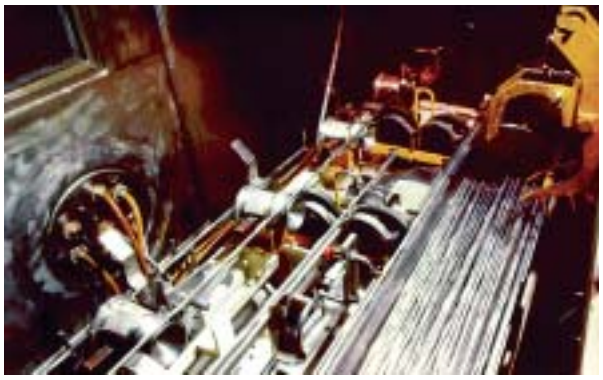


Fig. 91. « Distributeur unitaire » pour le prélèvement d'aiguilles en vue de leur cisaillage (Atelier Pilote de Marcoule).

En résumé, cette expérience indique qu'il existe déjà des techniques éprouvées à l'échelle du pilote. Celles-ci devront être extrapolées à l'échelle industrielle, tout en évitant les écueils rencontrés (blocage mécanique, obturation des tronçons de combustible lors des coupes…), si possible en supprimant des étapes intermédiaires comme le retrait du fil espaceur, et en opérant le cisaillage, non plus par aiguille unitaire, mais par fagots pour ajuster les capacités de coupe aux capacités de charge du dissolveur. Le cisaillage mécanique est applicable à tout gainage métallique, la forme de l'objet (tubes, plaques) influençant seulement la forme de l'outil de coupe. Pour les combustibles du réacteur rapide à gaz GFR de type « plaque », il est envisageable d'utiliser aussi les techniques de poinçonnage développées pour le traitement des combustibles de recherche. Une vue en coupe d'une machine de poinçonnage est représentée sur la figure 93. Les plaques disposées horizontalement sur un dispositif poussoir sont

Fig. 92. Cisaillage unitaire des aiguilles de combustible (Atelier Pilote de Marcoule).

introduites dans le fourreau de chargement de la machine de poinçonnage. Des poinçons verticaux actionnés par un vérin pneumatique « grignotent » progressivement la plaque. Un étui placé sous la zone de coupe récupère le combustible et les pièces de gainage.

Les combustibles « carbure » présentent un risque de **pyrophoricité*** qui nécessite des précautions particulières : le traitement mécanique de ces types de combustibles demanderait un inertage poussé de l'ensemble du système de coupe jusqu'au transfert du combustible dans le dissolveur.

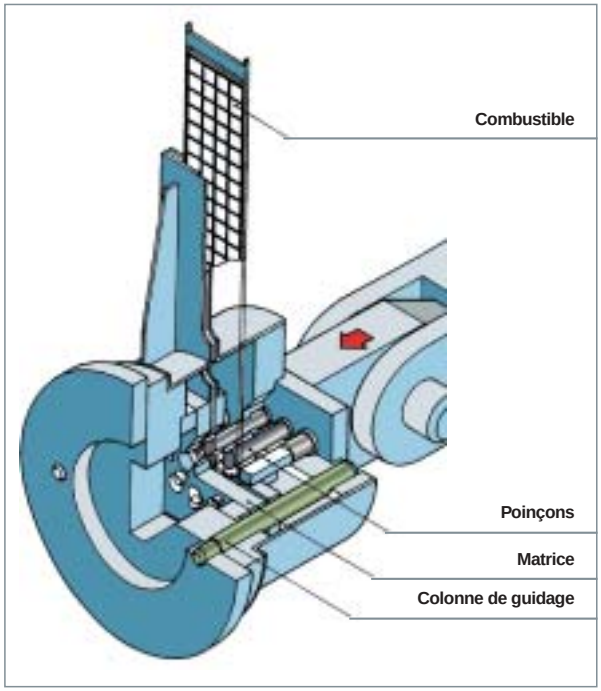


Fig. 93. Vue en coupe d'une machine de poinçonnage de plaques de combustible.

Déstructuration des combustibles gainés d'un composite céramique

Des solides exposés à des énergies de quelques kJ produites à partir d'impulsions de haute tension, de l'ordre de 200 à 500 kV avec des courants de décharge de 10 à 20 kA, subissent localement, en quelques microsecondes, des transferts de densité d'énergie de 10 à 100 J/cm. Cet apport d'énergie provoque des élévations locales de température pouvant atteindre 10 000 K et des pressions de l'ordre de 10^{10} Pa qui vont fragmenter instantanément le solide et le réduire à l'état de débris plus ou moins fins. Le principe de cette technique de fragmentation par les courants pulsés est donné sur la figure 94.

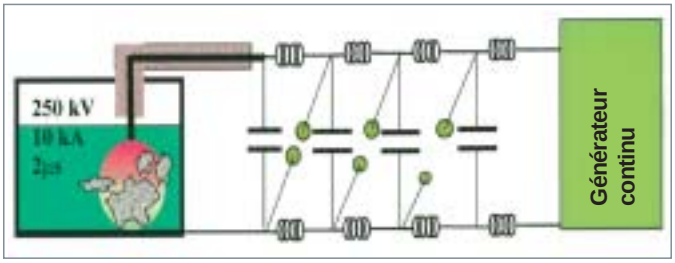


Fig. 94. Principe de déstructuration par courants pulsés.

Fig. 95. Vue d'une plaque macro-structurée à alvéoles en SiC avant traitement par courants pulsés (a) et après 1 impulsion (b).

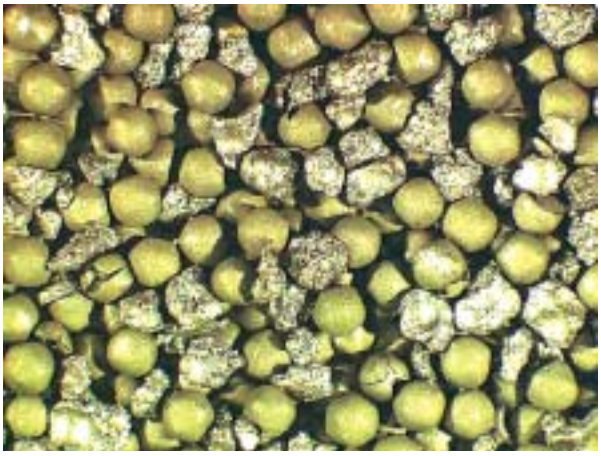


Fig. 96. Vue des particules combustibles pour réacteur RTHT à noyaux de ZrO_2 revêtues de couches de pyrocarbone et de SiC après traitement par courants pulsés (1 impulsion).

Cette technique a été appliquée à titre exploratoire sur des pièces inactives mais représentatives de parties d'éléments combustibles de réacteurs RTHT et RNR-G, en particulier une plaque macro-structurée à alvéoles en composite de carbure de silicium et des particules TRISO à noyaux de ZrO_2. Des vues de l'état des objets après une impulsion sont données sur les figures 95 et 96.

D'autres techniques sont également examinées comme le concassage et les techniques de séparation du composé fissile des matériaux céramique de structure, en jouant surtout sur les différences de densité. Néanmoins, cette technique de fragmentation par courants pulsés reste la plus prometteuse pour la déstructuration des gaines en céramique, et un banc d'essai est en cours de nucléarisation pour des tests prochains en uranium.

Dissolution des combustibles avancés

Une fois la gaine fracturée, la dissolution de la céramique combustible proprement dite peut être conduite. S'il s'agit de combustible à base d'oxydes, les opérations seront semblables à celles mises en œuvre dans les ateliers de La Hague pour la dissolution des combustibles UOX et MOX des réacteurs à eau actuels. Pour des combustibles de type carbure, la dissolution par l'acide nitrique est également envisagée. Les différences tiennent surtout à la formation de composés organiques (voir encadré « La dissolution des combustibles de type « carbures »).

Michel Masson,
Département radiochimie et procédés,
Vincent Royet et Alain Béziat,
Département de technologie du cycle du combustible

La dissolution des combustibles de type « carbure »

Les combustibles de type « carbure » sont, comme les combustibles oxyde, solubles dans l'acide nitrique concentré chaud, selon les réactions théoriques de dissolution principales suivantes :

$$UC + 6\ HNO_3 \Rightarrow UO_2(NO_3)_2 + CO_2 + 3\ H_2O + 3\ NO + NO_2$$

$$PuC + 8\ HNO_3 \Rightarrow Pu(NO_3)_4 + CO_2 + 4\ H_2O + 2\ NO + 2\ NO_2$$

Pour un combustible à 20 % de Pu, en considérant un taux de recombinaison des vapeurs nitreuses de l'ordre de 90 %, la dissolution d'une mole d'UPuC consomme, comme pour un combustible oxyde, 3 moles environ d'acide nitrique.

Les carbures se dissolvent rapidement aux acidités nitriques supérieures à 1N. Les conditions optimales de dissolution des combustibles carbure sont données pour 8M HNO_3 et 80 °C, et, dans le cas des carbures mixtes U-Pu, la dissolution est congruente (ratio Pu/U quasi constant durant la dissolution). À ces acidités et cette température, les vitesses de dissolution sont de l'ordre de 30 mg. cm^{-2}. mn^{-1}.

La dissolution des combustibles de type « carbures » conduit à des masses de résidus de dissolution équivalentes à celle des oxydes. Les masses de résidus de dissolution récupérés, comprises entre 5 et 10 kg/tmli, pour un taux de combustion considéré de 6,6 % FIMA, sont en tout point comparable à ce qui est mesuré communément sur les combustibles oxydes.

Les solutions de dissolution sont très colorées (à tendance rouge brun), comme indiqué sur la figure 97, phénomène généralement attribué à la formation de complexes engageant des ions métalliques et des composés organiques. Lors de la dissolution, une fraction importante du carbone libéré (parfois jusqu'à plus de 50 %) est retrouvé solubilisé, sous forme d'acides carboxyliques (en particulier, oxalique, formique et acétique) et aussi de composés aromatiques porteurs de fonctions phénoliques et carboxyliques pouvant interférer sur le partage du plutonium par le TBP.

Fig. 97. Solution de dissolution de carbure d'uranium par l'acide nitrique concentré à ébullition, de composition finale [U] = 50g/l et [HNO_3] = 5M.

Procédés hydrométallurgiques pour les cycles du combustible du futur

Introduction

Un peu d'historique

L'axe 1 de la loi relative à la gestion de déchets nucléaires à haute activité et à vie longue, votée par le Parlement français le 30 décembre 1991, demandait d'étudier *« la séparation, en vue de leur transmutation, des éléments radioactifs à vie longue contenus dans les déchets radioactifs »*.

Il s'agissait d'évaluer la faisabilité, d'une part, et le bénéfice potentiel, d'autre part, d'une gestion particulière, différenciée, de certains radionucléides à vie longue présents dans le combustible dit « usé » et actuellement laissés dans les déchets vitrifiés (tableau 15). Ces radionucléides sont, en effet, après le plutonium, en raison de la valeur élevée de leur période radioactive, les principaux contributeurs à long terme à la radiotoxicité potentielle d'un combustible usé et leur élimination du colis de verre, en vue d'une transmutation en nucléides stables ou en radionucléides de plus courte vie pourrait détendre les contraintes du stockage.

Un vaste programme de recherches dénommé SPIN (Séparation Incinération) a été mis en place sous l'égide du CEA, au début des années 90.

Au-delà de l'uranium et du plutonium déjà récupérés à l'aide du procédé PUREX, il s'est agi de proposer des solutions pour séparer certains radionucléides à vie longue (Np, Am, Cm, Cs, I, Tc) considérés comme principaux contributeurs à long terme à la radiotoxicité du colis de verre destinés au stockage profond. C'est ce que l'on a appelé la « séparation poussée ».

Quels éléments séparer ?

Le plutonium est le principal contributeur à l'inventaire radiotoxique du combustible usé. La mise en place d'une stratégie de séparation-transmutation des radionucléides à vie longue implique qu'une stratégie de gestion du plutonium soit mise en œuvre au préalable : le recyclage du plutonium en réacteur est, en fait, la première étape à franchir pour que la séparation-transmutation des autres éléments contribuant à la toxicité des déchets ait un sens.

Une fois le plutonium séparé, les actinides mineurs, l'américium tout d'abord puis le curium et le neptunium, présentent la contribution la plus significative à l'inventaire radiotoxique du combustible usé (fig. 98). Ils apparaissent donc comme les radioéléments qu'il est indispensable de gérer en priorité par séparation-transmutation, pour réduire utilement et efficacement l'inventaire radiotoxique des déchets à long terme. De ce fait, ils ont été au cœur des recherches conduites sur la séparation-transmutation. Au-delà de la première centaine

Tableau 15.

Caractéristiques des radionucléides à vie longue d'un assemblage de combustible usé déchargé à 60 GW.j.t^{-1}

Nature	Radionucléides	Période (an)	Quantité (g par tonne d'uranium initial)	Teneur isotopique (%)
Actinides mineurs*	Neptunium 237	2 140 000	916	100
	Américium 241	432	490	62,4
	Américium 243	7 380	294	37,4
	Curium 245	8 530	11	8
Produits de fission*	Sélénium 79	1 100 000	8	8
	Zirconium 93	1 500 000	1 250	24
	Technétium 99	210 000	1 410	100
	Iode 129	15 000 000	308	82
	Césium 135	2 300 000	769	17
Produits d'**activation*** des impuretés	Chlore 36	301 000	2	8
Produits d'**activation*** de structure	Zirconium 93	1 500 000	81	0,04
	Niobium 94	20 300	2	0,4

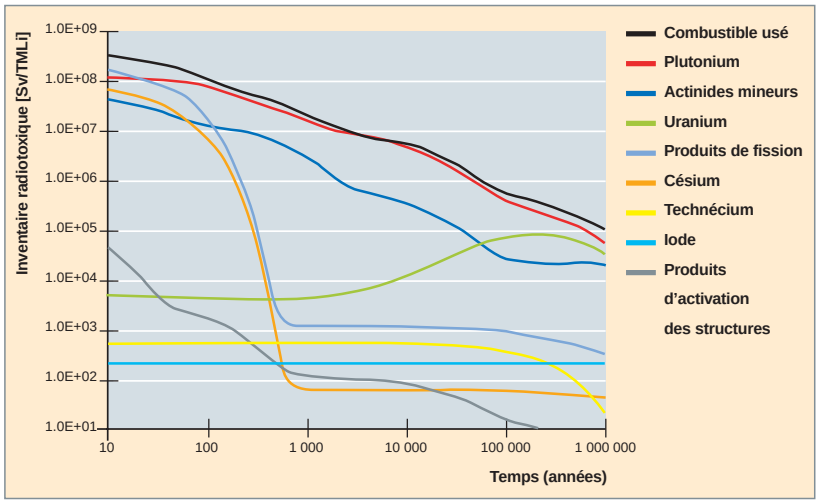


Fig. 98. Évolution de l'inventaire radiotoxique, exprimé en **sievert*** par tonne de métal lourd (uranium) initial (Sv/tmli) d'un combustible usé UOX déchargé à 60 GWj/t.

d'années, les produits de fission ne contribuent plus que marginalement à la radiotoxicité du combustible usé. Toutefois, les premières études de modélisation du comportement en situation de stockage géologique ont mis en évidence qu'après plusieurs centaines de milliers d'années, ce serait d'abord certains produits de fission, notamment l'iode 129, le césium 135 et le technétium 99, qui rejoindraient la biosphère du fait de propriétés physiques et chimiques singulières, telles qu'une grande solubilité dans l'eau. Ces produits de fission ont donc également été considérés dans une stratégie de séparation-transmutation. Néanmoins, l'avancée des recherches relative au stockage a permis de préciser certaines contributions. Ainsi, des études plus récentes portant sur les scénarios de stockage dans l'argile ont confirmé la mobilité de l'iode mais pas celles du césium et du technétium. Le chlore 36 est également mentionné comme potentiellement mobile. Toutefois, du fait des faibles masses rencontrées dans le combustible usé (environ mille fois plus faible que les produits de fission précédents), il n'a pas été retenu dans les études de séparation-transmutation.

Sur la base des considérations précédentes, les six radionucléides suivants ont donc été sélectionnés comme éléments cibles des recherches sur la séparation-transmutation : américium, curium, neptunium, iode, césium et technétium.

Le choix de l'hydrométallurgie comme voie de référence

Les échéances, somme toute assez rapprochées, des programmes portant sur la gestion des déchets à vie longue (d'abord 2006 pour la loi du 30 décembre 1991, puis 2012, pour la loi de 2006), ont conduit à privilégier, pour la séparation des actinides mineurs, des procédés dans la continuité du procédé PUREX basé sur l'extraction par solvant. En effet, ce type de procédé et les technologies de mise en œuvre sont particulièrement adaptés à l'environnement nucléaire.

Ainsi, la stratégie de recherche retenue a consisté à :

- tirer profit des potentialités du procédé PUREX, pour séparer le neptunium, l'iode et le technétium ;
- concevoir et développer des étapes de séparation complémentaires mettant en œuvre de nouvelles molécules pour l'extraction des éléments d'intérêt comme l'américium, le curium et le césium du raffinat PUREX ;
- évaluer les potentialités d'autres technologies en rupture avec l'extraction par solvant, principalement les procédés pyrométallurgiques.

Quels objectifs concrets, en termes de performances ?

Selon les éléments considérés, les taux de récupération visés diffèrent :

- 99,9 % pour l'américium, le curium et le neptunium. En effet, ne laisser que 0,1 % de ces éléments dans les verres permettrait un gain significatif de la radiotoxicité potentielle de ce déchet ultime destiné au stockage (gain de l'ordre de 100). De tels taux paraissent accessibles si l'on se réfère aux performances des usines de La Hague pour la récupération de l'uranium et du plutonium. Il est à noter que pour le neptunium, géré par une adaptation du procédé PUREX, il a été fixé un taux de récupération supérieur à 99%, sachant qu'ensuite les traces de neptunium non extraites le seraient par le biais des procédés complémentaires développés pour la récupération de l'américium et du curium.
- Pour les trois produits de fission, on visait à les récupérer du mieux possible.

Pour l'américium et le curium, difficilement séparables, d'une part, des lanthanides et d'autre part, l'un de l'autre, des performances en terme de décontamination ont également été fixées :

- en liaison avec les études sur les réacteurs et les combustibles, la masse de lanthanides doit être inférieure à 5% dans la fraction (Am+Cm) ;
- pour les actinides mineurs Am et Cm séparés individuellement, il a été fixé une fraction résiduelle de 1% de curium dans l'américium et réciproquement pour la fraction d'Am dans le Cm.

Quelles ont été les principales étapes du programme « hydrométallurgie » dans le cadre de la loi de 1991 ?

En cohérence avec l'échéance de 2006, les recherches ont été divisées en deux grandes phases :

- une phase exploratoire d'une dizaine d'année, conduite dans un large cadre coopératif, au cours de laquelle de nombreux systèmes extractants ont été évalués, principalement pour l'étape la plus délicate à savoir la séparation actinides/lanthanides ;

- une phase « démonstrative », entre 2002 et 2005, durant laquelle les études ont été recentrées sur les procédés jugés les plus prometteurs, et sur lesquels ont été réalisés les essais dits « de démonstration »,

avec, pour objectifs, d'aboutir aux démonstrations :
- de la faisabilité scientifique (validation des concepts de base des séparations) à la fin 2001 ;
- de la faisabilité technique (mise à l'épreuve et validation globale des procédés) en 2005.

Dans la seconde phase (2002-2005), les travaux ont été principalement consacrés à :
- consolider les schémas de procédé,
- évaluer la mise en œuvre dans des appareils homologues des contacteurs industriels et si besoin, adapter les schémas en conséquence,
- mettre au point des traitements de régénération du solvant en vue de son recyclage et évaluer sur le long terme, en conditions aussi représentatives que possible d'un fonctionnement industriel, l'efficacité de ces traitements dans une boucle d'irradiation.

L'aboutissement de cette seconde phase s'est traduit, au cours de l'année 2005, par la réalisation d'expérimentations, à plus grande échelle (engageant un lot de 15 kg de combustible déchargé d'un réacteur du parc français) et en conditions plus représentatives des conditions industrielles, notamment au plan des technologies, avec l'utilisation de colonnes pulsées de petit diamètre.

De la loi de 1991 à la loi de 2006 : séparation poussée et séparation groupée

Les quinze années d'études réalisées dans le cadre de la loi de 1991 ont donné lieu à un important effort de recherche ; des avancées notables, notamment reconnues par un groupe d'experts mandatés par le Gouvernement ont été réalisées. Un résultat majeur est la récupération des actinides mineurs (neptunium avec le plutonium, d'une part, américium et curium, d'autre part) à l'échelle de plusieurs kilogrammes de combustible usé.

Dans la nouvelle loi votée le 28 juin 2006, les études de séparation/transmutation sont maintenant menées en synergie avec les systèmes de génération IV. Tout l'acquis des recherches en séparation poussée issu de la loi de 1991 contribue au développement des procédés de séparation pour le recyclage des actinides mineurs en mode hétérogène. Les études visent principalement à simplifier et optimiser les procédés DIAMEX et SANEX, par exemple en les regroupant en un seul cycle.

En parallèle, l'option de transmutation des actinides en mode homogène dans l'ensemble d'un futur parc de réacteurs rapides est à l'étude. Pour la partie séparation, ce concept dénommé GANEX *(Grouped ActiNides EXtraction)* est basé là encore sur l'extraction liquide-liquide, bénéficiant ainsi de l'expérience industrielle du PUREX et des acquis de la séparation poussée.

Intérêts et aspects techniques de la séparation groupée

Le concept de gestion groupée des actinides en cycle fermé est associé au retraitement des combustibles issus des réacteurs de 4e génération. Il répond au critère de durabilité imposé pour ces systèmes :

- la matière fissile du combustible est composée principalement de plutonium et pour une moindre part de l'américium. D'où un gain sur le coût du cycle avec la suppression de l'enrichissement de l'uranium et une meilleure utilisation de celui-ci ;

- l'inventaire des actinides dans le cycle du combustible est maîtrisé et régulé par la formation-consommation de Pu, Np, Am et Cm dans le réacteur ;

- les actinides mineurs sont gérés avec le combustible et non plus avec les déchets ultimes destinés au stockage profond.

Par ailleurs, ce cycle est le plus abouti en termes de résistance aux risques de prolifération. En effet, quel que soit l'endroit du cycle de traitement et de fabrication, le plutonium n'est jamais sous forme isolée mais toujours associé à l'uranium et aux autres actinides (barrière intrinsèque chimique et radiologique).

Un autre atout est sa relative souplesse d'adaptation qui permet de traiter sans modification majeure une multitude de combustibles (pour les réacteurs de type REP UOX/MOX, RNR/MOX, combustibles de recherche).

Dans ce cadre, une stratégie a été mise en place pour développer un procédé de séparation groupée des actinides qui soit transverse au traitement du combustible usé des réacteurs rapides à caloporteur gaz (RNR-G) et à caloporteur sodium (RNR-Na). Ainsi, les objectifs fixés au procédé

GANEX, outre la compacité et la production d'un seul type de déchets (colis de verre) hors déchets de structure, sont, comme pour la séparation poussée, un taux de récupération des actinides de 99,9 %, avec une pureté minimale en lanthanides de 5 % dans le flux d'actinides. Dans le cas du réacteur rapide à gaz (RNR-G), l'obligation de disposer, en début de vie, de deux couronnes d'actinides avec un enrichissement U/actinides différent pour les couronnes interne et externe, impose pour le cycle une préséparation partielle de l'uranium en tête, pour pouvoir ajuster ensuite les flux d'U aux bonnes teneurs, lors des étapes suivantes de coconversion et de fabrication. C'est pourquoi, le concept GANEX comprend :

- une étape de séparation sélective de l'uranium, en tête de procédé ;
- une extraction groupée des autres actinides (Pu, Np, Am et Cm).

La séparation du neptunium

Objectif et principe de la séparation du neptunium

Dans les conditions actuelles de fonctionnement des usines de La Hague, 25 % du neptunium contenu dans le combustible traité restent dans les raffinats de produits de fission destinés au stockage après vitrification. La fraction restante suit le flux de production uranium ; elle est séparée au second cycle de purification U (voir encadré « Comportement du neptunium dans le procédé PUREX », ci-après). L'objectif recherché est d'augmenter le rendement d'extraction du neptunium au premier cycle afin que la quantité de neptunium dans les raffinats de produits de fission n'excède pas 1% du neptunium du combustible traité. Une adaptation du schéma de fonctionnement du premier cycle de purification du procédé PUREX ne nécessitant pas de modification topologique des ateliers industriels actuels a été recherchée afin de leur permettre de réaliser cette séparation.

Modification du procédé PUREX pour l'extraction quantitative du neptunium

Dans la solution de dissolution du combustible, le neptunium est présent aux états d'oxydation +V et +VI selon l'équilibre redox suivant :

$$NpO_2^+ + \frac{3}{2}H^+ + \frac{1}{2}NO_3^- \Leftrightarrow NpO_2^{2+} + \frac{1}{2}HNO_2 + \frac{1}{2}H_2O.$$

Au cours de l'opération d'extraction, cet équilibre est déplacé vers la formation de neptunium(VI), car les deux produits de cette réaction, le Np(VI) et l'acide nitreux, sont extraits par la phase organique. Le rendement d'extraction du neptunium dans cette opération dépend ainsi de la cinétique d'oxydation du neptunium (V), et cette cinétique est d'autant plus rapide que la concentration en acide nitrique est élevée.

Le principe retenu pour obtenir l'extraction quantitative du neptunium est d'augmenter la concentration d'acide nitrique de la solution de dissolution afin d'amplifier et d'accélérer l'oxydation du neptunium(V), au niveau de l'opération d'extraction :

- Il a d'abord été validé sur des essais réalisés dans une installation pilote équipée de colonnes pulsées de faible diamètre (27 mm) et de 4 mètres de hauteur, à partir de solution reconstituée d'uranium, de plutonium et de neptunium avec un schéma opératoire proche de celui des ateliers

Comportement du neptunium dans le procédé PUREX

Le neptunium présent dans la solution de dissolution est coextrait avec l'uranium et le plutonium dans l'étape d'extraction par le TBP. La désextraction sélective du plutonium est ensuite obtenue par la réduction du plutonium (IV) en (III) à l'aide d'uranium (IV). Lors de cette opération, le neptunium est réduit au degré d'oxydation (IV). Sous cette forme, il est extractible par le TBP et reste ainsi avec l'uranium en phase solvant (fig. 99). Le neptunium est ensuite désextrait avec l'uranium dans l'opération ultérieure.

Suite à l'opération de désextraction, le flux uranium est concentré avant d'être purifié au cycle uranium. Durant cette opération de concentration, le neptunium est oxydé aux degrés d'oxydation (V) et (VI). La séparation uranium/neptunium est réalisée au second cycle de purification de l'uranium, un lavage réducteur au nitrate d'hydrazinium du solvant chargé servant à la réduction du neptunium (VI) en (V). Peu extractible par le solvant sous cette forme, le neptunium reste en phase aqueuse et se retrouve dans les raffinats d'extraction de ce cycle.

D'après les résultats d'exploitation des usines de La Hague, 75 % du neptunium se retrouve dans le flux de production uranium du premier cycle de purification et plus de 99,8 % de cette fraction est récupéré et dirigé dans les raffinats d'extraction du cycle de purification de l'uranium en aval.

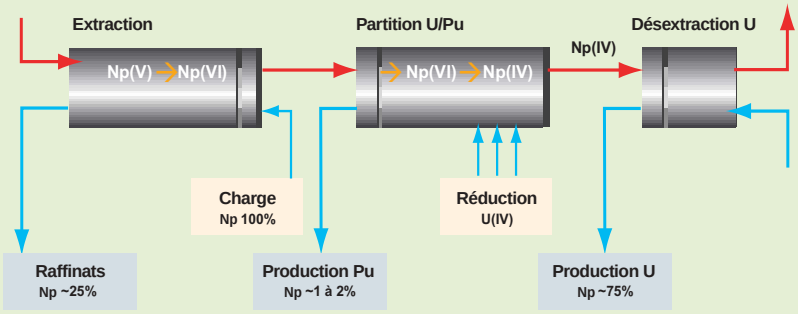


Fig. 99. Comportement du neptunium au premier cycle du procédé PUREX.

industriels. Plus de 90 % du neptunium a ainsi été extrait en augmentant l'acidité de la solution d'alimentation de 3 à 4M, malgré la hauteur réduite de ces colonnes pulsées. Les colonnes industrielles ont en effet une hauteur utile deux fois plus importante et des performances bien meilleures sont ainsi envisageables ;

- pour démontrer la faisabilité technique de cette séparation, il a été décidé de réaliser un essai sur solution réelle dans la chaîne blindée procédé d'ATALANTE, mettant en œuvre un cycle de purification complet. L'élaboration du schéma opératoire de cet essai a été conduite avec une démarche de modélisation soutenue par des expérimentations appropriées, comme cela a été le cas pour les schémas de fonctionnement des ateliers d'extraction des usines de La Hague.

En s'appuyant sur des études cinétiques du système redox Np(V)/Np(VI) dans un système monophasique aqueux, un premier jeu de lois cinétiques a été introduit dans le code PAREX (voir « La modélisation du procédé PUREX. Le code PAREX », p. 66-70). Cependant, pour rendre compte des rendements d'extraction du neptunium observés lors des expérimentations de schémas ou des résultats d'exploitation des usines, un modèle conduisant à une cinétique d'oxydation du neptunium (V) plus rapide est nécessaire.

Dans une seconde phase, des mesures dans des conditions plus représentatives du fonctionnement d'un étage de contacteur, dans lequel le neptunium (VI) formé est éliminé de la phase aqueuse (extraction en phase solvant) au fur à mesure de sa formation, ont été effectuées.

Les résultats de l'étude cinétique (fig. 100) ont montré que la cinétique d'oxydation du neptunium (V) mesurée est encore plus rapide que celle calculée par le modèle cinétique ayant permis de simuler les rendements d'extractions observés en usine. Par mesure conservatoire, ce dernier modèle a été retenu pour élaborer le schéma opératoire de l'essai.

Essai de démonstration réalisé dans la cellule blindée procédé d'ATALANTE

Avec le modèle retenu pour représenter les cinétiques des réactions d'oxydoréduction du système Np(V)/Np(VI), les simulations effectuées avec le code PAREX montrent que l'augmentation de la concentration en acide nitrique de 3 à 4,5M devrait permettre d'obtenir un rendement d'extraction du neptunium supérieur à 99 %. La possibilité de réaliser un appoint d'acide nitreux en bas de la colonne d'extraction, pour le cas échéant accélérer l'oxydation du neptunium (V), a été conservée (fig. 101).

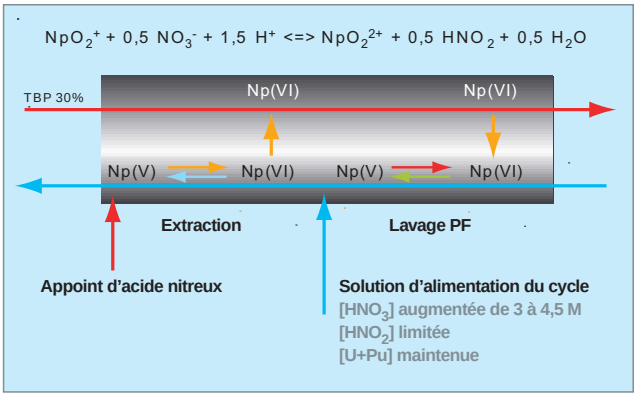


Fig. 101. Principes retenus pour l'élaboration du schéma visant une extraction quasi quantitative du neptunium.

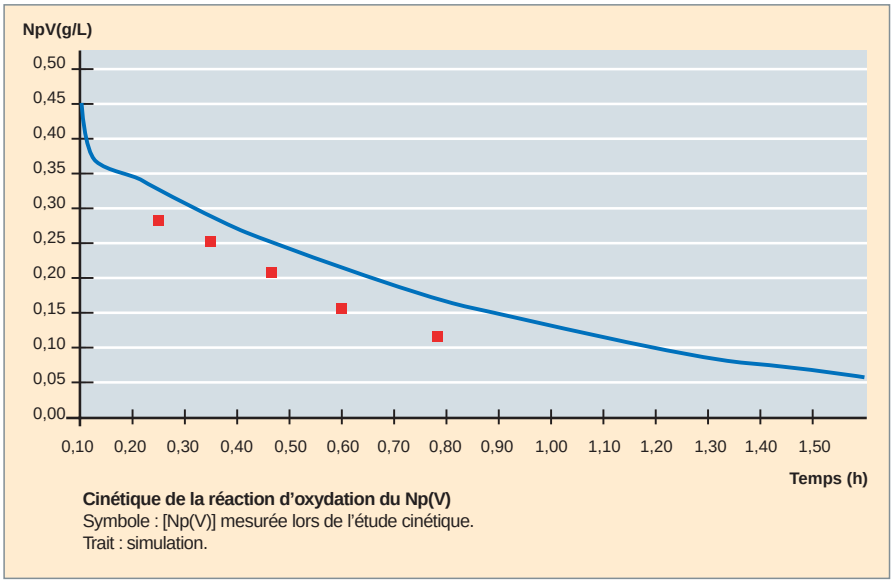


Fig. 100. Mesure de la cinétique d'oxydation du Np(V).

Compte tenu de ces résultats, un lot de 15 kg d'un combustible UOX, irradié à 52 GWj/tmli et refroidi en moyenne 6,5 ans a été dissous, pour produire une solution « représentative » en vue de la réalisation de cet essai dans des extracteurs de même technologie que ceux mis en œuvre dans les ateliers industriels. Une vue de la chaîne blindée procédé, ainsi qu'un cliché des colonnes pulsées utilisées sont présentés en figure 102.

Le schéma de fonctionnement de la zone d'extraction du cycle testé (fig. 103), du type de celui mis en œuvre dans les premiers cycles des usines de La Hague, comporte :

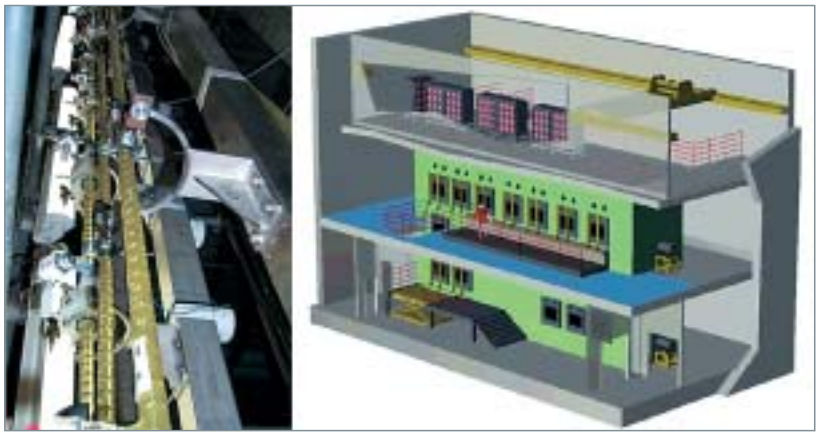


Fig. 102. Vues de la cellule blindée procédé d'ATALANTE et son équipement en colonnes pulsées.

- deux colonnes pulsées de 4 m de hauteur et de 15 mm de diamètre dédiées à la fonction extraction ;
- une colonne pulsée identique dédiée à l'opération de lavage des produits de fission, et notamment du zirconium ;
- une batterie de 8 étages de mélangeurs-décanteurs pour la fonction lavage technétium ;
- une batterie de 4 étages de mélangeurs-décanteurs pour la fonction extraction complémentaire.

Les mesures des concentrations en neptunium dans les raffinats des extractions principales et complémentaires ont été inférieures à la limite de détection analytique. Ainsi le rendement d'extraction du neptunium réalisé est supérieur à 99,6 % (fig. 104).

Le modèle cinétique du système redox Np(V)/Np(VI) développé permet une simulation dynamique correcte de l'essai, comme le montre la confrontation calcul/mesures expérimentales (fig. 105). La similitude du comportement du neptunium avec celui de l'uranium et du plutonium indique qu'il est bien sous une forme extractible par la phase organique, donc au degré d'oxydation (VI). La simulation correcte des accumulations uranium et plutonium observées valide aussi le modèle développé.

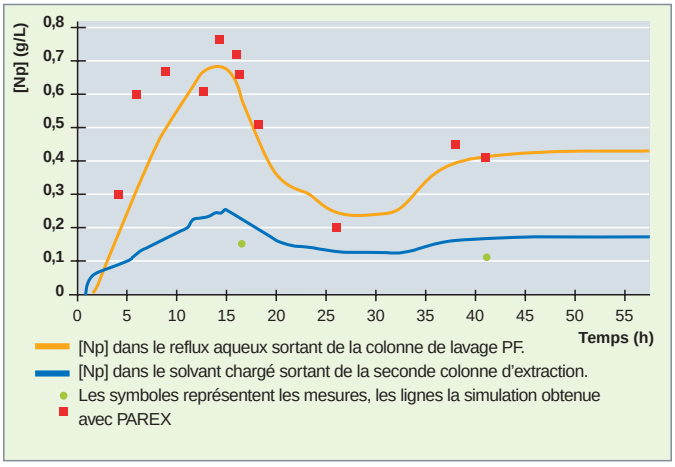


Fig. 104. Comparaison entre les données expérimentales d'extraction du neptunium de l'essai CBP et les valeurs calculées par le code de simulation PAREX.

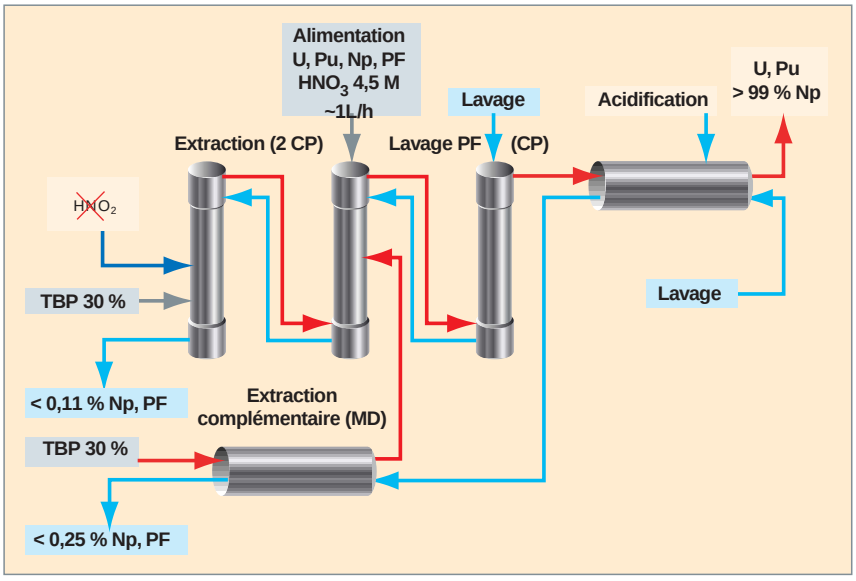


Fig. 103. Schéma de l'essai d'extraction du neptunium opéré dans la cellule blindée procédé d'ATALANTE.

La démarche de modélisation utilisée, associée à des essais de laboratoire appropriés a permis d'élaborer une adaptation très simple du procédé PUREX actuel pour obtenir une extraction quasi quantitative du neptunium. Ce schéma a été validé par le traitement d'une quantité significative de combustible oxyde usé, dans des appareils du même type que ceux mis en œuvre dans les ateliers industriels. On dispose, de plus, par le biais du code PAREX, d'un outil de choix pour transposer ce schéma opératoire à l'échelle industrielle.

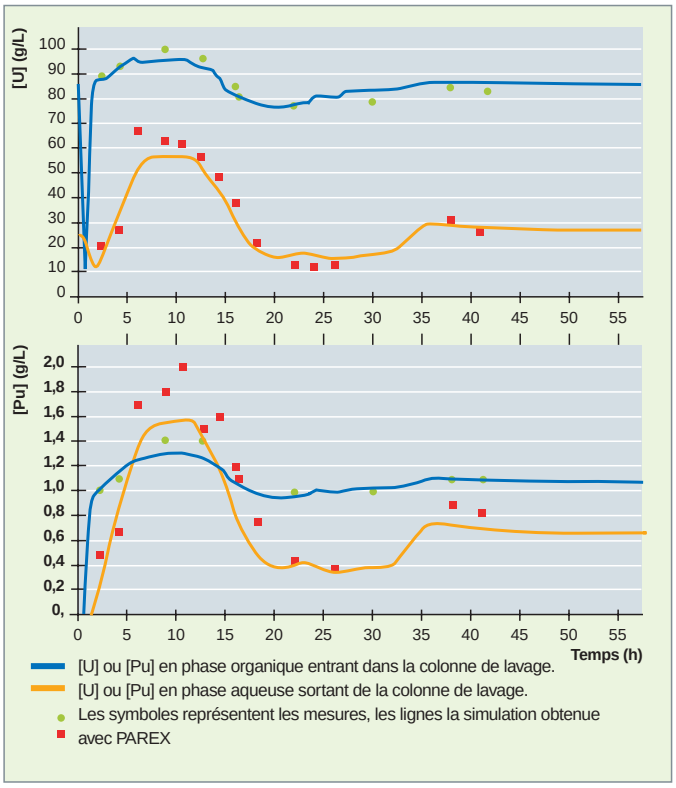


Fig. 105. Comparaison entre les données expérimentales d'extraction de l'uranium et du plutonium de l'essai CBP et les valeurs calculées par le code de simulation PAREX.

La séparation du technétium

Pour réduire la nocivité des déchets destinés au stockage ultime, on cherche, comme pour le cas du neptunium, à accroître le rendement d'extraction du technétium, de manière à ce que moins de 1 % du technétium demeure dans les raffinats de l'extraction du premier cycle.

Dans les conditions actuelles de fonctionnement des usines de La Hague, le rendement d'extraction du technétium est supérieur à 95 %. Le choix d'une concentration en acide nitrique plus élevée de la solution d'alimentation (4,5 M au lieu de 3 M), envisagé dans les procédés du futur, conduit à accentuer l'accumulation du Zr au niveau de l'opération d'extraction, et selon les résultats de simulation du code PAREX, à une meilleure extraction du technétium (coextraction du technétium avec le zirconium). L'analyse du technétium dans le raffinat d'extraction principal a montré que la concentration de technétium de ce flux est inférieure à la limite de quantification de 0,6 mg/l pour cet élément, ce qui correspond à 0,5 % du flux de technétium entrant.

Le schéma opéré permet ainsi d'extraire plus de 99 % du technétium contenu dans la solution d'alimentation du cycle.

Gestion actuelle du technétium au premier cycle du procédé PUREX.

Le technétium se trouve sous forme d'acide pertechnétique ($HTcO_4$) dans la solution de dissolution. En se substituant à un ion nitrate dans les complexes métalliques neutres extraits, le technétium peut être coextrait avec les cations métalliques selon les réactions suivantes :

$$H^+ + TcO_4^- + n\ TBP \rightarrow [HTcO_4, nTBP]$$
$$[UO_2(NO_3)_2, 2TBP] + TcO_4^- \rightarrow [UO_2(TcO_4)(NO_3), 2TBP] + NO_3^-$$
$$[Pu(NO_3)_4, 2TBP] + TcO_4^- \rightarrow [Pu(TcO_4)(NO_3)_3, 2TBP] + NO_3^-$$
$$[Zr(NO_3)_4, 2TBP] + TcO_4^- \rightarrow [Zr(TcO_4)(NO_3)_3, 2TBP] + NO_3^-$$

Ce phénomène de coextraction est le plus marqué avec le zirconium. Dans l'opération d'extraction, le technétium est coextrait avec le zirconium dans les premiers étages de l'opération et remonte ainsi vers les étages chargés en uranium et plutonium où le zirconium est désextrait en phase aqueuse. Globalement, on observe ainsi une accumulation de zirconium dans les étages où le solvant est peu chargé en uranium. Le zirconium est finalement récupéré dans les raffinats, et le technétium ayant la possibilité d'être coextrait avec l'uranium et le plutonium reste dans la phase solvant (fig. 106).

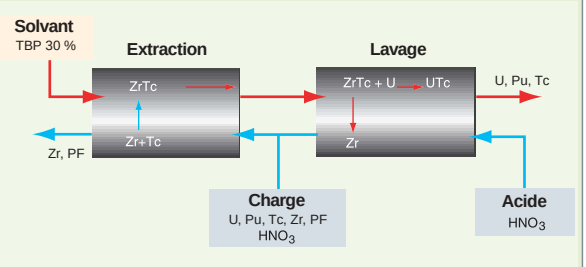


Fig. 106. Comportement du technétium à l'extraction lavage.

Dans l'opération de désextraction sélective du plutonium qui se situe en aval, le technétium catalyse la destruction de l'ion hydrazinium et conduit à une consommation accrue de ce réactif utilisé pour stabiliser le plutonium (III). Des dispositions particulières ont ainsi été mises en place pour limiter la quantité de technétium arrivant dans l'opération de partition uranium-plutonium. Comme schématisé sur la figure 107, cette disposition consiste à ajouter une opération de lavage du solvant à forte acidité pour éliminer une partie du technétium du solvant chargé ainsi qu'une opération d'extraction complémentaire pour récupérer l'uranium et le plutonium de ce flux de lavage. Le solvant sortant de cette opération recyclé vers l'ex-

traction principale permet de conserver la charge en U+Pu du solvant constante. Le technétium désextrait se retrouve dans le raffinat de cette opération d'extraction complémentaire.

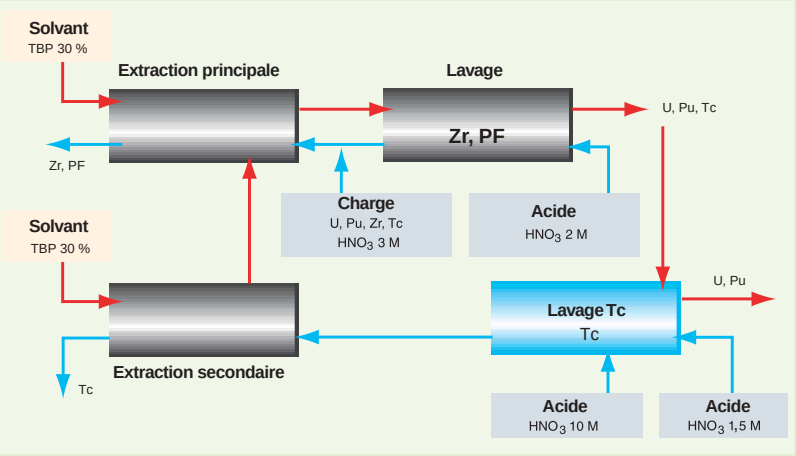


Fig. 107. Schéma d'extraction avec lavage technétium.

Stratégies pour la séparation des actinides mineurs Am et Cm par extraction par solvant

Si la séparation du neptunium et du technétium, conjointement avec l'uranium et le plutonium, est rendue possible par une adaptation du procédé PUREX (voir « La séparation du neptunium », p. 104-106), en revanche, la séparation de l'américium et du curium en milieu acide concentré est quasi impossible avec le TBP. Ainsi, de nouveaux procédés hydrométallurgiques, permettant de récupérer plus de 99,9% de l'américium et du curium, ont été recherchés et développés.

Après cinq ans de refroidissement, une tonne de combustible usé UOX déchargé à 60 GWj/t contient :

- 785 g d'américium (dont 62,4 % d'Am 241, 37,4 % d'Am 243 et 0,2 % d'Am 242m, radionucléides à vie longue) ;
- 135 g de curium (8 % de Cm-245, 1 % de Cm 243 et 1 % de Cm 246, radionucléides à vie longue et 90 % de Cm 244 à vie courte) ;
- environ soixante kilogrammes de produits de fission, dont un tiers de lanthanides (Ln).

Or, en solution nitrique, les deux groupes d'éléments « Ln » et « Am+Cm » sont présents à l'état d'oxydation +III, et ont des propriétés physicochimiques similaires :

- ils sont fortement hydratés en solution aqueuse et leurs rayons ioniques sont voisins (voir « Propriétés physicochimiques du plutonium et des autres actinides » p. 11-32) ;
- considérés comme des « acides durs » selon Pearson, ils se lient directement avec un nombre variable d'atomes donneurs d'électrons (le nombre de coordination), qui varient de 6 à 12 selon le système chimique considéré :
- ils réagissent préférentiellement avec des bases dures, tels les ligands à atomes d'oxygène, au travers d'interactions électrostatiques.

Compte tenu des similitudes de comportement de ces deux groupes d'éléments, les ligands constitués de bases dures ne permettent pas de les séparer complètement. Cependant, il est connu que les ligands comportant des atomes donneurs d'électrons moins durs que l'oxygène (comme l'azote ou le soufre), rendent possible la séparation An(III)/Ln(III), qui est le principal défi de la récupération de l'américium et du curium d'un raffinat PUREX.

La démarche scientifique déployée au CEA a été la suivante :

1. Conception (grâce aux outils de modélisation (voir « Vers des relations entre structures et propriétés d'extraction – Apport de la chimie moléculaire et supramoléculaire » p. 114-117) ou après des études bibliographiques appropriées), synthèse (en interne CEA ou au travers de projets collaboratifs nationaux ou internationaux) et caractérisation (pureté, analyse structurale) de nouvelles ou d'anciennes molécules optimisées pour répondre aux enjeux de la séparation An(III)/Ln(III).
2. Évaluation des propriétés complexantes et/ou extractantes des molécules synthétisées, par un screening systématique de leurs performances, en utilisant des solutions simulant celles du procédé.
3. Compréhension des mécanismes de complexation et d'extraction des An(III) au travers d'études thermodynamiques et cinétiques à l'échelle moléculaire et/ou supramoléculaire.
4. Étude de la dégradation des molécules extractantes sous l'effet de l'hydrolyse acide et de la radiolyse et développement de traitements de régénération des solvants dégradés.
5. Acquisition des données de partage nécessaires à l'établissement des modèles permettant de calculer, au moyen de codes de simulation de procédé, les schémas à mettre en œuvre pour tester la séparation An(III)/Ln(III).

6. Réalisation d'essais en continu, dans des contacteurs de laboratoire, d'abord sur des solutions inactives pour tester l'hydrodynamique des systèmes, puis sur des solutions de moyenne activité (contenant uniquement de l'Am et du Cm en concentrations nominales) et enfin sur des raffinats PUREX (issus du traitement de combustibles usés).

Il existe principalement deux modes d'extraction par solvant :

1. L'extraction par *solvatation* : le ligand organique (L) extrait le cation métallique (M) et ses contre-ions (nitrate) sous la forme d'un complexe neutre, $M^{n+}(NO_3^-)_nL_x$, plus ou moins dissocié en phase organique. La désextraction du cation métallique s'opère en milieu aqueux ne contenant pas ou peu de contre-ions. C'est le cas du TBP dans le procédé PUREX.

2. L'extraction par *échange cationique* : le ligand organique (AH) comporte une fonction acide, dont le proton est labile. Il extrait le cation métallique (M) sous la forme d'un complexe neutre – $M^{n+}(A^-)_n$ soluble en phase organique – et libère en phase aqueuse le nombre de protons nécessaire à la neutralité du système. La désextraction du cation métallique s'opère en milieu fortement acide pour reprotoner l'acide organique. C'est le cas de l'acide HDEHP (di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique) dans le procédé TALSPEAK *(Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes)*.

Prenant en considération la nature et l'inventaire élémentaire de l'effluent aqueux à traiter (raffinat PUREX), l'**extraction*** sélective des An(III), minoritaires, semble logiquement s'imposer. Néanmoins, si cette stratégie est la plus immédiate, elle est compliquée par le fait que l'extractant organique à optimiser doit être *(i)* très performant (car l'extraction des An(III) est réalisée à partir d'un milieu nitrique relativement concentré, d'où une compétition « proton/An(III) » très importante) et *(ii)* très sélectif, surtout vis-à-vis des produits de fission métaux de transition (p. ex. Pd, Mo, Zr) et des Ln(III).

Si l'extraction sélective des An(III) est impossible à partir de l'effluent à traiter, il peut s'avérer judicieux de co-extraire An(III) et Ln(III) et d'effectuer ensuite la partition An(III)/Ln(III) par **désextraction*** sélective des An(III). Dans ce cas, c'est un complexant hydrosoluble qui est source de sélectivité An(III)/Ln(III) (p. ex. : les acides polyaminocarboxyliques du procédé TALPSEAK).

Jusqu'en 1997, aucun des systèmes développés dans le monde depuis les années 60 pour la séparation An(III)/Ln(III) ne pouvait s'appliquer directement à un raffinat PUREX et une stratégie multiétapes était proposée pour aboutir à la séparation des An(III) :

1. Une première étape de coextraction des An(III) et des Ln(III), mise en œuvre sur un raffinat PUREX, au moyen d'un extractant oxygéné bidendate.

2. Une seconde étape de séparation An(III)/Ln(III), réalisée à partir de la solution de production de l'étape précédente (mélange « An(III)+Ln(III) »), moins acide que le raffinat PUREX.

Pour la première étape, le CEA a développé le procédé DIAMEX (DIAmide EXtraction) et pour la seconde le procédé SANEX (Séparation des ActiNides par EXtraction). En parallèle à ces travaux, d'autres concepts novateurs, pour la séparation An(III)/Ln(III), ont été étudiés, et notamment, la possibilité de réaliser cette séparation directement à partir d'un raffinat PUREX en une seule étape. La clé du succès est apparue en juxtaposant les avantages de deux procédés existants: DIAMEX et TALSPEAK, c'est le procédé DIAMEX-SANEX.

DIAMEX : la coextraction « An(III)+Ln(III) »

Possédant deux fonctions amides solvatantes séparées par un pont méthylène, les malonamides (fig. 108) sont des diamides complexant fortement les cations Ln(III) et An(III) par un effet de chélation (les groupements carbonyle jouant le rôle de bases dures). Composées uniquement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote (concept « CHON »), ces molécules ne produisent pas de cendres minérales lors de leur incinération.

Au sein de cette famille, le DMDBTDMA (N,N'-DiMéthyl-N,N'-DiButyl-TétraDécyl-Malonamide) (fig. 109) a été retenu comme malonamide de référence pour le premier test du procédé DIAMEX, en 1993, sur un raffinat PUREX de haute activité. Cet essai a permis d'identifier les points sensibles de l'extractant DMDBTDMA et les directions à suivre pour améliorer les performances du procédé, à savoir :

- améliorer les propriétés extractives du solvant et la stabilité hydrolytique et radiolytique de l'extractant en optimisant sa structure ;

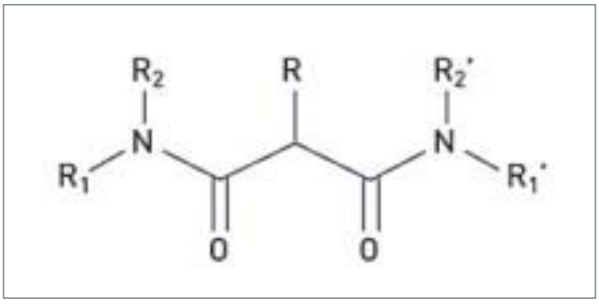


Fig. 108. Formule générique des malonamides.

• accroître sa sélectivité, en évitant ainsi d'extraire de la solution acide d'autres produits de fission comme le palladium, le molybdène et le zirconium.

Ainsi, la structure du DMDBTDMA a été améliorée et a conduit à proposer le DMDOHEMA (N,N'-DiMéthyl-N,N'-DiOctyl-HexylEthoxyMalonAmide) (fig. 109) comme nouvelle molécule de référence. Elle diffère du DMDBTDMA par les caractéristiques suivantes :

• augmentation du nombre total d'atomes de carbone, ce qui accroît la solubilité des complexes extraits et limite le risque de démixtion de la phase organique chargée ;

• répartition plus uniforme des atomes de carbone sur les chaînes alkyle de substitution du malonamide, afin de faciliter l'élimination des produits formés par dégradation hydrolytique et/ou radiolytique (des lavages basiques se sont avérés efficaces pour éliminer les produits de dégradation à caractère acide) ;

• introduction d'un groupement éthoxy dans la chaîne centrale pour accroître l'affinité du solvant vis-à-vis des actinides et des lanthanides.

Le solvant de référence du procédé DIAMEX est donc composé de DMDOHEMA, dilué à 0,65 mol/l dans le TPH (diluant utilisé dans le procédé PUREX), permettant de disposer de marges plus importantes pour l'élaboration du schéma de séparation (voir « Les procédés de séparation des actinides mineurs Np, Am et Cm », p. 118-125). De plus, le procédé DIAMEX comprend des lavages complexants, de façon à améliorer la sélectivité du procédé par rapport à l'extraction d'éléments parasites, tels que le zirconium, le molybdène, le fer et le palladium. L'acide oxalique est préconisé pour le zirconium, le molybdène et le fer, et l'acide HEDTA (acide hydroxy-éthylène-diamine-triacétique) pour le palladium.

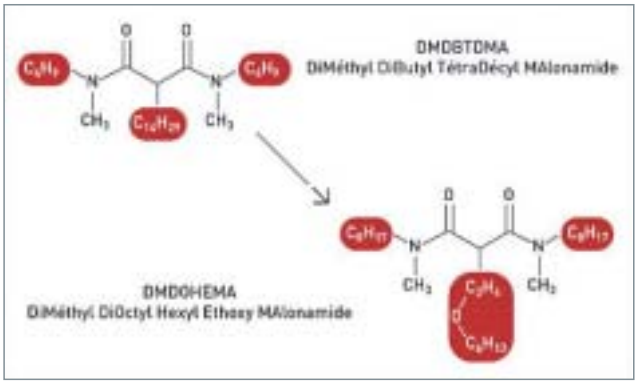


Fig. 109. Formules développées des malonamides DMDBTDMA et DMDOHEMA.

Le procédé TODGA : une alternative au procédé DIAMEX ?

Des chercheurs japonais de la *Japan Atomic Energy Agency* ont modifié la structure des malonamides en introduisant un pont éther entre les deux fonctions amides et ont obtenu de nouveaux extractants solvatants : les diglycolamides (fig. 110), plus « puissants » que les malonamides, mais présentant d'autres inconvénients (p. ex. : limite de 3e phase, extraction du strontium).

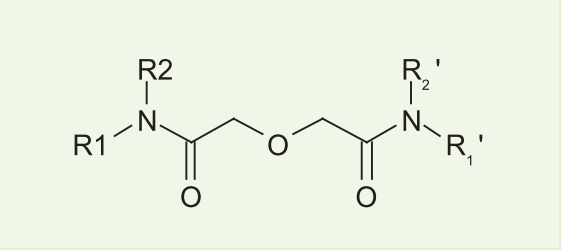


Fig. 110. Formule générique des diglycolamides.

Le diglycolamide de référence pour la coextraction des An(III) et des Ln(III) est le TODGA (N,N,N',N'-Tetra-*n*-Octyl-DiGlycolAmide). Il a fait l'objet d'études approfondies (performances, dégradation, optimisation du système) dans le cadre du projet de collaboration EUROPART, coordonné par le CEA entre 2003 et 2007 : un test à contre-courant a été réalisé avec succès en cellule blindée à l'ITU (Institut des Trans-Uraniens du FZ Karlsruhe), sur un raffinat PUREX (le solvant étant constitué de TODGA et de TBP, respectivement dilués à 0,2 mol/l et 0,5 mol/l dans le TPH).

SANEX : la séparation An(III)/Ln(III)

Deux types de systèmes extractants ont, tour à tour, été examinés au CEA pour la séparation An(III/Ln(III) : les systèmes synergiques azotés ou soufrés, dans la voie SANEX « faible acidité », et les extractants azotés solvatants, dans la voie SANEX « BTP » (voir encadré « Les extractants azotés solvatants »p. 112).

La voie SANEX « faible acidité » a été étudiée dès les années 80 (et jusqu'en 2000). Elle consistait à utiliser des mélanges synergiques constitués, d'une part, d'un ligand polyazine (p. ex. terpyridine, TPTZ (TriPyridyl-TriaZine), ADPTZ (Amino-DiPyridyl-TriaZine), tripodes azotés), et d'autre part, d'un acide organique, échangeur cationique (ex : acide carboxylique ou sulfonique). Dans les mélanges synergiques azotés, les ligands polyazines **polydentés***, incapables d'extraire les An(III) par solvatation, apportent la sélectivité An(III)/Ln(III) (5 < sélectivité < 10), tandis que la base conjuguée de l'acide organique permet l'extraction des complexes d'An(III) en phase organique.

La préorganisation des sites de coordination des ligands polyazines (bidendés ou tridendés) s'avère alors nécessaire pour vaincre l'hydratation des cations An^{3+}. C'est le cas, par exemple, de l'ortho-phénantroline ou de la terpyridine (fig. 112) qui complexent sélectivement les An(III) en milieu aqueux. Cependant, cette sélectivité disparaît en milieu acide, du fait de la basicité de ces ligands (pKa > 4). C'est pourquoi, les atomes d'azote ont encore été un peu plus « adoucis », en délocalisant leur excès de charge électronique sur des cycles triaziniques, comme dans le cas de la TPTZ ou de l'ADPTZ (fig. 112), des ligands polyazotés moins basiques que la terpyridine.

Le procédé ALINA

Découvert par des chercheurs chinois en 1995 [1], l'acide bis (2,4,4-triméthyl-pentyl)-dithiophosphinique CYANEX 301 (fig. 111), ne répond pas au principe « CHON ». Toutefois, c'est un acide dont la sélectivité vis-à-vis des An(III) est remarquable (sélectivité > 5 000 si pH > 3), mais dont la stabilité chimique est faible. Dans le cadre des projets intégrés européens NEWPART [2] et PARTNEW [3], coordonnés par le CEA Marcoule, des efforts ont été dédiés à l'optimisation de la capacité d'extraction de cet acide à plus forte acidité et à l'amélioration de sa résistance vis-à-vis de l'hydrolyse : l'acide di(chloro-phényl)-dithiophosphinique (fig. 111) a ainsi été obtenu. Cet acide est le principal constituant avec l'oxyde de tri-*n*-octyl-phosphine du mélange synergique soufré utilisé dans le procédé ALINA [4], qui permet de récupérer sélectivement les An(III) à partir d'une solution d'acidité moyenne ([HNO_3] = 0,2 mol/l).

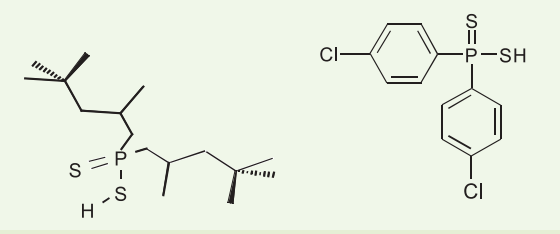


Fig. 111. Acides CYANEX 301 (à gauche) et di(chloro-phényl)-dithiophosphinique (à droite).

L'inconvénient majeur des systèmes synergiques réside dans leur sensibilité au pH, nécessitant d'abord un ajustement du pH de la solution aqueuse à traiter (en général, à un pH > 1), et ensuite un suivi du pH de travail, en ligne, ce qui rend difficile la mise en œuvre industrielle de ces procédés, même en aval du procédé DIAMEX. Malgré cette contrainte, des essais de démonstration de faisabilité scientifique ont été réalisés au CEA Marcoule (voir « Les procédés de séparation des actnides mineurs Np, Am et Cm » p. 118-125) sur le système « ADPTZ/acide octanoïque » ou dans le cadre de projets collaboratifs européens sur le procédé ALINA (voir encadré ci-après).

La voie SANEX « BTP » doit son nom aux Bis-Triazinyl-Pyridines (ou BTP), extractants azotés tridendés découverts en 1997 par Z. Kolarik [4] dans le cadre du projet intégré NEWPART. Les BTP se distinguent de la TPTZ et de l'ADPTZ par la configuration asymétrique particulière de leurs triazines qui leur confère une affinité moindre pour le proton et supérieure pour les An(III). Elles se sont, en effet, avérées efficaces pour extraire les An(III) accompagnés de leurs anions nitrate à partir de solutions acides relativement concentrées ([HNO_3] > 1 mol/l), avec une sélectivité An(III)/Ln(III) de l'ordre de la centaine.

Cependant, à l'heure actuelle, la fragilité de ces molécules n'a toujours pas permis de valider l'étape de faisabilité scientifique de la séparation An(III)/Ln(III) pour des raisons de cinétique lente (voir encadré « Les extractants azotés solvatants : BTP, BTBP, BATP, BATBP », ci-après).

DIAMEX-SANEX : la séparation « An(III)/Ln(III) » en une seule étape

Le principe de ce procédé de séparation est décrit sur la figure 117. En effet, en combinant dans le même solvant le DMDOHEMA (fig. 109), qui permet d'extraire les An(III) et les Ln(III) à forte acidité, et l'acide phosphorique HDEHP (di-(2-éthylhexyl)-phosphorique) (fig. 116), qui permet de maintenir les Ln(III) en phase organique, tandis que les An(III) sont sélecti-

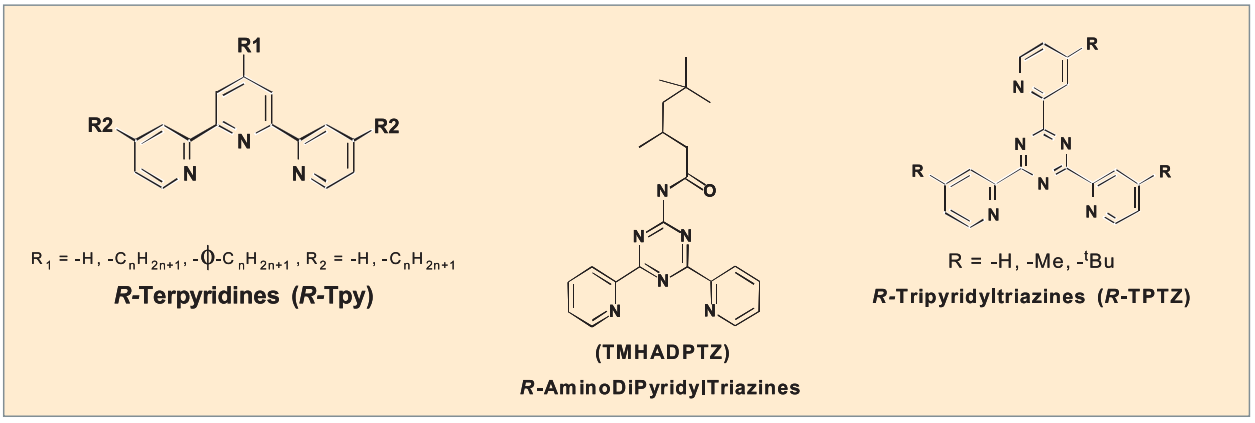


Fig. 112. Ligands polyazines étudiés en mélanges synergiques azotés.

Les extractants azotés solvatants : BTP, BTBP, BATP, BATBP

De nombreuses BTP ont été synthétisées et testées au CEA Marcoule entre 1997 et 2002. Les études paramétriques, menées avec des solutions d'actinide et de lanthanide à l'état de trace, ont démontré que la nature (longueur et isomérie) des groupements alkyle greffés sur le squelette des BTP, ainsi que leur position, conditionnaient non seulement les performances de ces dernières (p. ex. pouvoir extractant et sélectivité), mais également leur cinétique d'extraction des cations M^{3+}. Les études structurales effectuées sur les complexes An(III)/BTP ont montré que l'extraction des nitrates d'An(III) était décrite par l'équilibre de solvatation suivant :

$$An^{3+}_{aq} + 3NO^{-}_{3aq} + 3BTP_{org} \rightleftarrows [AnBTP_3(NO_3)_3]_{org}$$

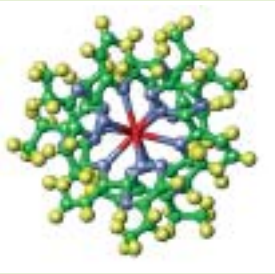


Fig. 113. Complexe de Ln(III)/ Bis-Triazinyl-Pyridine.

La stœchiométrie des complexes extraits a été confirmée par résolution de structures cristallographiques par diffraction X (fig. 113).

La première molécule retenue pour tester le procédé SANEX-BTP a été la 2,6-bis-(5,6-di-*n*-propyl-1,2,4-triazine-3-yl)-pyridine (*n*Pr-BTP, fig. 114), diluée dans un mélange de TPH et de *n*-octanol. Elle s'est malheureusement révélée instable chimiquement au cours de l'essai de 1999 (voir « Les procédés de séparation des actinides mineurs Np, Am et Cm », p. 118-125) et des études complémentaires en laboratoire ont démontré qu'elle se dégradait sous l'effet de l'oxygène de l'air, de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, en dérivés hydrophiles alcooliques et cétoniques, par oxydation des premiers atomes de carbone des chaînes alkyle latérales. C'est la raison pour laquelle la 2,6-bis-(5,6-di-*iso*propyl-1,2,4-triazine-3-yl)-pyridine (*i*Pr-BTP, fig. 114), dont les chaînes alkyle sont ramifiées (ce qui la rend plus stable chimiquement, comme l'ont démontré des études d'hydrolyse), lui fut préférée en 2001 pour valider la faisabilité scientifique de la séparation An(III)/Ln(III). L'*i*Pr-BTP a toutefois nécessité, pour être pleinement efficace, l'ajout d'un agent de transfert de phase et l'emploi de *n*-octanol pur comme diluant. L'agent de transfert qui a été retenu est le DMDOHEMA (extractant du procédé DIAMEX). Lors de l'essai sur solution de haute activité (voir « Les procédés de séparation des actinides mineurs Np, Am et Cm », p. 118-125), l'*i*Pr-BTP s'est révélée efficace en termes de récupération des actinides (99,9 %) et de purification par rapport aux lanthanides, mais elle s'est dégradée sous l'effet de la radiolyse au cours de l'essai longue durée.

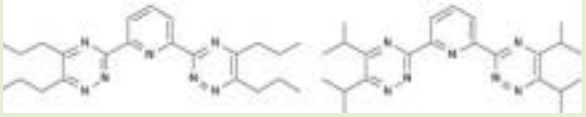


Fig. 114. Molécules nPr-BTP (à gauche) et iPr-BTP (à droite), utilisées lors des essais de haute activité.

À la suite de l'échec de cet essai, la voie SANEX « BTP » a été abandonnée par le CEA, mais a fait l'objet d'études ultérieures dans le cadre du projet EUROPART [5]. De nouvelles structures tétradendates sont ainsi apparues : les Bis-Triazines-Bis-Pyridines (p. ex. la $CyMe_4$-BTBP, fig. 115), qui présentent des performances d'extraction similaires aux BTPs, mais ont l'avantage de former des complexes de stœchiométrie M :L_2 (au lieu de M :L_3), ce qui diminue l'impact de leur dégradation sur les performances du procédé.

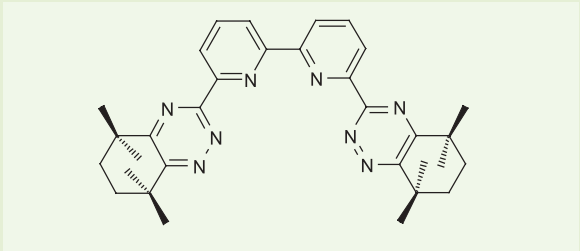


Fig. 115. Molécule $CyMe_4$-BTBP développée dans le cadre du projet EUROPART.

vement désextraits en phase aqueuse (à faible acidité : pH 2-3), grâce au complexant aqueux sélectif HEDTA, il a été possible de réaliser la séparation An(III)/Ln(III) directement à partir d'un raffinat PUREX (voir « Les procédés de séparation des actinides mineurs Np, Am et Cm », p. 118-125).

Toutefois, il faut préciser que l'extractant acide HDEHP est responsable de la coextraction parasite de certains produits de fission (Mo, Ru, Zr), en plus des lanthanides. Ces coextractions ne pouvant pas être évitées par l'ajout de complexants aqueux dans la solution initiale, ces produits de fission doivent être spécifiquement désextraits du solvant dans des étapes complémentaires dédiées. Ces séparations sont indispensables avant de recycler le solvant pour éviter l'accumulation

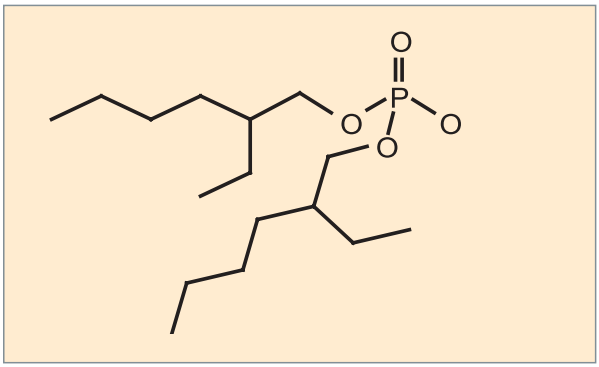


Fig. 116. Acide di-(2-éthyl-hexyl)-phosphorique (HDEHP).

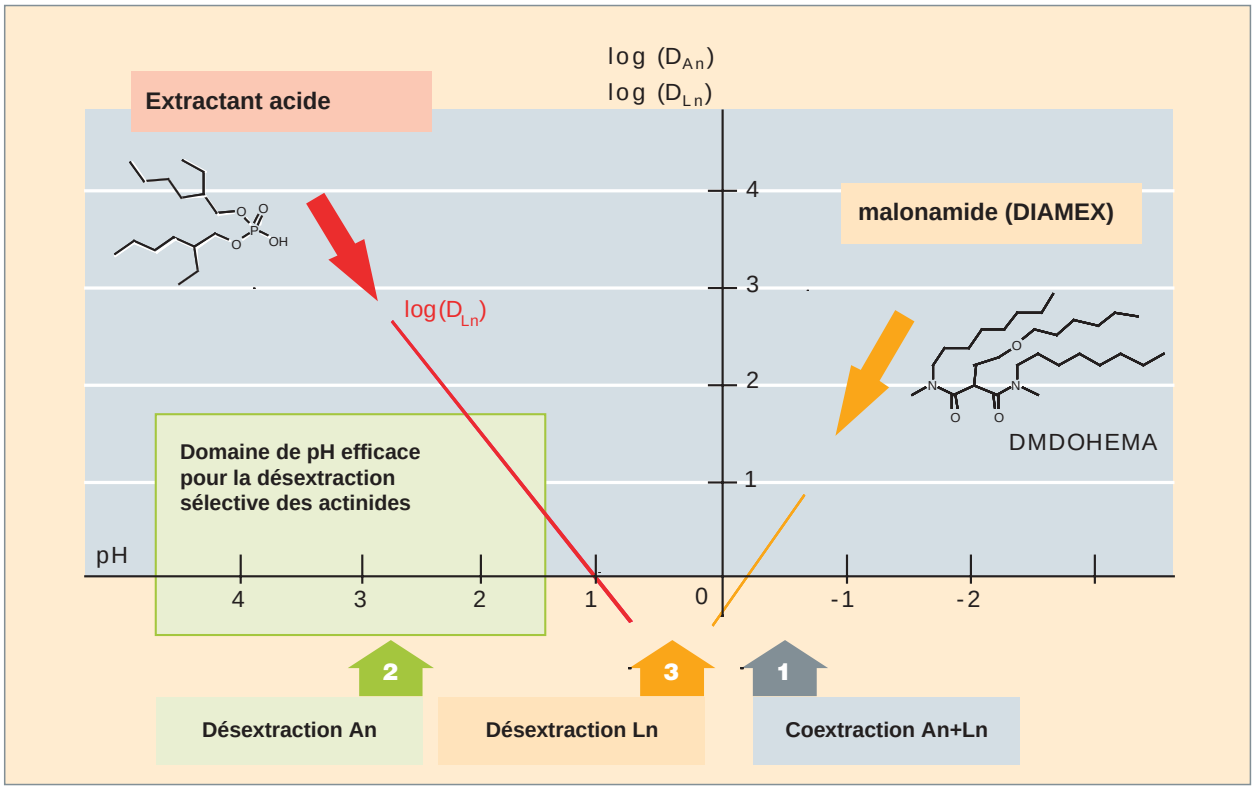


Fig. 117. Schéma de principe du procédé DIAMEX-SANEX.

de certains produits de fission qui pourrait s'avérer gênante pour l'hydrodynamique du procédé. Le molybdène et le ruthénium sont désextraits en amont des actinides en diminuant l'acidité de 3 mol/l à pH 3, alors que le zirconium et le fer sont désextraits en aval des actinides et des lanthanides.

Les recherches actuellement menées au CEA visent à simplifier ce procédé qui provoque une grande quantité d'effluents. Une des optimisations envisagées consiste à introduire dans le procédé une étape de séparation en ligne des deux extractants, ce qui permettrait de découpler les étapes de coextraction des An(III)+Ln(III) à forte acidité (boucle similaire à celle du procédé DIAMEX) de celle de séparation An(III)/Ln(III) à faible acidité (boucle similaire à celle du procédé TALSPEAK) et de s'affranchir de l'extraction parasite des produits de fission Mo, Ru, Zr. Ces modifications impliquent la prospection d'un nouvel acide organophosphoré qui présenterait les avantages de l'acide HDEHP, mais qui serait facilement séparable du DMDOHEMA.

Perspectives pour de nouvelles molécules extractantes

La séparation An(III)/Ln(III) reste l'étape la plus délicate de la récupération des actinides mineurs, du fait des propriétés chimiques très voisines des An(III) et des Ln(III). La plupart des procédés développés depuis plus de quarante ans dans le monde préconisent deux étapes successives : *(i)* une première étape de coextraction des An(III) et des Ln(III), permettant de réduire l'inventaire élémentaire (deux tiers des produits de fission sont éliminés) et l'acidité de l'effluent à traiter, *(ii)* une seconde étape de partition « An(III)/Ln(III) » qui est réalisée soit par extraction sélective des An(III) minoritaires (souvent après un ajustement de l'acidité de l'effluent, sauf dans le cas des extractants solvatants azotés), soit par désextraction sélective des An(III), grâce à un complexant hydrophile de type acide polyamino-carboxylique, en milieu tamponné par un acide carboxylique.

L'originalité du procédé DIAMEX-SANEX, à base d'acide HDEHP et de DMDOHEMA, est de réaliser la partition An(III)/Ln(III) en un seul cycle, à partir d'un raffinat PUREX. Il combine deux extractants opérant dans des domaines d'acidité disjoints. Cependant, les flux générés par ce procédé sont importants. Par conséquent, les recherches continuent afin de simplifier ce procédé : le malonamide et l'acide phosphorique ne seraient plus mélangés pour coextraire les An(III) et les Ln(III), mais juste mélangés avant l'étape de désextraction sélective des An(III). Cela éviterait l'extraction parasite de certains produits de fission et simplifierait le traitement des solvants dégradés.

Des études d'endurance de solvant sont par ailleurs menées dans la boucle « MARCEL », équipée d'un irradiateur *gamma*, pour évaluer la stabilité des ligands vis-à-vis de l'hydrolyse acide et de la radiolyse.

En parallèle des études de développement de procédé, des études structurales sont également réalisées au CEA Marcoule sur les nouvelles molécules et leurs complexes pour en déterminer la structure et la stœchiométrie.

Vers des relations entre structures et propriétés d'extraction

Apports de la chimie moléculaire et supramoléculaire

Le développement des procédés de séparation An(III)/Ln(III) demande une bonne compréhension des phénomènes physicochimiques élémentaires régissant la thermodynamique et la cinétique des transferts de matière entre phases liquides. Les chercheurs du CEA Marcoule et de l'ICSM (Institut de chimie séparative de Marcoule) disposent de toute une batterie d'outils d'analyses conventionnels ou nucléarisés permettant d'étudier les complexes à l'échelle moléculaire (p. ex. RMN, spectrophotométries UV-Vis, EXAFS, SLRT, micro-calorimétrie, spectrométrie de masse couplée à ESI, CPG, etc.) ou supra-moléculaire (p. ex. SANS, SAXS).

La complexité intrinsèque des systèmes chimiques mis en œuvre dans les procédés de séparation hydrométallurgique des actinides ne permet souvent pas d'identifier avec certitude les phénomènes physicochimiques sous-jacents, tant dans leurs aspects qualitatifs que quantitatifs. Or, la connaissance précise de ces phénomènes peut permettre d'accéder à des modèles de comportement opérationnels plus aisément qualifiables dans les domaines de fonctionnement et potentiellement extrapolables en dehors de ces domaines.

Pour avancer dans ce domaine de connaissances, une approche moléculaire de la physico-chimie des phases extraites est développée sur Atalante. Les objectifs de cette démarche, au-delà de la caractérisation des systèmes d'intérêt, touchent à l'établissement de relations structures / propriétés, idéalement quantitatives, et à la recherche de critères physiques objectifs, observés à différentes échelles (macroscopique, microscopique et moléculaire) et dont les relations peuvent être établies et modélisées.

Parmi les différents volets explorés, quelques résultats obtenus sont présentés ici, concernant la structuration des phases organiques, dans le cas des malonamides, et les questions de l'affinité et de la sélectivité, du point de vue thermodynamique, dans le cas des extractants polyhétéroaromatiques azotés.

Approche moléculaire développée sur ATALANTE

L'objet d'étude est la phase organique dans les conditions de mise en œuvre des procédés de séparation hydrométallurgique des actinides. Il s'agit en premier lieu de caractériser des systèmes chimiques comportant des sels métalliques de natures diverses, le cortège d'eau et l'acide pouvant accompagner les constituants de ces sels et les différents composants d'une formulation de composés organiques possédant un caractère hydrophobe marqué. À la complexité évidente des échantillons à étudier s'ajoute la difficulté liée à la radioactivité de ces échantillons, imposant la manipulation en laboratoires *alpha*.

Dans l'installation ATALANTE, un laboratoire a été dédié aux mesures physiques d'échantillons radioactifs : spectrométrie de masse, spectroscopies de résonance magnétique nucléaire, vibrationnelles, de fluorescence, etc. La figure 118 représente l'approche globale mise en œuvre pour approfondir la connaissance de la chimie de complexation et d'extraction des actinides par une phase organique.

Les systèmes chimiques en équilibre peuvent être conceptualisés et modélisés dans différents référentiels, que l'on souhaite décrire ces systèmes du point de vue des énergies mises en jeu, du comportement des électrons dans les orbitales moléculaires – base de la réactivité chimique – ou de la mécanique et de la géométrie. Les données de base et les paramètres de ces différents concepts ne sont en général accessibles que par l'établissement de modèles chimiques à confronter à des jeux de données physiques expérimentales.

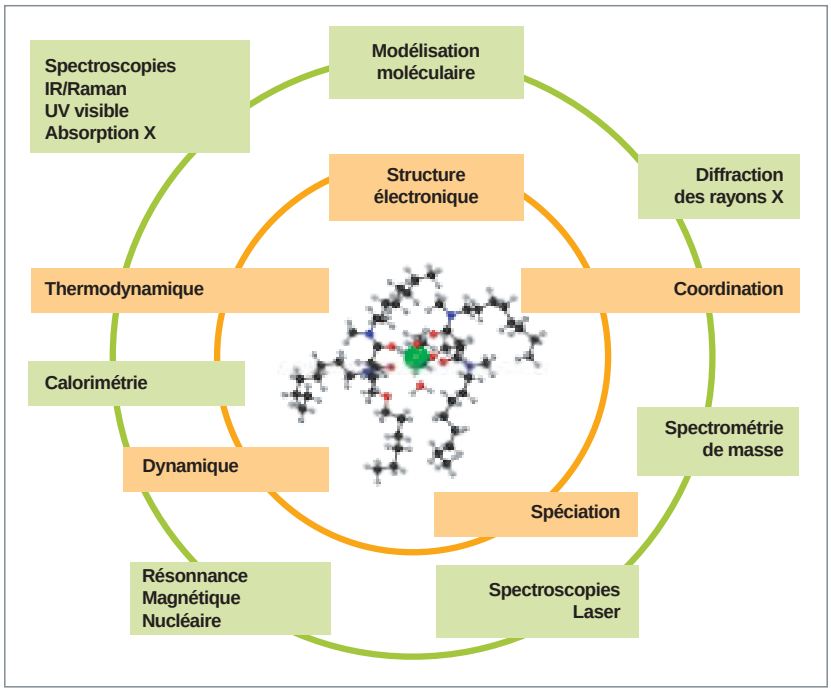


Fig. 118. Approche moléculaire de la chimie de complexation et d'extraction des actinides.

Au-delà de la difficulté de rassembler une panoplie de techniques de mesures applicables aux actinides, il convient de préciser que certaines de ces techniques ont connu récemment des développements importants. On citera, par exemple, la spectrométrie de masse, qui permet dorénavant de caractériser des complexes non-covalents en solution, les progrès remarquables des logiciels de modélisation moléculaire par chimie quantique ou l'ouverture de la ligne Mars dédiée aux actinides sur le synchrotron Soleil.

Pour un système extractant donné, selon les objectifs visés en termes de séparation et la nature de la formulation mise en œuvre, les spécificités physicochimiques observées peuvent conduire à des approches cognitives diverses. Les exemples donnés ci-dessous permettent de présenter deux approches conduites avec succès.

Structure moléculaire et supramoléculaire des phases liquides d'extraction : cas des malonamides

Les composés de la famille des malonamides sont de bons extractants des éléments f et sont étudiés pour leur potentiel dans les procédés de séparation des actinides mineurs d'un raffinat d'extraction PUREX. Les malonamides sont des extractants neutres solvatants, qui présentent un caractère tensioactif modéré. Ils extraient les éléments métalliques sous forme ionique avec les anions minéraux présents dans les milieux considérés, en général des nitrates. Ils présentent des capacités de charges élevées et extraient efficacement l'eau et l'acide.

Du fait de leur caractère tensioactif, les malonamides induisent une structuration des phases liquides, structuration qui varie avec les concentrations relatives des constituants.

Schématiquement, les têtes polaires des malonamides interagissent préférentiellement avec les sels extraits et l'eau, et les parties apolaires – chaînes aliphatiques lipophiles – s'associent avec les molécules du diluant, lui-même aliphatique et apolaire. À partir d'une concentration donnée en extractant, appelée concentration micellaire critique et dépendant de l'extractant utilisé, il en résulte la formation d'agrégats moléculaires, comme représenté sur la figure 119, constitués d'un cœur polaire – sels et acide extraits, eau et têtes polaires des malonamides – et d'une couronne apolaire – chaînes aliphatiques –, dont la taille dépend des conditions physicochimiques.

Des études approfondies [6] ont montré que pour des concentrations croissantes en extractants et solutés extraits, la structure des phases peut se complexifier et former des phases lamellaires, comme représenté sur la figure 120. L'apparition de ces phases lamellaires s'accompagne généralement de la gélification des solutions. À partir de certaines conditions limites, les interactions croissantes entre les agrégats peuvent

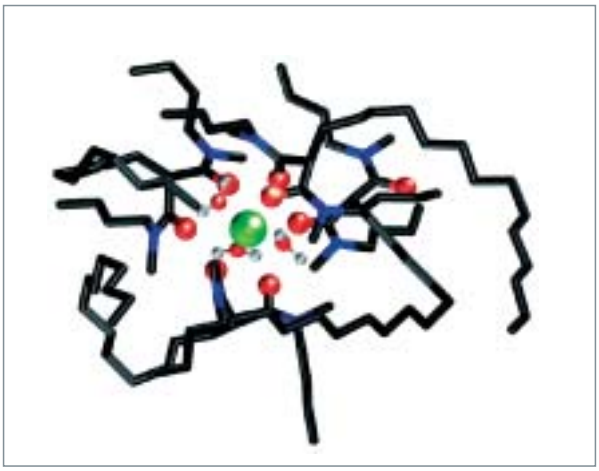


Fig. 119. Représentation d'un agrégat formé au cours de l'extraction d'un cation métallique par les malonamides. Le cœur polaire est formé du cation métallique (en vert), des têtes polaires des ligands (atomes d'oxygène en rouge) et des molécules d'eau. La couronne apolaire est constituée des chaînes hydrocarbonées (atomes de carbone en noir).

conduire à une instabilité de la phase et à la formation de deux phases organiques, l'une concentrée en extractant et solutés, l'autre constituées essentiellement de diluant : il s'agit de la limite de troisième phase.

L'apparition de gels et la démixtion en deux phases organiques distinctes posent des difficultés du point de vue de la mise en œuvre des procédés. En effet, les appareils couramment mis en œuvre sont conçus pour ne gérer qu'une phase organique qui, de plus, doit être relativement fluide (voir encadré « Le phénomène de la troisième phase »).

Des études ont été menées en phase liquide homogène sur des composés modèles de la famille des malonamides. À partir de données structurales – diffraction des rayons X sur

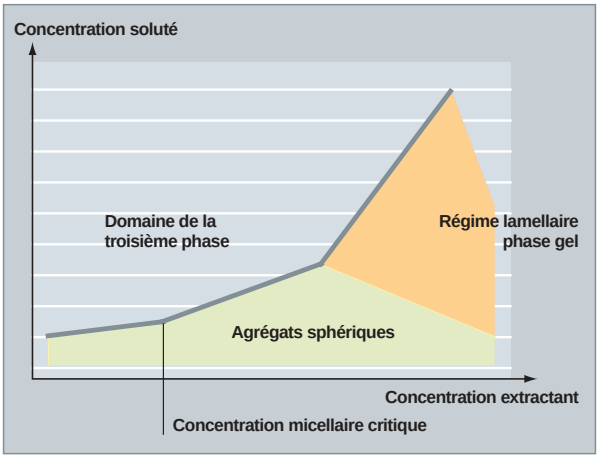


Fig. 120. Comportement des phases extraites par les malonamides selon les concentrations en extractant et soluté en phase organique et domaine d'apparition de la troisième phase.

Le phénomène de la troisième phase

L'un des problèmes rencontrés dans les procédés d'extraction liquide/liquide est l'apparition de troisièmes phases, c'est-à-dire la séparation brutale de la phase organique en deux phases distinctes, sous l'effet de saturation. Ces phénomènes macroscopiques de démixtion peuvent être liés à l'organisation des extractants en phase organique. En effet, l'application des concepts de la chimie colloïdale aux phases organiques comportant des diamides a permis de mettre en évidence que ces molécules sont organisées en agrégats de petites tailles, formés d'un cœur polaire de rayon compris ente 0,5 et 1,2 nm (constitué des têtes polaires de l'extractant et des solutés extraits), entouré d'une couronne apolaire constituée des chaînes hydrocarbonées du diamide et du diluant. Le nombre d'agrégation moyen est de 4 à 10 molécules de diamides par agrégat.

La stabilité des phases organiques résulte de l'équilibre des forces entre les agrégats, induites par *(i)* la répulsion entre cœurs durs impénétrables, *(ii)* la répulsion entre agrégats provenant d'interactions entre les chaînes alkyle hydrophobes du diamide et celles du diluant (stabilisation stérique répulsive), *(iii)* l'attraction entre les cœurs polaires du diamide complexé (force de van der Waals). La démixtion est pilotée par les interactions entre les agrégats : elle apparaît lorsque les interactions attractives deviennent prépondérantes par rapport à l'agitation thermique dans la solution. Ainsi, la stabilité des phases organiques peut être améliorée en modifiant les paramètres influant sur les forces attractives et répulsives entre agrégats. Les forces attractives sont dépendantes de la composition du cœur polaire, elles augmentent avec la concentration de soluté extrait et la polarisabilité du cœur (qui dépend de la nature du sel extrait). Les forces répulsives sont liées à la couronne apolaire de l'agrégat, elles dépendent des longueurs de chaînes de l'extractant et du diluant qui ont un effet opposé sur les interactions entre agrégats. La démixtion est repoussée vers les fortes concentrations de soluté lorsque les chaînes alkyle de l'extractant sont allongées et celles du diluant diminuées (stabilisation par répulsion stérique). Les solutions de diamide se comportent comme des microémulsions inverses stabilisées par des tensioactifs.

monocristaux, EXAFS *(Extended X-ray Absorption Fine Structure)* et fluorescence en solution – et thermodynamique [7]. Les données de spéciation des systèmes extractants obtenues ont pu être analysées et la prépondérance de l'hydratation dans le comportement à l'extraction démontrée.

Des études ont été entreprises afin d'identifier le rôle à l'échelle moléculaire de la fonction éther du DMDOHEMA. En effet, les études de développement de procédé ont conduit à préférer cet extractant à ses homologues aliphatiques, sans qu'une explication rationnelle ait pu être avancée et étayée. Les données de diffraction X sur monocristaux rapportées ci-dessus ont démontré l'incapacité de cette fonction éther à interagir directement avec le cation métallique, indiquant l'occurrence d'un mécanisme de stabilisation plus complexe. Sur la base des données expérimentales structurales obtenues par résonance magnétique nucléaire, des simulations en solution des complexes formés ont été réalisées par dynamique moléculaire. La conclusion de cette étude est qu'une molécule d'eau intervient directement dans le complexe, formant un pont entre le cation métallique et cette fonction éther du ligand (fig. 121). Des mesures complémentaires de résonance magnétique nucléaire sur le complexe hydraté du lanthane et du DMDOHEMA ont confirmé la présence d'une molécule d'eau en première sphère de coordination du cation métallique.

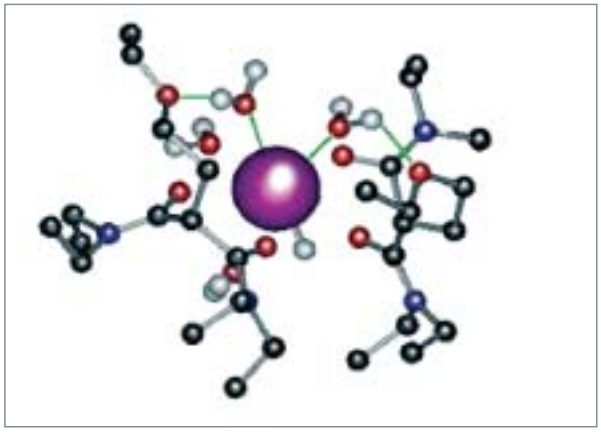


Fig. 121. Vue instantanée du complexe La(N,N,N',N'-tétraéthyl-éthyloxyéthyl-malonamide)$(H_2O)_5^{3+}$ au cours d'une simulation de dynamique moléculaire (les liaisons pontantes des molécules d'eau sont indiquées en vert).

Ainsi, dans les conditions de mise en œuvre des extractants malonamides, au-delà de la concentration micellaire critique, la structure moléculaire des complexes formés et la structure supramoléculaire des phases extraites sont complexes, et le rôle de l'eau dans la formation et la stabilité des édifices formés est primordial. L'efficacité en extraction des malonamides est liée à leur capacité à accommoder directement une part importante de la charge aqueuse accompagnant le transfert des solutés vers les phases organiques.

Thermodynamique de l'extraction : cas des extractants polyhétéroaromatiques azotés

Les ligands organiques polyhétéroaromatiques azotés, dont quelques exemples sont présentés sur la figure 122, sont étudiés pour leur sélectivité dans la séparation des actinides (III) et des lanthanides (III).

La plupart des ligands connus sont efficaces en extraction synergique avec des extractants de type acides gras, et ne sont capables d'extraire qu'en milieu faiblement acide. Seules

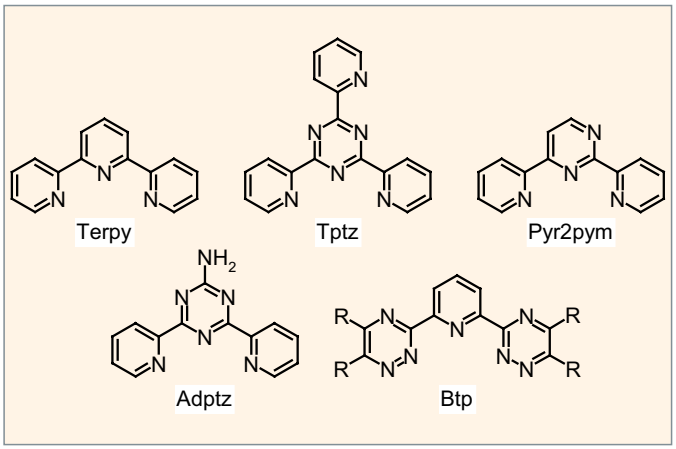


Fig. 122. Exemples de Ligands organiques polyhétéroaromatiques azotés sélectifs des actinides (III) étudiés en vue de la mise en œuvre de l'étape Sanex de séparation actinides (III) / lanthanides (III).

les molécules de la famille des bis-triazinyl-pyridines ont la capacité d'extraire seules les actinides, à partir d'un milieu acide concentré. Les mécanismes d'extraction sont essentiellement moléculaires, les capacités de charge et les quantités d'eau et d'acides extraits étant faibles comparé à celles observées avec les malonamides. Pour des concentrations élevées de solutés, la limite principale est la précipitation des complexes formés, limite qui peut-être repoussée par l'utilisation de diluants polaires tels que l'octanol ou les malonamides.

De nombreuses études de chimie de coordination ont visé à relier la sélectivité observée en conditions d'extraction aux différences d'ordre géométrique mesurables sur des composés analogues des actinides (III) et des lanthanides (III). Des études de modélisation moléculaire par chimie quantique ont permis de confirmer la capacité des modèles utilisés à décrire les systèmes étudiés [8]. Cependant, les résultats de mesures de diffraction des rayons X sur des composés isolés à l'état solide ou d'EXAFS sur des composés en solution n'ont pas permis de conclure sur des différences structurales réellement significatives.

Selon les principes de la théorie HSAB *(Hard Soft Acid Base)* de Pearson, les bases, ou donneurs de densité de charge électronique, interagissent préférentiellement avec les acides, ou accepteurs, et les composés durs, de petite taille et ioniques intéragissent, avec les composés durs, et les composés mous, faiblement chargés et polarisables, avec les composés mous.

Suivant ces principes, les actinides (III), acides moins durs que les lanthanides (III), devraient présenter une affinité plus élevée pour les extractants donneurs mous. Afin de confirmer ce postulat, l'acquisition systématique de données thermodynamiques de complexation a été entreprise [9]. La figure 123 rassemble ces données.

Dans le formalisme descriptif des orbitales moléculaires, la théorie HSAB est directement corrélée à l'interaction des orbitales frontières, et donc à la différence en énergie des orbitales plus basse vacante et plus haute occupée. On a ordonné sur la figure 123 les ligands selon leur dureté croissante, dureté calculée par chimie quantique. Il apparaît nettement que pour un cation donné, la stabilité du premier complexe formé est corrélée à la dureté du ligand, mais il n'en découle pas de lien direct entre dureté et sélectivité.

Une approche thermodynamique de la complexation des actinides (III) et des lanthanides (III) a été développée [10] afin d'étudier la question de la sélectivité. La figure 124 présente le bilan de l'étude exhaustive de la complexation de ces éléments par la 2-amino-4,6-dipyridin-2-yl-1,3,5-triazine (ADPTZ), dont la formule chimique est donnée en figure 122.

Il apparaît que la sélectivité est essentiellement liée au terme enthalpique, la formation des complexes des actinides (III) étant plus exothermique que celle des lanthanides (III). On peut tirer de ce constat la conclusion d'un caractère plus covalent des liaisons formées avec les actinides (III). Des calculs de modélisation moléculaire par chimie quantique corroborent ce constat pour ce qui concerne les actinides légers.

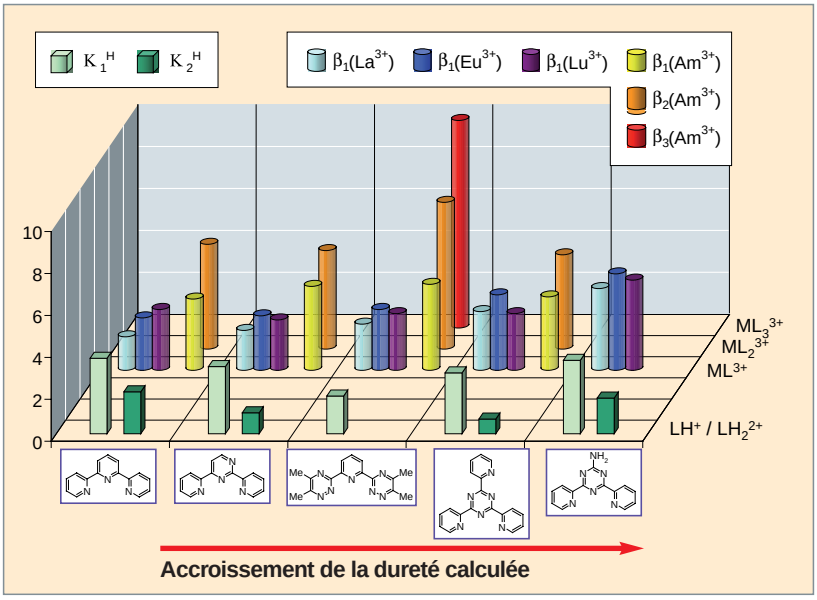


Fig. 123. Constantes de dissociation (K_1^H et K_2^H) des espèces protonées et constantes de formation (β1, β2 et β3) des complexes de La^{3+}, Eu^{3+}, Lu^{3+} et Am^{3+} pour quelques ligands azotés.

Formalisme thermodynamique de l'extraction et de la complexation

Considérons un système thermodynamique correspondant à l'extraction isotherme et isobare d'un cation métallique par un solvant, soit à l'état initial deux compartiments séparés, l'un contenant le cation solubilisé en phase aqueuse, l'autre le solvant, et à l'état final le système contacté et équilibré, avec le cation extrait en phase organique.

À l'état final, le système étant isolé, l'enthalpie libre G est minimale et l'entropie S est maximale. La variation de l'enthalpie H du système est égale à la chaleur Q reçue, et ces grandeurs sont reliées par l'équation suivante :

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

La variation d'enthalpie libre ΔG^0 est une mesure de la stabilité du système. La transformation est spontanée lorsqu'elle est négative.

La variation d'enthalpie ΔH^0 reflète le bilan des liaisons formées et rompues, et est donc une mesure globale de la nature et de la force de ces liaisons. C'est une grandeur expérimentalement accessible et calculable par les outils de la chimie quantique.

La variation d'entropie est liée à l'évolution du désordre du système, et donc à l'aspect géométrique de la coordination.

Dans le cas d'une transformation pouvant être associée à un équilibre chimique de complexation, la variation d'enthalpie libre est reliée à la constante d'équilibre *K* de la réaction par l'équation suivante, découlant de la loi d'action des masses :

$\Delta G^0 = - RT \ln K$

Par cette relation, il est possible d'évaluer la variation d'enthalpie libre.

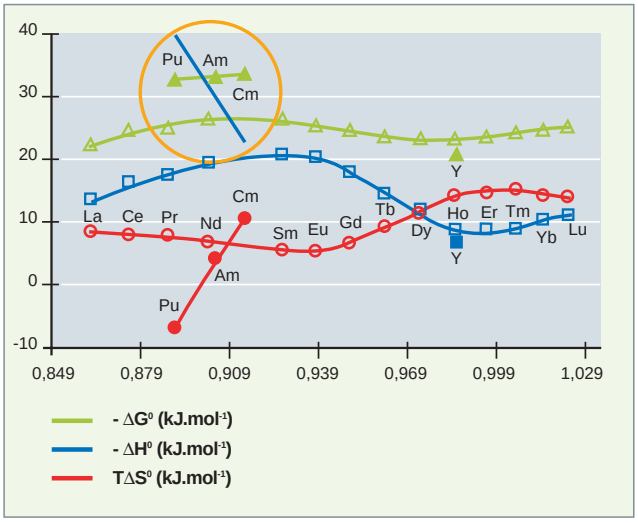


Fig. 124. Variations de l'enthalpie libre et des composantes enthalpiques et entropiques de complexation de l'yttrium (III), des lanthanides (III) et des actinides (III) par l'ADPTZ rapportées à la taille des cations. (Référence M. Miguirditchian, CEA).

Dans le cas des bis-triazinyl-pyridines, l'étude a été conduite en phase homogène ainsi qu'en conditions d'extraction. Dans ce cas également, la part enthalpique gouverne les phénomènes mis en jeu, tant pour ce qui concerne l'efficacité de complexation / d'extraction et la sélectivité actinides (III) / lanthanides (III). Pour ces systèmes chimiques, il est encore observé que l'hydratation des cations métalliques et la solvatation des édifices formés sont des phénomènes primordiaux de part leur contribution dans les bilans énergétiques, particulièrement par comparaison avec les différences d'énergie correspondant aux sélectivités observées globalement.

Les outils et les approches d'études aux échelles moléculaires et supramoléculaires des systèmes extractants des actinides permettent de caractériser finement le comportement de ces systèmes. Ils permettent d'identifier les règles et principes qui pourront être la base des relations entre les structures des extractants et leurs propriétés physicochimiques et macroscopiques et ainsi fournir la maîtrise de ces systèmes extractants, dans leur optimisation et dans leur mise en œuvre.

Les procédés de séparation des actinides mineurs Np, Am et Cm

Quelle stratégie pour séparer l'américium et le curium des lanthanides et autres produits de fission ?

Étant donné la difficulté de la séparation actinides(III)/lanthanides(III), de la variété d'éléments présents dans le milieu initial et de la forte acidité de la solution à traiter, pour la récupération sélective des actinides mineurs (Am et Cm) du raffinat du procédé PUREX, une stratégie en trois étapes a été développée (fig. 125) :

- **étape 1 :** procédé DIAMEX, avec la coextraction des actinides et des lanthanides du raffinat du procédé PUREX, à l'aide d'une molécule de la famille des malonamides. La deuxième étape se trouve facilitée puisqu'une partie des PF est déjà éliminée et que l'acidité de la solution à traiter est abaissée (environ 0,5 à 1 mol/l au lieu de 3 à 4 mol/l) ;

- **étape 2 :** procédé SANEX, qui permet la séparation d'actinides III (Am+Cm)/ lanthanides III ;

- **étape 3 :** procédé de séparation Am/Cm.

La phase exploratoire des recherches a concerné principalement la seconde étape (SANEX), *a priori* la plus difficile du fait des propriétés chimiques très voisines des actinides III et des lanthanides. Ainsi, deux voies de séparation ont été explorées en parallèle :

La **voie dite « directe »**, qui consiste à **extraire sélectivement les actinides(III)** de la solution DIAMEX riche en lan-

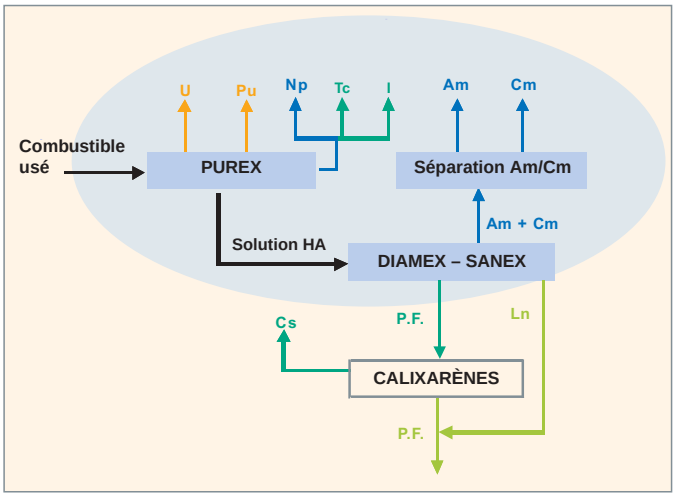


Fig. 125. Les grandes étapes de la séparation des actinides mineurs.

thanides. Cette stratégie, qui repose sur l'extraction sélective des éléments d'intérêt (les actinides(III)), limite les risques de saturation du solvant. Ces études ont été conduites avec les ligands azotés, et plus particulièrement avec les molécules de la famille des BTP, comme indiqué précédemment.

La **voie inverse** repose sur une **désextraction sélective des actinides(III)** du diamide chargé en An(III)+Ln(III), en mettant cette fois en œuvre un complexant sélectif des actinides(III). Cette option ouvre la voie à une intégration en un seul cycle des procédés DIAMEX et SANEX.

Une voie alternative dite **« voie à faible acidité »** repose sur les mêmes critères que la voie directe, mais avec un ajustement d'acidité de la solution DIAMEX par ajout d'un réactif tampon. En effet, les systèmes autres que les BTP permettant la séparation An(III)/Ln(III) ne sont efficaces que dans des domaines de pH > 2.

La phase de faisabilité scientifique : sélection des concepts

À ce stade, il s'est agi de valider le concept de base, c'est-à-dire :

- identifier le système extractant permettant d'atteindre les performances requises, en termes de taux de récupération et de pureté des actinides séparés ;
- vérifier l'absence de points rédhibitoires dans l'optique des étapes ultérieures (faisabilités technique et industrielle).

Concrètement, cela s'est traduit par des tests en laboratoire, à petite échelle et sur solutions réelles (issues du traitement de combustible usé), du cœur du procédé (extraction-désextraction), à l'issue desquels étaient mesurés les rendements de récupération des éléments cible.

Les avancées du procédé DIAMEX entre 1993 et 2001

Dès 1993, un premier essai du concept réalisé au CEA de Fontenay-aux-Roses sur un raffinat PUREX issu du traitement d'un combustible MOX, en mettant en œuvre comme extractant le malonamide DiMéthylDiButylTétraDécylMalonAmide (DMDBTDMA) s'est avéré prometteur : plus de 99 % des lanthanides et des actinides ont été récupérés.

Cet essai a également permis d'identifier les axes de R&D à suivre pour améliorer les performances du procédé, axes qui ont donné lieu, entre 1994 et 2001, à la réalisation de plusieurs essais sur des solutions synthétiques ou de haute activité. Réalisés dans des contacteurs liquide-liquide de type batteries de mélangeurs-décanteurs ou extracteurs centrifuges, ces tests ont prouvé la flexibilité du procédé, tout en conservant des taux de récupération des actinides proches ou supérieurs à 99,9 % (tableau 16).

Enfin, les résultats obtenus en conditions simulées, puis réelles, indiquent que le solvant présente une stabilité satisfaisante pour une utilisation industrielle. Les lavages basiques mis en œuvre, suite aux travaux réalisés par ailleurs (fig. 126), sont suffisamment efficaces pour éliminer les produits de dégradation à caractère acide formés par dégradation du solvant.

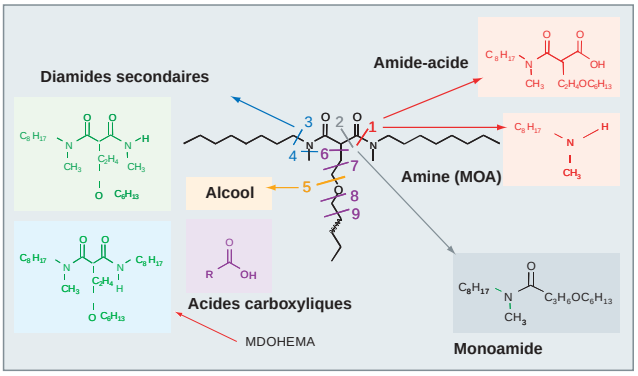


Fig. 126. Le DMDOHEMA et ses principaux produits de dégradation.

Les avancées du procédé SANEX lors de la phase exploratoire

La voie « directe » : une stabilité de l'extractant encore insuffisante

Concernant la voie « directe », de nombreuses molécules ont été testées, et les meilleures performances ont été obtenues avec les extractants de la famille des bis-triazinyl-pyridines (BTP) (voir « Les extractants azotés solvatants », p. 112) Bien qu'encourageants, les premiers essais réalisés sur solution réelle à ATALANTE et à l'ITU ont confirmé le manque de stabilité, caractérisé par une dégradation de cette molécule imputable à la position de certains atomes de carbone.

Tableau 16.

Principaux résultats des essais du procédé DIAMEX							
Date	**1993**	**1995**	**1997**	**1998**	**1998**	**1999**	**2000**
Solution	**Réelle**	**Simulée**	**Simulée**	**Réelle**	**Simulée**	**Réelle**	**Réelle**
	Haute activité	**inactive**	**inactive**	**Haute activité**	**+ traces**	**Haute activité**	**Haute activité**
Durée	**16 h**	**22 h**	**18 h**	**4 h**	**11 h**	**45 h**	**38 h**
Extractant	DMDBTDMA	DMDBTDMA	DMDOHEMA	DMDBTDMA	DMDBTDMA	DMDOHEMA	DMDOHEMA
Charge	MOX	MOX	UOX	UOX	UOX	MOX	MOX
		simulé	simulé		simulé		> 99,9 % Am
Produit	> 99,9 % Am	> 99,8 % Nd	> 99,8 % Nd	> 99,7 % Am	98,9 % Am	~ 99,9 % Am	> 99,9 % Cm
	~ 99,9 % Cm	> 99,8 % Ce	> 99,8 % Ce	+ Cm	98,2 % Eu	+ Cm	~ 60 %Y
	86 % Fe	99 % Eu	>98,5 % Eu	~ 18 %Y	1 % Ru	Zr, Mo < ld*	< 0,2 % Zr
	97,6 % Mo	73 % Fe	0,5 % Fe	~ 85 % Pd		~ 60 % Pd	< 0,3 % Mo
	~ 33 % Ru		3,4 % Ru	~ 9 % Ru		~ 10 % Ru	< 0,2 % Pd
							< 1,2 % Ru

* ld : limite de détection de la méthode analytique.

La voie « inverse » : une voie de « progrès »

Le schéma SANEX a été optimisé avec la mise en œuvre de cinq étapes de traitement pour gérer l'impact des produits de fission – comme le zirconium, le molybdène et le palladium par exemple – sur la séparation, la récupération et la purification des An(III). Les essais réalisés au laboratoire sur solutions réelles indiquent des performances excellentes. Les taux de récupération sont supérieurs à 99,9 % pour l'américium et à 99,7 % pour le curium avec des facteurs de purification des actinides/lanthanides supérieurs à 800.

Efficace, ce procédé a été jugé comme le plus prometteur à court terme, même s'il requiert cinq étapes, pour mener les tests de démonstration de la faisabilité technique, prévue entre 2002 et 2005.

Qu'en est-il de la séparation Am/Cm ?

Après avoir étudié d'autres variantes, notamment la voie SESAME, le choix s'est finalement porté sur un procédé par extraction liquide-liquide, reposant sur la différence d'affinité de certains extractants envers, respectivement, l'américium et le curium.

La compatibilité avec les contraintes usine (en terme de mise en œuvre, de déchets secondaires produits) a conduit à sélectionner les diamides tels que DMDOHEMA.

L'utilisation de l'extractant DMDOHEMA, déjà mis en œuvre dans les étapes amont du procédé global de séparation des actinides mineurs (DIAMEX-SANEX), permet de bénéficier du retour d'expérience accumulé jusqu'à présent et de proposer une gestion commune des flux de solvants.

Une étude paramétrique a permis d'évaluer l'influence de la concentration des divers constituants du système (DMDOHEMA, HNO_3, An(III)), ainsi que celle de la température sur l'extraction de l'américium et du curium par le DMDOHEMA. Le facteur de séparation Am(III)/Cm(III) est apparu quasi constant et proche de 1,6, quelles que soient les conditions expérimentales (fig. 127).

Du fait du faible facteur de séparation, un nombre élevé d'étages (plus d'une quarantaine pour les étapes d'extraction lavage et huit pour la désextraction) est nécessaire pour séparer l'américium du curium conformément aux performances visées, à savoir : une extraction de 99 % de l'américium avec moins de 1 % du curium initial et respectivement une récupération de 99% du curium avec moins de 1 % de l'américium initial dans le raffinat d'extraction.

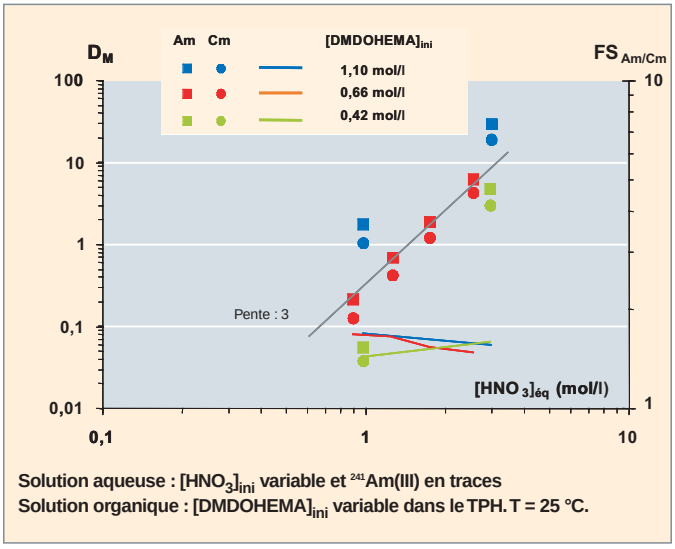


Fig. 127. Isothermes d'extraction–influence de la concentration de l'acide nitrique sur les coefficients de partage de l'américium et du curium. Le facteur de séparation $FS_{Am/Cm}$ entre ces deux éléments est quasi constant et proche de 1,6, ce qui suffit à fonder un procédé de séparation à plusieurs étages.

La voie électrochimique SESAME pour la séparation de l'américium seul

Durant la phase exploratoire, le procédé SESAME (Séparation par Extraction Sélective de l'Américium par Méthodes Électrochimiques) a été étudié de façon approfondie pour la séparation Am/Cm.

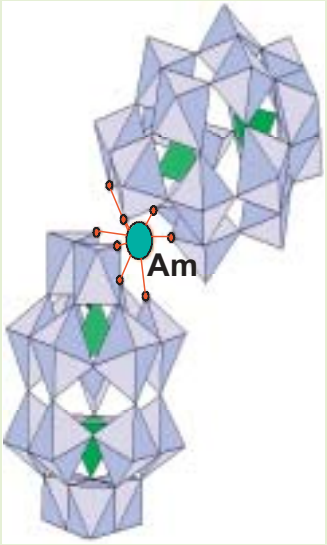


Fig. 128. Structure de l'américium au degré d'oxydation(IV) stabilisé par des hétéropolyanions.

Le procédé SESAME repose sur l'oxydation sélective et progressive de l'américium au degré d'oxydation +IV puis +VI par un médiateur électrogénéré. Un hétéropolyanion lacunaire (HPAL) est utilisé pour la stabilisation – par complexation – de l'état intermédiaire (voir fig. 128 et 129).

Dans le principe, le procédé SESAME pourrait s'envisager dès la seconde étape, directement à partir du flux de production du procédé DIAMEX en réalisant alors une récupération de l'américium seul. Dans ce cas, il est utile de prendre en compte, en plus de l'Am les autres éléments oxydables présents comme impuretés dans le flux à traiter, ce qui accroît d'autant les quantités de réactifs nécessaires. Il est à noter que dans cette option, le curium n'est pas séparé des lanthanides et doit être géré conjointement avec les autres produits de fission.

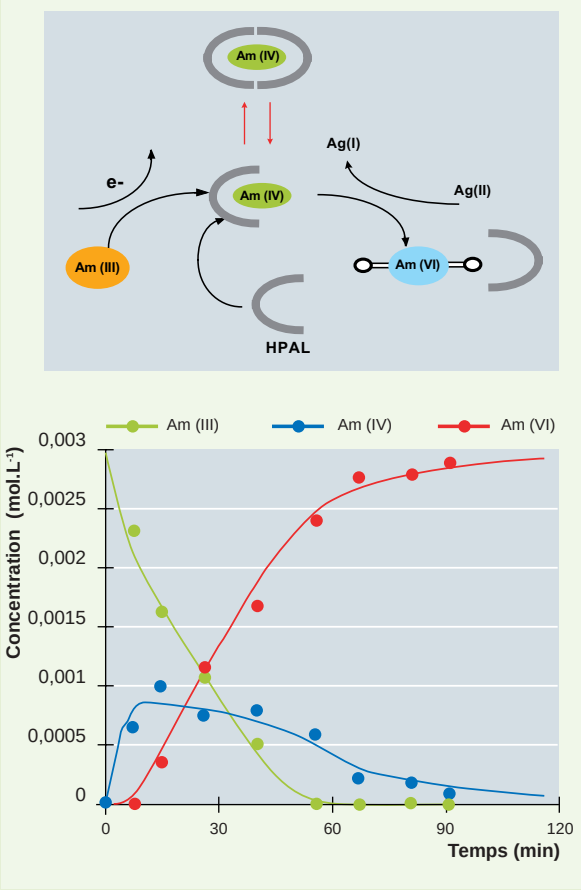


Fig. 129. Principe du procédé SESAME, avec la cinétique d'oxydation de l'américium (III) en américium (VI).

Un essai de démonstration mené sur une solution reconstituée d'américium à la concentration nominale et de curium plus faiblement concentré a été réalisé en décembre 2002 (fig. 130). Les performances en terme de taux de récupération et de décontamination étant très sensibles aux variations de température, débits et acidité, un suivi spectrophotométrique en ligne de l'américium en cinq points stratégiques a permis, par comparaison entre les concentrations mesurées et les prévisions du modèle, une conduite efficace de l'essai et l'obtention des performances visées :

- 0,6 % de l'américium initial dans le flux de production curium ;
- 0,7 % du curium initial dans le flux de production de l'américium.

La faisabilité scientifique de ce concept (séparation Am(III)/Cm(III) par extraction liquide-liquide à leur degré d'oxydation stable) est ainsi **démontrée**.

De 2002 à 2005, les études ont été axées sur une démonstration complète des procédés dans l'optique d'une mise en œuvre industrielle future. Cette démonstration, basée sur les procédés de séparation retenus à l'issue des études de faisabilité scientifique, a consisté à :

- mettre à l'épreuve simultanément toutes les étapes des procédés ; en particulier l'étape de traitement solvant a été intégrée et le solvant recyclé ;
- expérimenter ces étapes à une échelle plus représentative des conditions industrielles, en particulier pour les points jugés les plus sensibles du procédé.

Ainsi, pour les procédés DIAMEX et SANEX, sur le plan de la durée, la tenue du solvant à la radiolyse et à l'hydrolyse a été mise à l'épreuve dans une boucle d'irradiation.

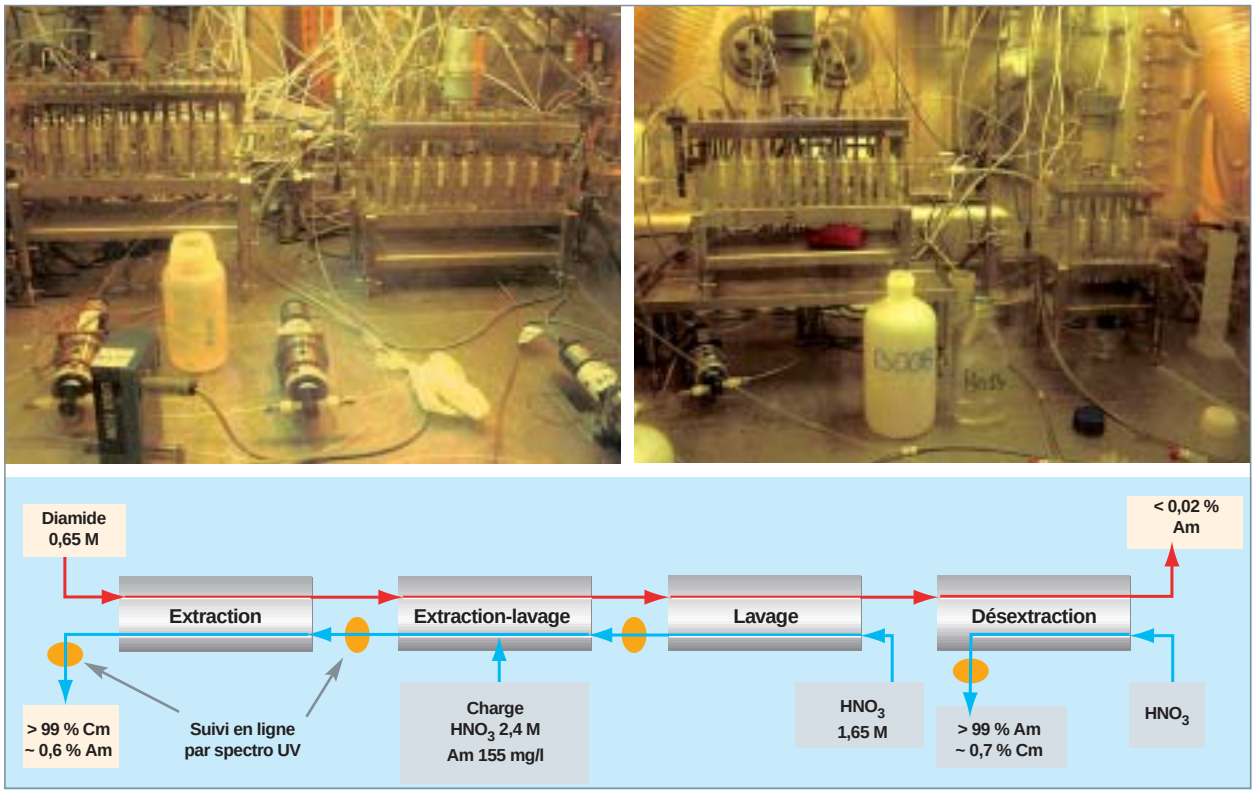


Fig. 130. Vue de l'essai de laboratoire mené à ATALANTE pour la séparation Am/Cm.

Sur le plan de la représentativité de l'échelle, les essais ont été mis en œuvre, autant que faire se peut, dans des appareils homologues des appareils des usines de La Hague.

Les installations de démonstration

De nouvelles installations ont été mises en service à Marcoule, pour ces essais démonstratifs :

- une Chaîne Blindée Procédé (CBP) dans l'installation ATALANTE, comportant un caisson de grande hauteur équipé de colonnes pulsées de 4 mètres de hauteur, répliques au 500e (en terme de débit) des technologies de La Hague.
- une boucle d'irradiation, qui a permis d'évaluer l'efficacité du traitement du solvant en vue de son recyclage dans l'usine,
- une plateforme de génie chimique, qui a servi, d'une part, à qualifier les appareils développés préalablement à leur implantation en chaîne blindée (dans CBP par exemple), d'autre part à réaliser des essais inactifs préparatoires aux essais en haute activité et d'intégration.

Les procédés retenus pour la démonstration de la faisabilité technique

La voie indirecte, en particulier le procédé DIAMEX-SANEX dont la faisabilité scientifique était démontrée en 2001, a été retenue comme voie de référence pour la démonstration de la faisabilité technique de la séparation poussée des actinides mineurs américium et curium.

Ces travaux ont été complétés d'études technico-économiques, permettant d'obtenir une première évaluation du coût d'un atelier industriel de séparation poussée.

Mise en œuvre et validation d'ensemble des procédés de séparation poussée

Les essais de démonstration de la faisabilité technique des procédés DIAMEX et SANEX ont été réalisés en 2005 sur le raffinat de l'essai PUREX-Np mettant en jeu près de 15 kg de combustible nucléaire usé (voir « La séparation du neptunium », p. 104-106). Les expériences ont été menées autant que possible dans des technologies et des conditions homologues de celles qui pourraient être mises en œuvre à l'échelle industrielle, à savoir des extracteurs continus (colonnes pulsées, notamment).

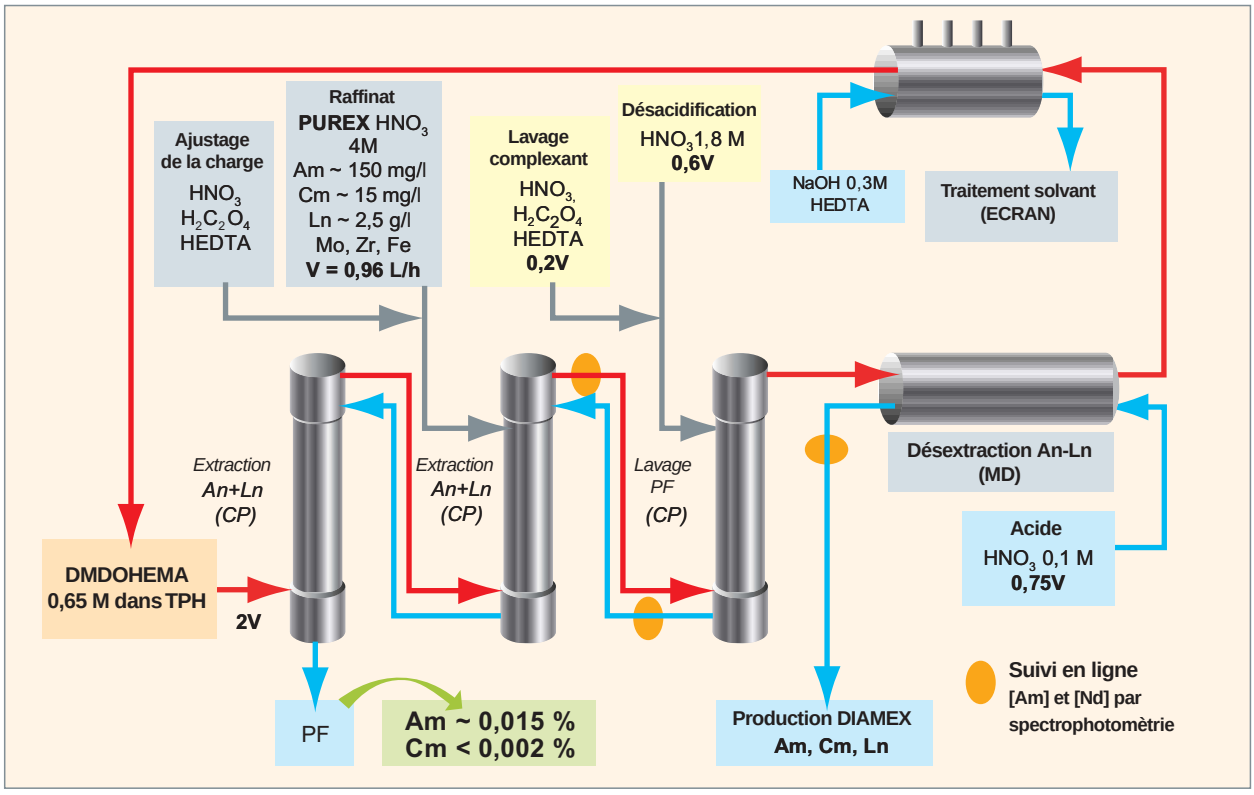


Fig. 131. Schéma et principaux résultats de l'essai DIAMEX de démonstration réalisé en novembre 2005 dans la CBP.

Ainsi les appareils retenus pour la démonstration du procédé DIAMEX dans la chaîne blindée CBP étaient les suivants (fig. 131) :

- deux colonnes pulsées (chacune de 4 m de hauteur utile) en série pour la fonction « extraction » ;
- une colonne pulsée pour la fonction de « lavage PF » ;
- une batterie de huit étages de mélangeurs-décanteurs pour la fonction de « désextraction » ;
- quatre extracteurs centrifuges pour la fonction de traitement du solvant avant recyclage.

Ce choix a été validé lors d'un dernier essai en inactif de fonctionnement hydrodynamique de longue durée mettant en œuvre le schéma complet (choix et couplages entre appareils de génie chimique) dans une configuration très proche de celle de l'installation CBP (fig. 132).

L'essai sur solution réelle, d'une durée d'une trentaine d'heures, a mis en jeu 31 litres de solution issue de l'essai PUREX-Np de 2005, riche en américium, curium, et tous les produits de fission du combustible dissous.

Fig. 132. Vue des colonnes pulsées, implantées dans la Chaîne Blindé Procédés de l'installation ATALANTE pour les essais de démonstration de la faisabilité technique de la séparation poussée réalisés en 2005.

Le fonctionnement hydrodynamique des appareils a été très satisfaisant et les performances atteintes conformes aux objectifs visés, soit un taux de récupération de *Am*, *Cm*, et des lanthanides supérieur à 99,9 %, l'épuration vis-à-vis des autres PF s'avérant également très satisfaisante (taux d'épuration de l'ordre de 800 vis-à-vis du zirconium, l'un des éléments les plus délicats à éliminer).

Le procédé SANEX a été testé dans une autre partie de l'installation ATALANTE. Pour cet essai, la solution de production d'américium, de curium et de lanthanides issue du test du procédé DIAMEX a été traitée selon le schéma de la figure 133 en utilisant des contacteurs liquide-liquide continu (de type colonnes « Taylor-Couette ») et des extracteurs centrifuges.

La configuration testée comportait :

- une section de **coextraction à forte acidité** (HNO_3 3 à 4M) des An(III) et Ln(III) par le système extractant DMDOHEMA/HDEHP, suivie d'une désacidification du solvant à l'aide de HNO_3 dilué, juste en amont de l'étape suivante qui requiert un milieu très faiblement acide ;
- une section de **désextraction sélective des actinides** par HEDTA, réalisée à pH 3 ; les lanthanides restent quant à eux extraits en phase organique, grâce aux propriétés extractives du HDEHP à faible acidité ;
- une section de **lavage lanthanides**, destinée à parfaire la décontamination en lanthanides de la fraction actinides désextraite ;
- une section de **désextraction lanthanides** dans le domaine d'acidité correspondant au potentiel d'extraction minimum du mélange d'extractants ;
- une section de **purification du solvant** avant recyclage (voir encadré « Régénération du solvant »).

Les résultats de séparation et de récupération sélective de l'américium et du curium sont très satisfaisants **(de l'ordre de 99,9 %, avec des facteurs d'épuration de plusieurs dizaines vis-à-vis des lanthanides)** et confirment les acquis obtenus précédemment, avec cette fois des conditions de mise en œuvre plus complètes (traitement solvant…).

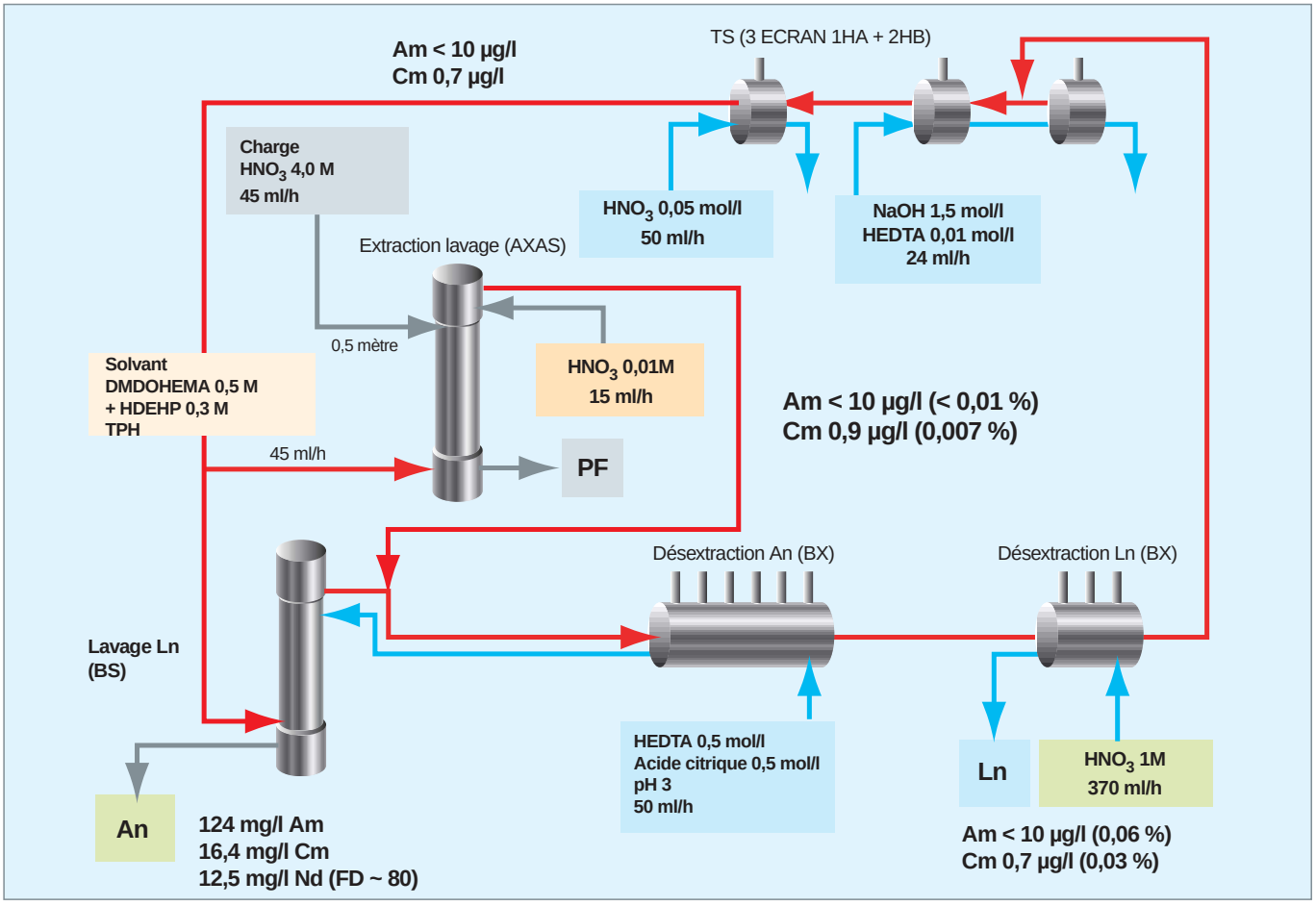


Fig.133. schéma et principaux résultats de l'essai SANEX 2005.

Régénération du solvant

Le système extractant du procédé de séparation DIAMEX/SANEX composé de DMDOHEMA et d'HDEHP se dégrade sous l'effet de l'hydrolyse et de l'irradiation (radiolyse). Afin de garantir son recyclage dans le procédé, les produits de dégradation doivent être éliminés par un traitement de régénération adapté. Cette étape de traitement du solvant est classiquement réalisée au moyen d'un contact avec une solution basique.

Les essais conduits en 2004 et 2005 avaient pour but d'éprouver l'endurance vis-à-vis de la radiolyse et de l'hydrolyse des procédés DIAMEX et SANEX incluant le traitement continu du solvant et son recyclage pendant des périodes de plusieurs centaines d'heures, équivalent en dose intégrée à un à deux ans de fonctionnement du cycle en usine. Concrètement, les essais ont consisté à s'assurer notamment qu'il n'y avait pas d'accumulation des produits de dégradation (grâce à leur élimination par le contact basique) et que les propriétés chimiques et physicochimiques du solvant n'étaient pas significativement altérées. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse de dégradation du DMDOHEMA est, à dose intégrée équivalente, de l'ordre de deux à quatre fois supérieure à celle du TBP mais reste suffisamment faible pour envisager une utilisation industrielle de ce solvant. La mise en œuvre du traitement du solvant permet effectivement d'éviter l'accumulation des principaux produits de dégradation à caractère acide (fig. 134). Le seul composé qui pourrait s'accumuler est un malonamide ayant perdu un groupement méthyle sur l'azote d'une des fonctions amide ; ce produit de dégradation n'est pas gênant, puisqu'il fait partie de la famille des diamides.

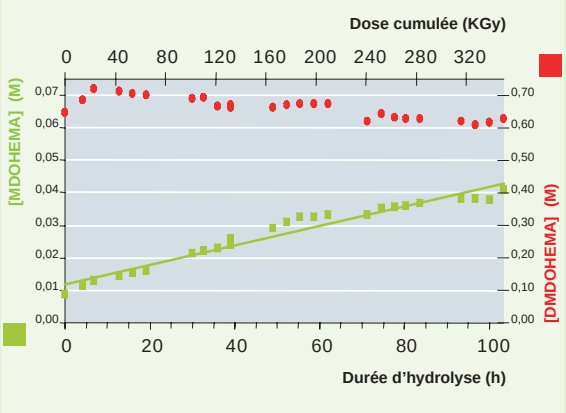


Fig. 134. Essai d'endurance du procédé DIAMEX dans la boucle d'irradiation (dose intégrée équivalente à deux ans de fonctionnement du solvant au contact d'un combustible UOx). Le MDOHEMA, malonamide ayant perdu un groupement méthyle s'accumule, mais n'a pas d'incidence sur le procédé.

Premières études de conception d'atelier de séparation poussée

En complément des études expérimentales de démonstration, des évaluations technico-économiques ont été menées en partenariat avec l'industriel, en vue d'évaluer le coût de construction d'un futur atelier industriel de séparation poussée ou groupée.

Une première évaluation du coût d'une installation de séparation poussée a été produite avec une incertitude de 30 à 40 %. Il en ressort que la gestion des effluents liquides est la partie la plus coûteuse (environ 1/4 du coût total), alors que les opérations de procédé DIAMEX-SANEX, celles de séparation de l'américium du curium et de concentration de flux de matières actives ont chacune un coût d'investissement sensiblement équivalent (1/5 du coût total), hors coût de conversion en produits finis. Au total, le coût d'investissement d'un atelier de séparation poussée serait du même ordre de grandeur que celui d'un des ateliers de haute activité des usines UP3 ou UP2-800.

Bilan et perspectives des études de séparation poussée

La séparation poussée des radionucléides à vie longue a donné lieu à un important effort de recherches, notamment au CEA, et particulièrement dans les laboratoires d'ATALANTE à Marcoule, mais plus largement dans le cadre d'une très large et fructueuse coopération avec la communauté scientifique française et internationale.

De nombreuses voies ont été explorées, essentiellement pour étudier les moyens de séparer les actinides mineurs (qui sont les principaux contributeurs à la radiotoxicité potentielle à long terme et aussi à la thermique de ce qui reste, une fois le plutonium recyclé) des autres constituants du combustible usé.

Les résultats obtenus, et en particulier ceux des grandes expériences démonstratives menées en 2005 dans ATALANTE, constituent une importante avancée technique, comme cela était appelé par l'axe 1 de la loi du 30/12/1991, dans l'évaluation technique et scientifique de la séparation des actinides mineurs en vue d'une éventuelle transmutation.

Les très nombreux résultats obtenus et les évaluations externes positives des recherches ont contribué à la poursuite de ces études dans le cadre de la nouvelle loi sur les déchets votée le 28 juin 2006.

Dans la nouvelle loi de 2006 sur la gestion des déchets à vie longue, les études de séparation sont maintenant menées en étroite synergie avec celles sur les réacteurs de génération IV particulièrement adaptés à la transmutation des actinides.

La prochaine échéance importante est 2012 avec l'apport des éléments permettant d'effectuer les grands choix technologiques de recyclage. D'ici là, deux options principales de recyclage sont à évaluer (fig. 135) :

- Le recyclage en mode homogène, dans laquelle les actinides sont dilués dans l'ensemble des combustibles nourriciers U-PuO_2 du parc. La séparation groupée permet de répondre à cette option ;

- le recyclage en mode hétérogène, dans laquelle les actinides sont recyclés concentrés dans des couvertures placées en périphérie d'une partie du parc de réacteurs. La séparation poussée s'intègre dans cette stratégie.

Ainsi, les études sont poursuivies dans ces deux voies [11]. La faisabilité de la séparation poussée étant acquise, il s'agit d'approfondir des aspects comme la gestion/destruction des effluents, la synthèse des extractants et d'optimiser et de simplifier les procédés retenus en référence. Une voie d'amélioration est le procédé DIAMEX-SANEX en un seul cycle (au lieu des deux tels que menés en 2005). Une autre molécule de la famille des diamides de synthèse moins coûteuse pourrait aboutir à un procédé plus simple. Ces nouvelles voies seront testées dans la chaîne blindée CBP en 2008 et 2009. Ensuite, la voie la plus prometteuse sera consolidée, à partir de 2010, de façon à disposer d'un maximum d'éléments à intégrer au dossier 2012, sur les options de transmutation.

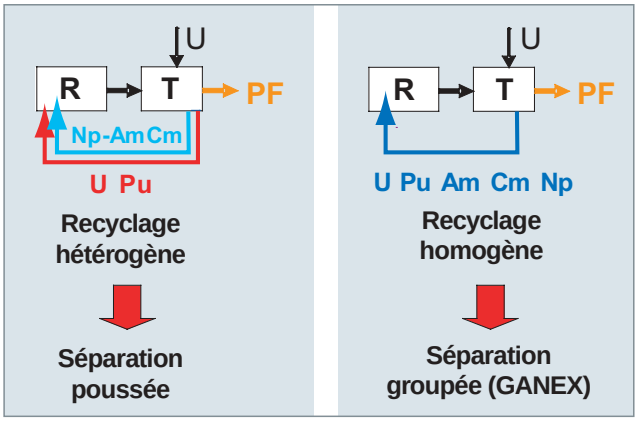


Fig. 135. Les principales options de recyclage des actinides mineurs dans les réacteurs de génération IV.

Les procédés de séparation du césium

Après cinq ans de refroidissement, une tonne de combustible usé UOX déchargé à 60 GWj/t contient environ 4,6 kg de césium (dont 1,89 kg de Cs 133, isotope stable, 50 g de Cs-134 (période de deux ans), 769 g de Cs 135 (période 2,3 millions d'années) et 1,93 kg de Cs 137 (période de trente ans), qui contribue avec le strontium à la majeure partie de l'énergie thermique dégagée et aux flux des diverses radiations émises. Pour cette raison, l'élimination préalable du césium des colis de déchets vitrifiés faciliterait le stockage de ces derniers en formation géologique.

Au-delà de la première centaine d'années, les produits de fission même les plus abondants, comme le césium, ne contribuent plus que marginalement à la radiotoxicité des déchets vitrifiés, destinés à un stockage géologique profond. Cependant, des études de modélisation ont mis en évidence que les premiers radionucléides à rejoindre la biosphère après plusieurs centaines de milliers d'années pourraient être certains produits de fission, et notamment le césium. Bien que l'impact potentiel du césium sur la biosphère soit très en dessous de la limite de dose réglementaire, cet élément a néanmoins été pris en compte (avec l'iode, le technétium et les trois actinides mineurs Np, Am et Cm) dans la stratégie de « séparation poussée » de la loi du 30 décembre 1991.

Le CEA Cadarache a mené, depuis les années 80, d'intenses recherches sur la séparation du césium à partir d'effluents de haute activité issus, soit des effluents produits par les activités nucléaires (p. ex. eau des piscines d'entreposage des combustibles irradiés, solutions de rinçage d'installations, concentrats salins d'évaporation, etc.), soit du traitement des combustibles nucléaires usés (p. ex. raffinats PUREX contenant les produits de fission, d'activation et les actinides mineurs).

Les techniques hydrométallurgiques examinées ont tour à tour été *(i)* la précipitation (mise en œuvre à l'échelle industrielle, dans les stations de traitement des effluents liquides), *(ii)* la séparation chromatographique (p. ex. résines échangeuses d'ions pour les eaux des piscines, ou les silices fonctionnalisées), *(iii)* l'adsorption sur zéolithes, et *(iv)* l'extraction par solvant (ou extraction liquide-liquide) : technologie plus compatible avec un procédé de traitement continu des combustibles nucléaires usés.

L'extraction des cations alcalins par solvant est un domaine largement traité dans la littérature [12]. Les études mettent cependant en exergue la difficulté d'extraire sélectivement le césium de solutions très acides, principalement en présence d'autres éléments alcalins comme le sodium (provenant, en général, de la neutralisation à la soude des effluents nucléaires industriels acides).

En solution aqueuse, le césium est un acide « dur » selon Pearson : il interagira donc fortement avec des bases « dures », comme les anions ou molécules comportant des atomes de fluor ou d'oxygène, donneurs d'électrons et favorisant les interactions électrostatiques.

Les premiers extractants envisagés au CEA étaient les éthers-couronnes, ou polyéthers macrocycliques découverts par Pedersen en 1967. Des études paramétriques sur l'extraction de cations alcalins par des composés éthers-couronnes ont montré que la quantité de cations métalliques extraits en phase organique dépendait des facteurs suivants : nature du diluant organique dans lequel est dissous l'éther-couronne, nature de l'anion associé au cation alcalin, taille de la cavité de l'éther-couronne par rapport au diamètre du cation métallique, composition chimique des phases en présence (aqueuse et organique), nature des groupements greffés sur le squelette de l'éther-couronne et pH de la solution aqueuse d'extraction si l'éther-couronne comporte une fonction acide.

L'éther-couronne le plus adapté à l'extraction du césium est le di-(*tertio*-butyl-benzo)-21-couronne-7 (^{t}Bu-Bz-21C7, fig. 136), car il contient 7 atomes d'oxygène (la taille de sa cavité correspond bien à celle du césium) et sa lipophilie est favorable à l'extraction du nitrate de césium dans des diluants aromatiques (du fait de la présence de deux groupements *tertio*-butyl-benzène). Toutefois, sa sélectivité vis-à-vis du césium, en présence d'autres cations alcalins, est faible.

La mise au point d'un procédé de séparation du césium, dont l'objectif est la récupération de 99,9 % du césium, a donc nécessité le développement de nouvelles molécules capables de complexer plus efficacement et plus sélectivement le césium : les calixarènes (voir encadré « Les calix[4]arènes-couronne-6, à la base du procédé de séparation du césium »). Ce sont des macrocycles formés de quatre à huit groupements phénoliques cyclisés par des groupements méthylène (fig. 137), qui peuvent être fonctionnalisés sur le « bord inférieur » (côté hydroxyles) ou « supérieur » (côté *tertio*-butyles).

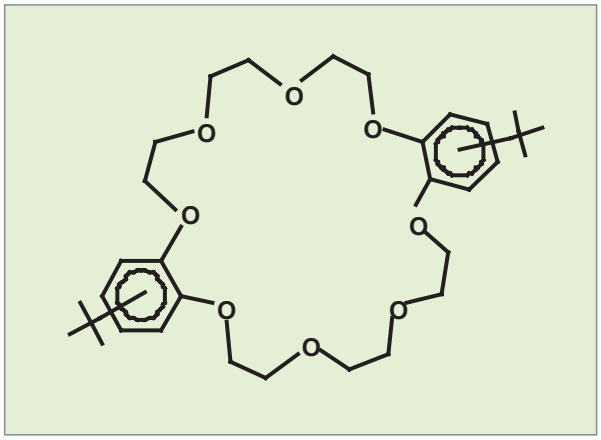


Fig. 136. Di-(*tertio*-butyl-benzo)-21-couronne-7 (^{t}Bu-Bz-21C7).

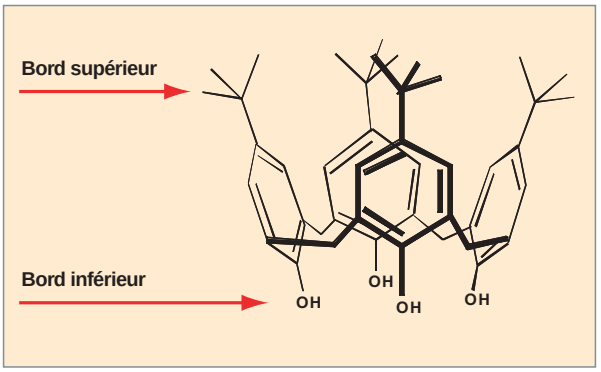


Fig. 137. Une molécule de calixarène.

La synthèse et la caractérisation des calixarènes étudiés au CEA ont essentiellement été réalisées dans le cadre de projets de recherche européens.

Après acquisition des données de base, des calculs de schémas de procédé ont été effectués sur ces deux systèmes (fig. 138). Des tests à contre-courant ont été pratiqués à partir de solutions simulées, sur des extracteurs centrifuges et des colonnes de laboratoire de type Couette pour minimiser les volumes de solution mis en œuvre, puis sur des colonnes pulsées de 15 mm de diamètre. En extracteurs centrifuges, une extraction et une désextraction du césium supérieures à 99,9 % ont été obtenues, conformément aux prédictions. Les essais en colonnes (pulsées ou de type « Couette ») ont révélé un fonctionnement hydraulique satisfaisant avec les deux solvants. Toutefois, un comportement plus émulsif a été observé avec le calix[4]arène-couronne-6 « R14 ».

Ces résultats positifs ont conduit, pour chaque solvant, à tester un schéma complet de procédé sur un raffinat du procédé DIAMEX, dans l'installation ATALANTE. Les pourcentages d'extraction et de récupération obtenus pour le césium sont très élevés : 99,9 %, et la sélectivité par rapport à l'ensemble des autres éléments excellente, démontrant ainsi la faisabilité scientifique de l'extraction sélective du césium par des calix[4]arènes-couronne-6. Malgré ces très bonnes performances, les procédés de séparation du césium n'ont pas fait l'objet d'essais de démonstration de faisabilité technique, car la transmutation du césium en réacteur est difficilement envisageable (voir « Transmuter les radionucléides séparés », p. 151-166) et n'est plus prise en compte dans la nouvelle stratégie de gestion des déchets à vie longue.

Les calix[4]arènes-couronne-6, à la base du procédé de séparation du césium

Le pontage par une fonction éther de deux hydroxyles diamétralement opposés d'un calix[4]arène, en conformation 1,3-alternée, exacerbe le pouvoir extractant et surtout la sélectivité des éthers couronnes et des calixarènes vis-à-vis du césium. Ainsi, les calix[4]arènes-couronne-6, comportant six atomes d'oxygène dans leur couronne, ont rapidement montré une grande capacité à extraire le césium à partir de milieux acides et salins avec une meilleure sélectivité « Cs/Na » que les systèmes classiques.

Les premières mises en œuvre de calix[4]arènes-couronne-6 ont été faites dans un diluant polaire, le nitrophényl-hexyl-éther, dont les propriétés hydrodynamiques ne permettaient pas une transposition directe à un procédé industriel d'extraction liquide-liquide. Afin de rendre la nature du diluant organique plus compatible avec celle du procédé PUREX, des recherches ont été menées pour solubiliser les calix[4]arènes-couronne-6 dans le tétrapropylène hydrogéné (TPH), en ajoutant un modifieur qui augmente la polarité du TPH. Les deux solvants retenus sont présentés sur la figure 138.

Le premier solvant utilise le calix[4]arène-couronne-6 « octyl » ; le modifieur employé est le TBP, qui a le désavantage d'extraire aussi le zirconium (ce qui nécessite l'introduction d'acide oxalique dans la charge à traiter). Le second solvant met en œuvre le calix[4]arène-couronne-6 « R14 » et comme modifieur un monoamide qui ne présente pas l'inconvénient du TBP.

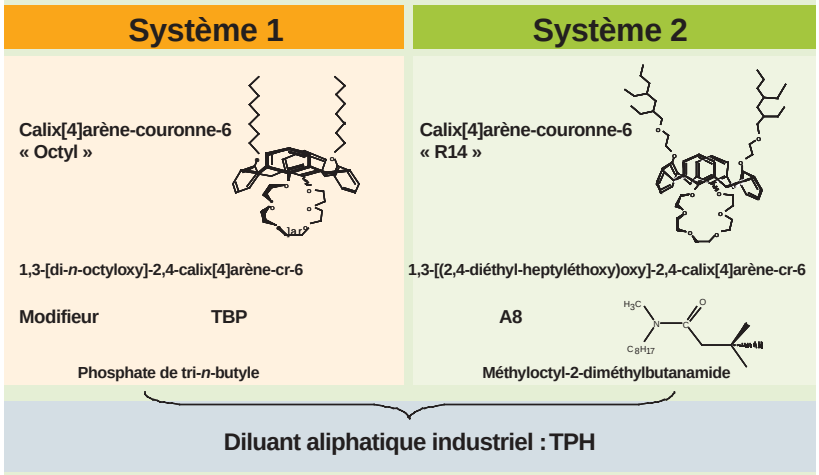


Fig. 138. Solvants retenus pour la séparation du césium.

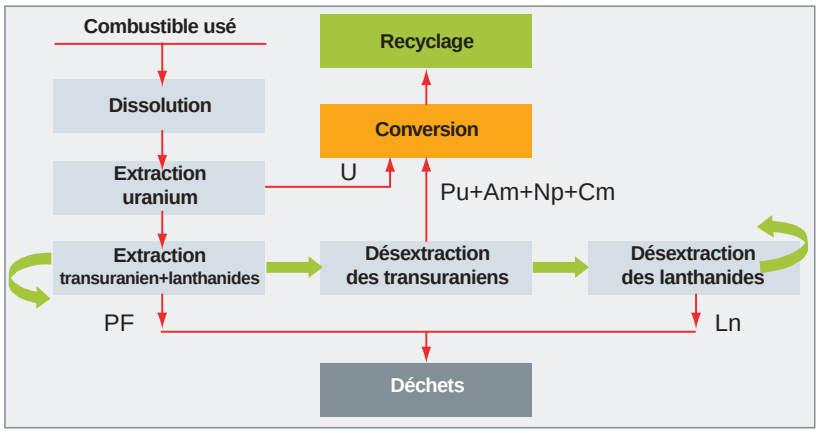


Fig. 139. Schéma de principe du procédé GANEX.

La séparation groupée des actinides

Le concept GANEX *(Group Actinide Extraction)* de séparation groupée des actinides, dont le principe est rappelé sur la figure 139, est développé pour un recyclage homogène des actinides en réacteur. Le procédé est basé sur une étape de séparation sélective de l'uranium en tête de procédé suivie d'une séparation groupée des éléments transuraniens (Np, Pu, Am et Cm).

Séparation préliminaire de l'uranium

L'extraction sélective de l'uranium repose sur l'utilisation des molécules extractantes de la famille des monoamides $RC(O)NR'_2$. Ces molécules, déjà étudiées au CEA dans les années 80-90 comme alternatives au solvant TBP du procédé PUREX [13], extraient fortement les actinides (VI) et, en particulier, l'uranium à partir de solutions nitriques concentrées. En modifiant la structure de ces monoamides, il est possible d'optimiser leurs propriétés extractantes. En effet, l'ajout d'un substituant alkyle ramifié R sur l'atome de carbone placé en position α de la fonction carbonyle permet d'accroître la sélectivité U(VI)/Pu(IV), même à forte acidité nitrique, tandis que le greffage de substituants alkyles ramifiés R' sur l'atome d'azote de la fonction amide augmente la capacité de charge (quantité maximale d'éléments extractibles en phase organique) de l'extractant. Ces molécules optimisées peuvent extraire sélectivement l'uranium sans nécessiter d'ajout de réactifs complexants ou réducteurs du plutonium (IV).

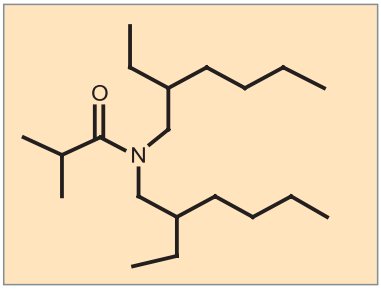


Fig. 140. Structure du DEHiBA.

La molécule DEHiBA (N,N-di-(éthyl-2-hexyl)-isobutyramide), représentée sur la figure 140, a été sélectionnée parmi différents monoamides répondant à ce critère de sélectivité pour les raisons suivantes :

- un compromis satisfaisant entre une extraction quantitative de l'uranium et une bonne sélectivité U(VI)/Pu(IV) ;
- des facteurs de décontamination uranium/produits de fission importants (au moins égaux voire supérieurs à ceux obtenus avec le TBP) ;
- une solubilité importante dans les diluants aliphatiques utilisés dans les opérations industrielles de retraitement (dodécane, hyfrane, TPH) ;
- une capacité de charge du système extractant DEHiBA/TPH suffisante par rapport aux quantités d'uranium à extraire (environ 200 g/l d'uranium présent dans la solution de dissolution) ;
- une faible solubilité de l'extractant en phase aqueuse ;
- un coût de synthèse acceptable pour une mise en œuvre industrielle du procédé.

La méthodologie de développement d'un procédé requiert dans un premier temps l'acquisition au laboratoire de nombreuses données sur l'extraction des éléments d'intérêt (uranium, acide nitrique, plutonium, produits de fission) dans le système d'extractant sélectionné (voir encadré « Modélisation de l'extraction par les monoamides », ci-après) pour ensuite modéliser les différents équilibres d'extraction utiles au calcul de schémas de séparation à valider par l'expérience.

Après intégration de ce modèle au sein du simulateur de procédés PAREX, un premier schéma de procédé mettant en œuvre trois batteries de mélangeurs-décanteurs a été testé (fig. 143).

À l'issue de cet essai, **un taux de récupération de l'uranium supérieur à 99,99 % a été obtenu**, démontrant les excellentes performances extractantes de ce monoamide vis-à-vis de l'uranium, et la faisabilité de sa mise en œuvre en contacteurs liquide-liquide discontinus. Les profils expérimentaux à l'équilibre des concentrations d'acide nitrique (fig. 144) et

Modélisation de l'extraction par les monoamides

Les **coefficients de distribution*** de l'uranium (VI) et de l'acide nitrique ont été mesurés à différentes acidités nitriques et pour différentes concentrations d'uranium dans le solvant DEHiBA 1M/TPH afin de couvrir les gammes de concentrations d'acide nitrique et d'uranium mises en jeu dans les différents étages du procédé. Sur la base de ces données expérimentales, les équilibres d'extraction mis en jeu dans le système U(VI)/HNO_3/DEHiBA ont pu être modélisés.

L'extraction du nitrate d'uranyle est représentée par la prise en compte d'une seule espèce mettant en jeu deux monoamides pour un ion uranyle : $UO_2(NO_3)_2(DEHiBA)_2$. Comme avec le TBP, l'ion uranyle serait extrait selon un mécanisme de solvatation représenté par l'équilibre ci-dessous. L'uranium serait complexé par deux ions nitrate (pour équilibrer la charge de l'ion uranyle) et deux molécules de monoamide, vraisemblablement dans le plan équatorial de l'ion uranyle (fig. 141) :

$$UO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + 2\ DEHiBA \leftrightarrow UO_2(NO_3)_2(DEHiBA)_2$$

La comparaison des données d'extraction expérimentales et calculées par ce modèle est représentée sur la figure 142 dans le cas de l'extraction du nitrate d'uranyle.

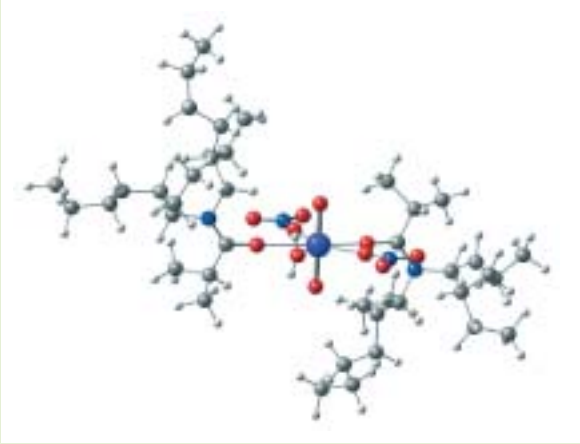


Fig. 141. Représentation moléculaire du complexe $UO_2(NO_3)_2(DEHiBA)_2$.

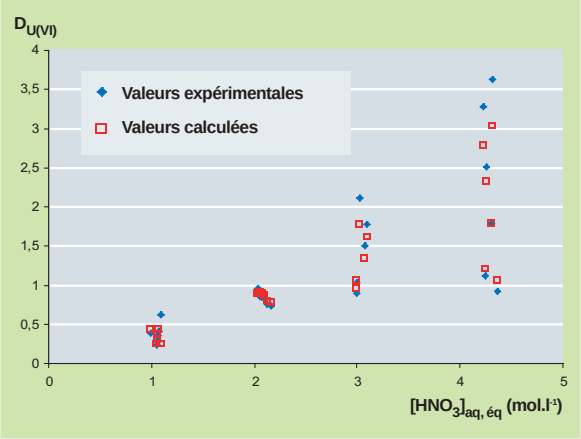


Fig. 142. Comparaison des **coefficients de distribution*** de l'uranium (VI) expérimentaux et calculés pour le solvant DEHiBA 1M /TPH à 25 °C.

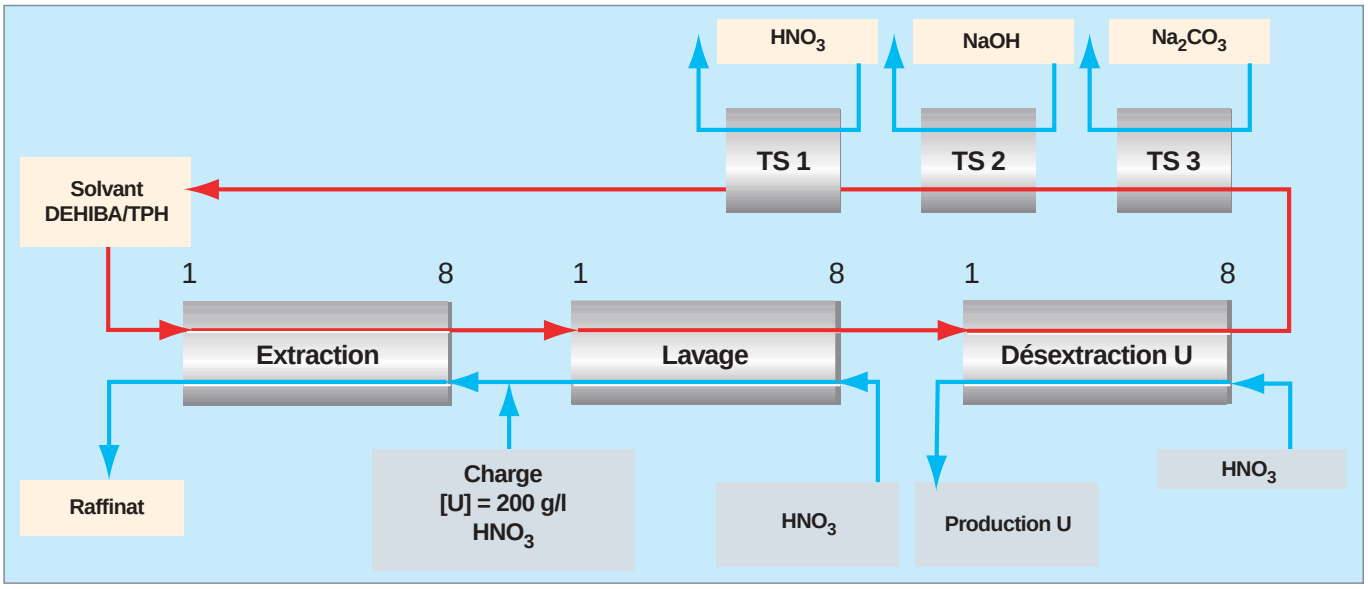


Fig. 143. Schéma du procédé de séparation monoamide.

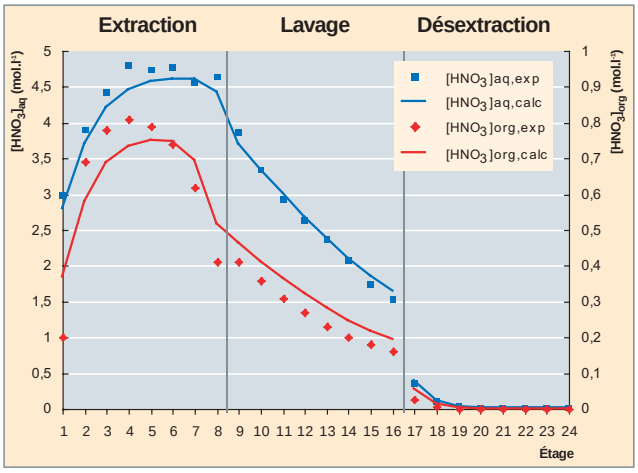


Fig. 144. Comparaison des profils de concentration expérimentaux et calculés de l'acide nitrique aux différents étages du procédé.

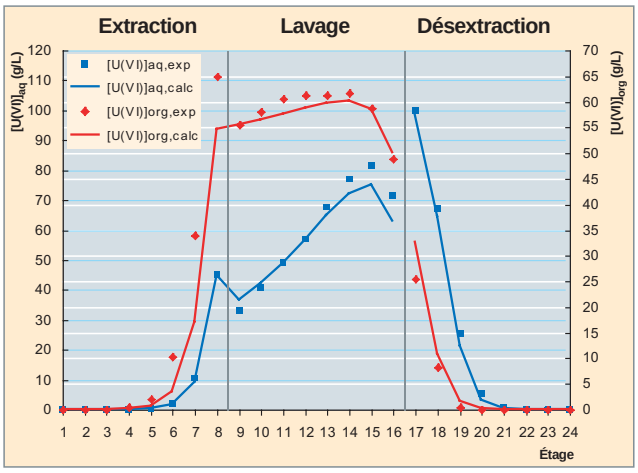


Fig. 145. Comparaison des profils de concentration expérimentaux et calculés du nitrate d'uranyle aux différents étages du procédé.

d'uranium (fig. 145), dans chaque phase ont été comparés aux profils calculés. La bonne cohérence entre les valeurs expérimentales et calculées confirme la pertinence du modèle développé. Ce modèle est maintenant complété des données de partage du plutonium (IV), du neptunium (V et VI) et du technétium (VII) pour le dimensionnement de l'étape de purification du solvant chargé en uranium (lavage solvant).

Le schéma de procédé est conçu pour séparer plus de 99,9% de l'uranium et produire un flux suffisamment pur en actinides vis-à-vis des produits de fission pour s'affranchir d'un second cycle de purification. Ce flux d'uranium, après réduction en nitrate uraneux (U(IV)), sera recyclé en amont de la coconversion pour la fabrication de combustible porteur d'actinides.

À ce stade de la préqualification, des essais d'endurance du monoamide vis-à-vis de l'hydrolyse et de la **radiolyse***, d'une durée de 700 heures, simulant un temps de séjour du solvant au contact d'un milieu irradiant de l'ordre de deux ans, est en cours avec l'identification des produits de dégradation formés et les recherches de conditions d'élimination du solvant avant recyclage (mise au point du traitement solvant approprié).

Le cycle GANEX proprement dit : la séparation groupée des actinides (Np, Pu, Am, Cm)

L'uranium étant séparé dans un premier cycle, les actinides restants (Np, Pu, Am, Cm et les traces d'uranium dans le raffinat) sont séparés des produits de fission dans un second cycle d'extraction. La particularité et l'enjeu de cette séparation groupée résident essentiellement dans l'aptitude du procédé à gérer les actinides :

• sous leurs différents états d'oxydation en solution nitrique : +III (Am, Cm), +IV (Np, Pu), +V (Np), +VI (U, Np) ;

• en concentration élevée dans la solution de raffinat du procédé monoamide.

En effet, le plutonium et l'américium représentant environ 20 % de la masse des combustibles du futur en fin de vie, ces éléments et notamment le plutonium seront présents en forte concentration dans la solution de dissolution du combustible usé (jusqu'à 0,1 mol/l d'actinides). Le système extractant utilisé devra par conséquent :

• extraire les actinides à leurs différents degrés d'oxydation afin de limiter l'utilisation d'agents redox ;

• avoir une capacité de charge à l'extraction suffisante afin d'éviter l'emploi de trop grandes quantités d'extractant organique ;

• présenter une résistance à l'hydrolyse et à la radiolyse, au moins équivalente à celle du TBP (extractant du procédé PUREX) et du malonamide DMDOHEMA (extractant du procédé DIAMEX).

Un examen des potentialités des procédés de séparation des actinides et des différentes molécules extractantes aptes à la séparation groupée des actinides a été réalisé en 2004. Parmi les différentes possibilités, le système extractant DMDOHEMA/HDEHP/TPH initialement développé et testé pour la séparation des actinides mineurs (Am, Cm) [14], a été choisi, en raison de sa robustesse, comme voie de référence pour la séparation groupée des actinides. Le malonamide DMDOHEMA permet d'extraire les actinides et les lanthanides à forte acidité alors que l'extractant acide HDEHP est présent pour maintenir les lanthanides en phase organique lorsque les actinides sont sélectivement désextraits en phase aqueuse à faible acidité (pH 2-3) grâce à un complexant aqueux sélectif et efficace en milieu pH (HEDTA).

L'extension de ce procédé à l'extraction groupée des actinides impose de rechercher les conditions de cogestion du plutonium et du neptunium avec les actinides mineurs (III) dans des domaines de concentration largement supérieurs à ceux du procédé initial et sans modifier les performances de séparation. Les recherches se sont axées sur l'étude du comportement des actinides aux principales étapes du procédé (extraction, gestion des produits de fission extractibles, désextraction An), mais également sur l'impact des actinides (et notamment du plutonium) vis-à-vis de l'hydrodynamique et de la séparation des produits de fission.

Les études ont montré que le système extractant HDEHP/DMDOHEMA/TPH permettait, contrairement aux extractants classiques, l'extraction quantitative des actinides, quel que soit leur degré d'oxydation en solution à condition que l'acidité nitrique du milieu soit supérieure à 3 mol/l [4]. Dans ce domaine d'acidité, le neptunium (V) présente la particularité de **dismuter*** en Np(IV) et Np(VI) extractibles en phase organique.

La capacité de charge du solvant, élément important dans le choix du procédé, satisfait le cahier des charges, à savoir supporter une concentration de l'ordre de 0,1 mol/L de cations métalliques dans le solvant (dont 0,05 mol/L de plutonium) sans observer de problème hydrodynamique (démixtion de phase) [15].

La résistance des molécules extractantes vis-à-vis de l'hydrolyse et de la radiolyse a déjà été testée dans le cadre des études de séparation poussée. Les résultats ont montré que le solvant était peu dégradé par radiolyse. Toutefois, le principal produit de dégradation formé, l'amide-acide par coupure du malonamide, pouvait s'accumuler dans le solvant s'il n'était pas éliminé par le traitement solvant.

Concernant la récupération des actinides en phase aqueuse, les études ont montré que la désextraction conjointe de tous les actinides (Np, Pu, Am, Cm) était quantitative et sélective vis-à-vis des produits de fission extractibles (Ln, Y, Zr, Fe). Un agent réducteur est cependant nécessaire pour désextraire le neptunium sous forme de Np(IV) et Np(V) en phase aqueuse. Si le neptunium et le plutonium sont thermodynamiquement mieux désextraits que les actinides mineurs(III) (Am, Cm), leur cinétique de désextraction est en revanche plus lente. Des études complémentaires ont néanmoins montré que les cinétiques de désextraction des actinides étaient sensibles à la température. En effet, une augmentation de la température de 23 à 45 °C permet un gain d'un facteur 3 sur la vitesse de désextraction du neptunium et du plutonium. Ces vitesses deviennent alors compatibles avec une mise en œuvre du procédé dans des contacteurs liquide-liquide standard (mélangeurs-décanteurs, ou extracteurs centrifuges). Le schéma de procédé applicable à la séparation groupée des actinides est représenté sur la figure 146.

À ce stade des recherches, il n'est pas observé de point rédhibitoire. Au contraire, les résultats sont encourageants pour envisager, dès 2008, une démonstration de la faisabilité scientifique de la séparation groupée des actinides dans ATALANTE sur une solution de dissolution de combustibles irradiés.

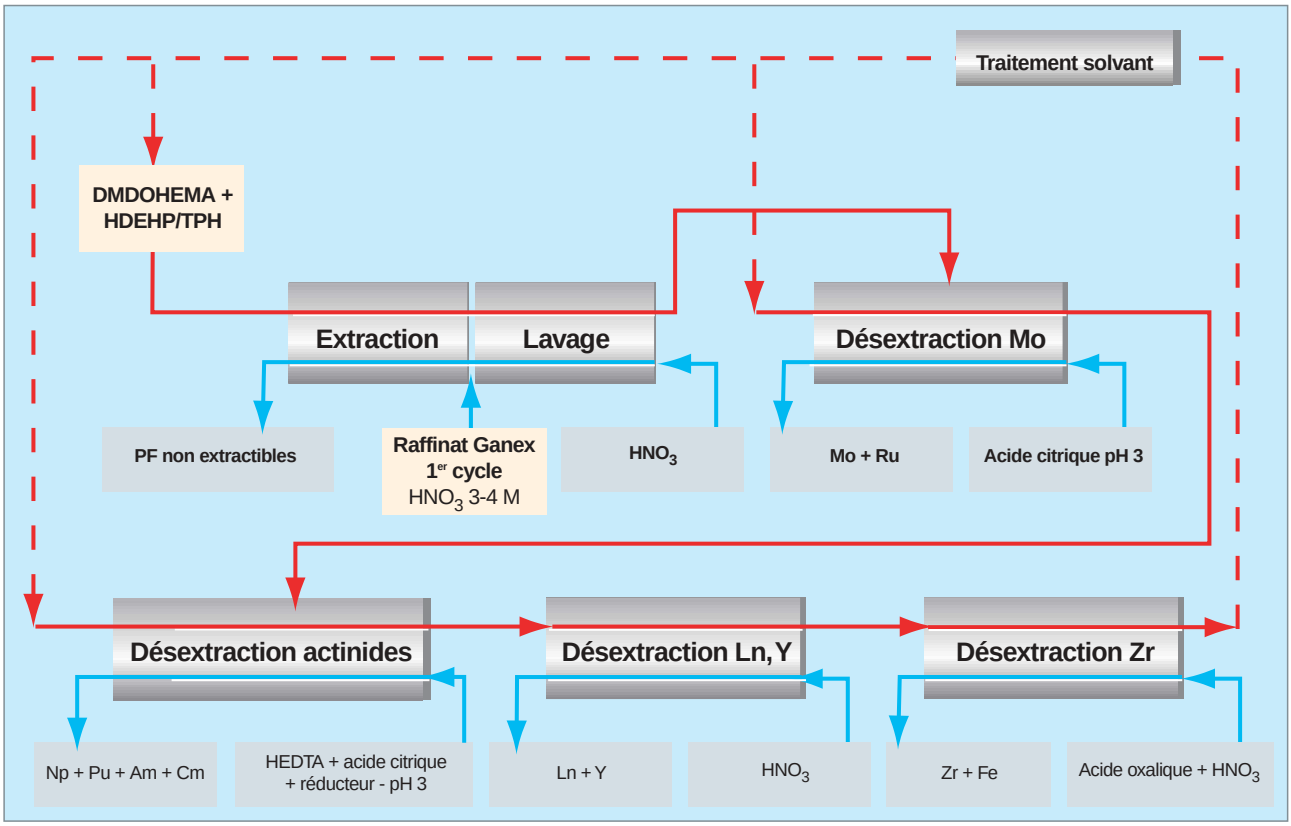


Fig. 146. Schéma détaillé du procédé DIAMEX-SANEX pour la séparation groupée des actinides.

Références

[1] Y. Zhu, J. Chen and R. Jiao, *« Extraction of Am(III) and Eu(III) from Nitrate Solution with Purified Cyanex 301 »*, Solvent Extraction and Ion Exchange, 14 (1996), 61.

[2] C. Madic, M.J. Hudson, J-O. Liljenzin, J.-P. Glatz, R. Naniccini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj *« New partitioning techniques for minor actinides »* Rapport final NEWPART, EUR 19149EN (2000).

[3] Partnew, *« Partitioning: new solvent extraction processes for minor actinides »*, projet intégré n° FIKW-CT-2000-00087, coordonné par le CEA Marcoule dans le cadre du 5e PCRD de la Commission Européenne (2000-2003).

[4] Zdenek Kolarik, U. Müllich and F. Gassner, *« Ion. Exch. Solvent Extr. »*, 1999 17 23.

[5] Europart : projet intégré n°508854, coordonné par le CEA Marcoule dans le cadre du 6e PCRD de la Commission européenne (2003-2007).

[6] L. Martinet, « Organisation supramoléculaire des phases organiques de malonamides du procédé d'extraction Diamex », thèse de doctorat de l'université de Paris XI, Orsay, 15 avril 2005. Rapport CEA-R-6105, 2006.

[7] J.-L. Flandin, *« Approche calorimétrique de la complexation et de l'extraction des lanthanides(III) par les malonamides »*, thèse de doctorat de l'université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 27 octobre 2000. Rapport CEA-R-5978, 2001.

[8] F. Gutierrez, « Étude théorique des états excités de grandes molécules », thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, 12 novembre 2002.

[9] N. François, « Vers une interprétation des mécanismes de la séparation actinides(III) / lanthanides(III) par extraction liquide-liquide synergique impliquant des ligands polyazotés », thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy, 6 octobre 1999. Rapport CEA-R-5902, 2000.

[10] Manuel Miguirditchian, « Étude thermodynamique de la complexation des ions actinide(III) et lanthanide(III) par des ligands polyazotés en milieu homogène », thèse de doctorat de l'université de Paris XI – Orsay, 12 décembre 2003. Rapport CEA-R-6059, 2004.

[11] P. Baron, M. Masson, C. Rostaing, B. Boullis - Advanced separation processes for sustainable nuclear systems - GLOBAL 2007, Boise, USA, 9-14 septembre 2007.

[12] B.A. Moyer et Y. Sun, *« Ion Exchange and Solvent Extraction »*, Marinsky, J.A. and Marcus, Y. Eds, Marcel Dekker Inc., 1997, vol. 13, Chap. 6, pp. 295-391.

[13] N. Condamines, « Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) par des N,N-Dialkylamides », Thèse, Université Paris VI, 1990.

[14] P. Baron, X. Heres, M. Lecomte and M. Masson, *« Separation of minor actinides: the DIAMEX-SANEX concept »*, GLOBAL'01, Paris, France, 9-13 septembre 2001.

[15] M. Miguirditchian, L. Chareyre, X. Heres, P. Baron and M. Masson, *« GANEX: Adaptation of the DIAMEX-SANEX Process for the Group Actinide Separation »*, GLOBAL'07, Boise, Idaho, États-Unis, 10-14 septembre, 2007, American Nuclear Society, p. 550-552.

Bibliographie

CEA (Collectif), « Base de données sur les radionucléides à vie longue (RNVL) », Rapport du groupe de travail CEA, CEA-R-6026 (2003).

AEN-NEA, « La R&D en France sur la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue. Une expertise internationale du rapport CEA 2005 », OCDE 2006 – NEA, n°6211 (2006).

Commission Nationale d'Évaluation des recherches sur la gestion des déchets radioactifs, Rapport global d'évaluation, Janvier 2006.

DEN (collectif), « Programme de recherches du CEA dans le cadre de la Loi du 28 juin 2006 », Rapport DDIN/DPCD/2007-50 (2007).

Ministère de la Recherche - Direction de la technologie, « Stratégie et Programmes des recherches au titre de l'article L542 du code de l'environnement », issu de la loi du 30 décembre 1991, avril 2001.

Œuvre collective CEA, « Les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue / Recherches et résultats – Loi du 30 décembre 1991 – Axe 1 : Séparation et transmutation des radionucléides à vie longue. » Rapport final de décembre 2005.

Rapport CEA/DEN/DDIN/2005-568 (décembre 2005), œuvre collective CEA.

« Déchets radioactifs – Des solutions en progrès continu », Clefs, CEA n° 53, hiver 2005-2006, ISSN 0298-6248.

Boullis (B.), « Séparer les éléments radioactifs à vie longue : les acquis de 15 années de recherches, des molécules aux procédés », Revue générale nucléaire, édition SFEN, 2006.

Madic (C.) et coll., PARTNEW, « Nouveaux procédés d'extraction par solvant pour les actinides mineurs », Rapport final PARTNEW – Contract FIKW-CT2000-00087, (2004).

Madic (C.), Hudson (M.J.), *« High level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extractants »*, Rapport EUR 18038EN (1998).

Christine Rostaing, Binh Dinh, Clément Hill, Denis Guillaneux, Manuel Miguirditchian,
Département radiochimie et procédés

La conversion des actinides

Nouveaux enjeux pour la coconversion des actinides

Une fois séparés, les actinides doivent être convertis en une forme chimique adaptée à leur utilisation future. La conversion *séparée* de l'uranium et du plutonium issus du procédé PUREX est actuellement mise en œuvre à l'échelle industrielle. Pour le futur proche, il est envisagé de convertir ensemble l'uranium et le plutonium.

Dans un futur plus lointain, les cycles du combustible impliqueront, sans doute, une gestion groupée des actinides et de recyclage des actinides mineurs comme alternative au confinement dans les déchets ultimes. C'est la coprécipitation groupée de l'ensemble des actinides (U, Pu, Np, Am, Cm) qui est envisagée comme option principale pour mener à bien la coconversion. D'autres alternatives sont également à l'étude, comme la cogélification ou la codénitration.

La solution issue des opérations de traitement du combustible usé est un *mélange d'actinides*, dont les concentrations peuvent, par ailleurs, s'échelonner sur trois à quatre ordres de grandeur, ce qui peut compliquer significativement l'immobilisation quantitative des actinides dans la phase solide précipitée.

L'uranium, le neptunium et le plutonium peuvent présenter différents degrés d'oxydation en solution, ce qui multiplie les possibilités de les coimmobiliser au sein d'une phase solide à des degrés d'oxydation variés (fig.147). L'américium et le curium sont le plus généralement au seul degré d'oxydation +III, ce qui pour les procédés de type ammoniacal ou sol-gel requiert des pH très basiques (pH > 7), et pour les procédés par précipitation en général, restreint le choix des ligands possibles.

La première étape de la coconversion consiste ainsi à stabiliser le mélange d'actinides aux degrés d'oxydation où leur réactivité est ajustée de manière à réagir le plus simultanément possible en présence de l'anion qui provoque leur insolubilisation. L'enjeu est, en effet, d'obtenir une phase solide contenant l'ensemble des actinides impliqués, donc mixte, de composition maîtrisée et au sein de laquelle la répartition des actinides soit la plus homogène possible pour éviter toute ségrégation de phases dans les étapes ultérieures. D'un point de vue pratique, les mélanges d'actinides en solution sont stabilisés à un degré d'oxydation unique dès que cela est possible aisément, ou à défaut à des degrés d'oxydation distincts mais en ciblant une réactivité la plus semblable possible dans le système chimique considéré [1].

En considérant l'option de multirecyclage des actinides suivant un mode homogène, il est toutefois exclu de pouvoir stabiliser au même degré d'oxydation en solution aqueuse un mélange d'uranium, de plutonium, de neptunium et d'américium et/ou de curium du fait des propriétés physicochimiques intrinsèques de chacun de ces actinides.

Du fait de leurs propriétés redox, l'uranium et le plutonium en mélange en solution aqueuse acide nitrique sont le plus couramment, respectivement aux degrés d'oxydation (VI) et (IV), ou (IV) et (III) en milieu réducteur. Une gestion concomitante du neptunium avec l'uranium et ou le plutonium suppose de stabiliser cet actinide mineur au degré d'oxydation (IV) ou (VI), le degré d'oxydation (V) pouvant conduire à une intégration incomplète dans la phase solide au cours de la coconversion, du fait d'une réactivité insuffisante. Une démarche similaire appliquée à l'américium et/ou au curium, suppose de coconvertir un mélange de U(VI)+Pu(IV)+Am,Cm(III) en solution ou, après réduction et stabilisation, de U(IV)+An(III), avec An=Pu, Am et/ou Cm.

Les propriétés redox des actinides interviennent également en phase solide, complexifiant significativement la maîtrise des transformations du coprécipité, gel, ou autre intermédiaire, jusqu'au produit fini de la coconversion.

Solution (acide nitrique)	Degrés d'oxydation stables en milieu acide nitrique seul	Degrés d'oxydation stables en milieu acide nitrique en présence d'un agent stabilisant (p. ex. antinitreux)	Autres degrés d'oxydation en milieu acide nitrique nécessitant une stabilisation plus complexe
U	VI	IV	V
Np	V + VI	IV	–
Pu	IV + VI	III	V
Am	III	–	IV, V, VI
Cm	III	–	IV

Fig. 147. Principaux degrés d'oxydation des actinides en solution acide nitrique.

La différence de réactivité, encore une fois de chaque actinide, dans un environnement moléculaire en évolution et en contact d'une atmosphère donnée – oxydante, inerte ou réductrice –, qui plus est à haute température, est source de démixtion de phase, d'ajustement complexe du rapport oxygène sur métal (O/M) de l'oxyde mixte, de sur-oxydation… Ainsi, l'oxyde de plutonium PuO_2 est obtenu aussi bien en atmosphère oxydante (air) qu'inerte. En comparaison, la coconversion en oxyde d'uranium et de plutonium suppose l'absence d'air ou d'oxygène lors de la calcination, voire une atmosphère réductrice pour l'obtention du rapport O/M = 2 souhaité. Par ailleurs, des réactions redox entre actinides ne sont pas à exclure lors de ces transformations à l'état solide.

Des solides mixtes innovants à base d'actinides

Les recherches menées au CEA/DEN se sont focalisées principalement sur le moyen de synthétiser par voies humides de nouveaux précurseurs mixtes sous forme solide, dont la composition soit maîtrisée et l'*homogénéité de répartition des actinides assurée à l'échelle moléculaire ou à l'échelle sub-micronique* [2].

L'acide oxalique est ainsi apparu, en raison de son aptitude à insolubiliser aussi bien les actinides aux degrés d'oxydation (IV), (III) voire (VI), sa chimie de coordination extrêmement riche et son utilisation connue à échelle industrielle (pour le plutonium), comme le réactif de référence pour synthétiser de nouveaux composés oxalate peu solubles, et surtout mixtes. Les voies par hydroxylation, relativement mieux connues, requièrent de contrôler les réactions successives d'hydrolyse des actinides présents en mélange, en les rendant les plus simultanées possibles pour favoriser l'homogénéité du mélange des actinides dans l'hydroxyde ou oxy-hydroxyde précipité ou gélifié. Face à l'intérêt des voies sol-gel pour obtenir des solides de morphologie contrôlée, des travaux significatifs ont ainsi été réalisés dans ce sens.

Ainsi, pour la coconversion oxalique, des structures oxalate mixtes totalement originales [3] ont été préparées selon un procédé innovant [4] et étudiées en détail sur ATALANTE depuis 1999, pour contrôler la composition et l'homogénéité en actinides du solide mixte, qu'il soit à base d'uranium, de plutonium et/ou d'actinides mineurs. Une de ces structures (fig. 148), à base d'uranium (IV), permet notamment d'accéder à des solutions solides oxalate, en « substituant » l'uranium dans la structure par un actinide au degré d'oxydation (IV) tel le neptunium, et bien plus singulièrement un actinide au degré d'oxydation (III), tels le Pu(III), l'Am(III) et/ou le Cm(III) (pour ce dernier élément, en se basant sur des synthèses avec des lanthanides de rayons ioniques équivalents). La compensation de charge dans la structure est assurée par un réarrangement de cations monochargés également présents dans l'environnement du site mixte actinide.

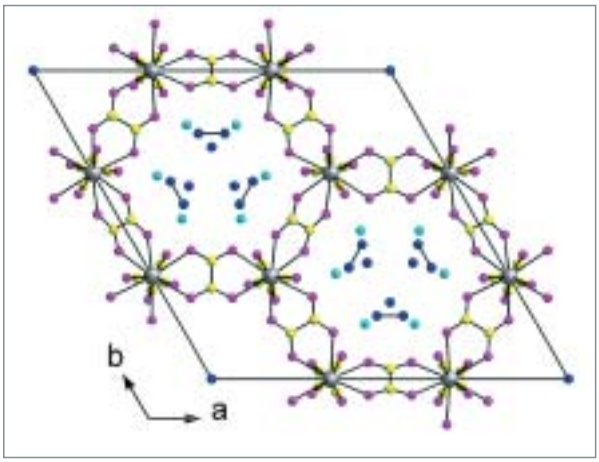


Fig. 148. Représentation de la structure mixte oxalate hexagonale selon une projection dans le plan (001). En gris : le site mixte An'(IV)/An"(III) ; en jaune : le carbone ; en violet : l'oxygène [3].

Par ailleurs, cette phase mixte oxalate est particulièrement insoluble dans des conditions optimisées, et les caractéristiques de ce site cristallographique mixte An'(IV)-An"(III), conduisent alors à une incorporation quantitative des actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (III) initialement en solution, au sein d'un coprécipité oxalate monophasé (N.B. Jusqu'à un taux de « substitution » de l'U(IV) d'environ 50 %).

Le principal intérêt de ces structures tient en ce que le mélange parfait des actinides à l'échelle moléculaire peut être conservée dans des conditions contrôlées, lors des transformations ultérieures en température de la phase solide jusqu'à l'oxyde mixte, véritable solution solide $(An', An")O_2$ (avec An' = U et/ou Np et An" = Pu, Am et/ou Cm), à savoir une phase unique incorporant l'ensemble des actinides ainsi coconvertis [5].

Pour les voies sol-gel de cogélification par hydroxylation, la maîtrise de la composition du solide et de l'homogénéité du mélange d'actinides en son sein, dépend du contrôle de la réactivité du système. L'homogénéité de répartition des actinides, est dans le meilleur des cas, obtenue à l'échelle sub-micronique, le traitement thermique permettant alors généralement d'accéder à des solutions solides, à savoir à un solide dont l'homogénéité de composition est acquise à l'échelle moléculaire. Des exemples concrets sont illustrés dans les paragraphes suivants ayant trait au développement de ces procédés.

Impact des actinides mineurs sur le procédé

L'implication d'actinides mineurs dans le recyclage des actinides n'est pas anodine.

Le neptunium et les principaux isotopes de l'américium et plus particulièrement du curium sont caractérisés non seulement par une radioactivité *alpha* importante, mais également *gamma* et, pour le curium, par une émission neutronique,

imposant la manipulation de ces éléments à échelle significative dans des enceintes blindées.

Par ailleurs, pour un procédé hydrométallurgique impliquant du curium, les contraintes liées à la criticité sont supérieures pour les isotopes prépondérants de Cm, respectivement, le Cm 244 et le Cm 245, en référence à l'isotope le plus abondant du plutonium (Pu 239). Ainsi, pour le Cm 245, la masse sous-critique acceptée dans l'eau, est de l'ordre de quelques dizaines de grammes. Cet aspect pénalisant restreint la masse, la concentration et/ou l'utilisation de flux pur de curium, ou encore la géométrie des appareillages utilisés pour le convertir, selon le mode de prise en compte de ce risque dans le procédé.

Associée à cette radioactivité, le dégagement thermique significatif que peut provoquer une concentration donnée d'américium, qui plus est de curium, dans une solution ou dans un solide, peut pénaliser significativement la mise en œuvre du procédé par des dégradations incontrôlées des réactifs utilisés ou des additifs de mise en forme du solide.

Cette contrainte peut être contournée par une gestion du temps optimisée ou un mélange en ligne des deux éléments en amont de la coconversion.

Pour des procédés de type cogélification où des concentrations d'actinides plus élevées ainsi que des additifs ou des réactifs sensibles à la température sont classiquement employées, la mise en œuvre d'américium et de curium rend très certainement incontournable leur dilution avec d'autres éléments, à base d'actinides comme l'uranium et/ou le plutonium dans le cadre d'une conversion groupée des actinides, ou constitutifs d'une matrice inerte, tels le zirconium et l'yttrium pour l'obtention ultérieure de zircone stabilisée incorporant ces actinides mineurs [6].

Développement des procédés de coconversion pour les cycles du futur

Premiers acquis sur la coconversion oxalique

La faisabilité d'extrapolation de ce procédé à échelle industrielle repose sur l'expérience d'AREVA du procédé PUREX dont COEX™ constitue une adaptation aux exigences actuelles du retraitement dans certains pays, dont les États-Unis, par exemple en terme de résistance à la prolifération.

L'extension de la coconversion oxalique de l'uranium et du plutonium à tout mélange d'actinides a été envisagée dès la conception de procédé à partir du moment où les actinides en mélange en solution peuvent être réduits aux degrés d'oxydation IV et/ou III, pour les raisons structurales évoquées plus haut. Ce procédé s'applique donc également parfaitement aux actinides mineurs : le neptunium, qui peut être stabilisé au degré d'oxydation (IV), et l'américium et le curium, tous les deux stables au degré d'oxydation (III).

Le procédé d'obtention de composé mixte de $(Pu,Am)O_2$ par coconversion oxalique de Am et de Pu a également été retenu dans le cadre du projet européen FUTURE *(FUels for Transmutation of transURanium Element)*. Ce programme a consisté, pour la partie élaboration, à acquérir des propriétés physiques de ces composés.
Cette méthode de synthèse a fait l'objet d'essais en chaîne blindée en mode continu (fig. 149), conduisant à la production de lots de l'ordre de plusieurs dizaines grammes d'oxyde, pour des compositions variées $Am_xPu_{1-x}O_2$ (x = 0,2 ; 0,5 ; 0,8).

Fig. 149. Coconversion Pu(IV)-Am(III) en oxyde dans l'installation ATALANTE.

Au niveau des performances du procédé, les rendements de coprécipitation obtenus en mode continu sont supérieurs à 99 %. Les diagrammes de diffraction des rayons X de chacun des oxydes synthétisés ont permis de confirmer le caractère monophasé de ces composés mixtes. Les poudres obtenues après traitement thermique ont des surfaces spécifiques de l'ordre de 5 m^2/g, favorables pour les opérations de mise en forme. La granulométrie moyenne des particules est de l'ordre de 10 µm, du même ordre de grandeur que celle mesurée classiquement lors de l'élaboration du PuO_2 par conversion oxalique.

Cette voie de synthèse a été appliquée, par la suite, à l'élaboration des deux composés pour les combustibles, en vue de l'irradiation FUTURIX-FTA [7].

Fort de ces réalisations, un premier essai de coconversion d'uranium, de plutonium et d'actinides mineurs (U/Pu/Np/Am = 78/20/1/1) a été initié en 2005 (fig. 150), et a validé l'application de ce procédé au multirecyclage de l'ensemble des actinides, en d'autres termes, au recyclage des actinides mineurs par voie homogène.

Fig. 150. Synthèse, à l'échelle du gramme, d'un oxalate mixte U-Pu-Np-Am 78/20/1/1 dans ATALANTE.

Des expérimentations en haute activité impliquant du curium programmé dans ATALANTE, dans des conditions enveloppe (10 % atomique de Cm rapporté à l'ensemble des actinides), devraient conforter l'application de ce procédé à des solutions et solides d'actinides présentant une forte radioactivité, donc soumises à une radiolyse et à une puissance thermique notables, moyennant des adaptations technologiques évidentes pour une mise en œuvre à échelle pilote ou industrielle.

Potentialités des procédés de conversion sol-gel

Au niveau d'applications spécifiques, l'intérêt de coconvertir des actinides sous forme de particules sphériques cohésives plutôt qu'en poudres relativement fines justifie actuellement de reconsidérer et d'améliorer les procédés de type sol-gel.

Pour les applications dédiées aux actinides mineurs ou aux combustibles à particules pour les réacteurs hautes températures, l'obtention de solides d'actinides sous forme de « microsphères », à savoir de billes de diamètres compris entre quelques dizaines de microns et quelques millimètres selon les applications, est utile ou incontournable selon la spécificité de l'application. Ce « modelage » du solide peut certes être assuré par une agglomération par voie sèche, mais plus avantageusement (en particulier, lorsque des critères sévères de sphéricité sont exigés), par gélification d'une solution dispersée sous forme de gouttelettes idéalement sphériques. La transition du sol vers le gel est provoquée par l'hydrolyse, 1) d'un sol colloïdal ou d'une dispersion stable de nanoparticules d'oxy-hydroxyde (variante du « vrai » sol-gel), 2) d'une solution concentrée d'ions métalliques contenant soit un additif gélifiant (variante par gélification « interne »), soit des tensioactifs et/ou des polymères pour augmenter la viscosité de la solution lors de sa dispersion et avant son hydrolyse massive dans un bain de base concentrée (variante par gélification « externe » ou précipitation supportée par un gel GSP – Gel Supported Precipitation –).

Portée par les concepts de *combustibles à particules* pour lesquels l'intérêt d'obtenir des particules sphériques est évident, une plateforme expérimentale à l'échelle du semi-pilote, GAÏA, a été mise en service au Département d'études du combustible du CEA Cadarache, procédant par gélification externe et dédiée aux combustibles HTR à base d'uranium, majoritairement. Pour ce type de réacteur, la fabrication de particules à base d'uranium et de plutonium est également projetée, ce qui a conduit, par le passé et encore actuellement, à des extensions de la gélification externe à la cogélification de U(VI) et de Pu(IV).

Fig. 151. Illustration des essais de cogélification interne U-Pu réalisé au CEA dans l'installation ATALANTE. À gauche : colonne de gélification ; à droite en haut : billes de gel U+Pu. À droite : billes de $(U,Pu)O_2$ après calcination [8].

Pour des applications liées au **recyclage** des actinides mineurs, la R&D connaît un nouvel élan depuis quelques années, notamment au niveau européen, que ce soit, par exemple, à l'Institut des TransUraniens, au Centre de recherche de Jülich, et au CEA.

Au CEA, à l'échelle laboratoire dans l'installation ATALANTE, les études entreprises depuis 2003, visent l'objectif d'acquérir des données de base manquantes sur les actinides mineurs, d'ajuster les conditions de gélification à la chimie de ces radioéléments (fig. 151) et de simplifier globalement le procédé afin d'évaluer son potentiel pour des applications à l'échelle de la fabrication de combustible [8].

Sur la base du procédé par gélification interne, des études amont sur le redox et l'hydrolyse de mélange d'actinides ont été entreprises. Concrètement, deux types d'études ont ainsi été initiés. Un premier volet a consisté à maîtriser et comparer la réactivité d'un système chimique connu à base de U(VI)+Pu(IV) et celle d'un système non exploré antérieurement à base de U(IV)+Pu(III) destiné à diluer dans des conditions réductrices les actinides mineurs aux degrés (IV) pour le neptunium et (III) pour l'américium et le curium. Cette configuration originale présente l'intérêt potentiel d'un contrôle plus aisé de l'hydrolyse d'un mélange (IV+III), par comparaison à un mélange (VI+IV+III+V) avec l'extrapolation des travaux antérieurs sur U(VI)+Pu(IV). Le second volet, plus classique, tire parti des propriétés d'hydrolyse connues d'éléments de transition tel le zirconium, dans certains cas favorables à une association avec les actinides mineurs, et de la R&D consacrée aux « matrices inertes » pour les cibles de transmutation. Dans ce cadre, la zircone yttriée cubique est une des matrices les plus étudiées. Les variantes par gélification interne ou par sol-gel colloïdal ont principalement été explorées dans ce cadre. La faisabilité de cogélifier le zirconium, l'yttrium et des lanthanides simulant l'américium ou le curium a été démontrée, en collaboration avec le Centre de recherche de Jülich, dans le cadre du programme européen FP'6 EUROPART, et le développement de procédé devrait se poursuivre dans la continuité des collaborations initiées.

Au-delà des procédés de gélification, des résultats très prometteurs ont été acquis au CEA avec la variante sol-gel colloïdal [9]. Grâce à un contrôle de l'hydrolyse du zirconium par recours à des molécules spécifiques complexantes, la réactivité de cet élément au degré d'oxydation (IV) a pu être modulée pour l'adapter à celle des cations trivalents Y^{3+} et Am^{3+} et ainsi obtenir un sol colloïdal, précurseur de gels mixtes modelables sous forme de monolithes variés, dont des microsphères (fig. 152).

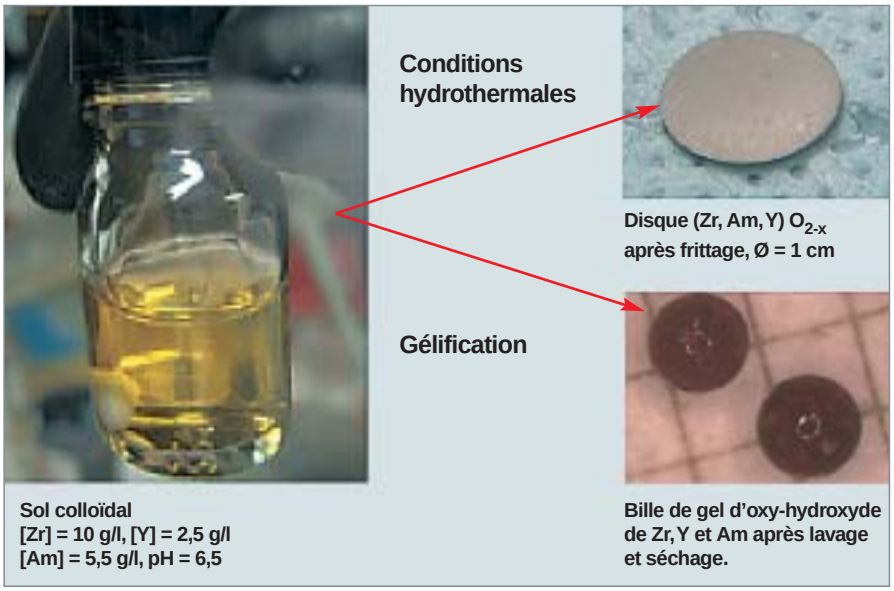


Fig. 152. Illustration des essais de conversion par voie sol-gel menés au CEA.

Cet aboutissement est une parfaite illustration de l'intérêt d'explorer les progrès accomplis par la chimie douce pour l'appliquer à la transformation d'actinides. La chimie douce donne, en effet, accès à des matériaux mieux maîtrisés, grâce à un contrôle de la réactivité du système chimique, de la solution au solide, en limitant, par ailleurs, l'usage de réactifs à la seule quantité nécessaire et les traitements thermiques à une seule étape finale de céramisation.

Suite aux travaux menés sur uranium au Laboratoire National d'Oak Ridge et au CEA, à Grenoble, le CEA/DEN étend depuis quelques années aux actinides mineurs un procédé de dénitration couplé à la fixation d'actinides sur support organique, en particulier sur billes de résines échangeuses d'ions (REI). La matrice inerte sert de « gabarit » ou de « template », lors de la dénitration menée à haute température (fig. 153).

L'avantage de cette voie est également de permettre de conserver, sous certaines conditions, le carbone de cette matrice pour produire des phases carbure ou oxy-carbure, comme cela a été fait par le passé pour la phase uranium des combustibles dédiés aux réacteurs haute température HTR. Sous forme de billes poreuses ou denses, selon le traitement thermique réalisé, les solides élaborés peuvent être pastillés ou être utilisés tels quels pour remplir des gaines de combustible (procédé de type VIPAC ou SPHEREPAC).

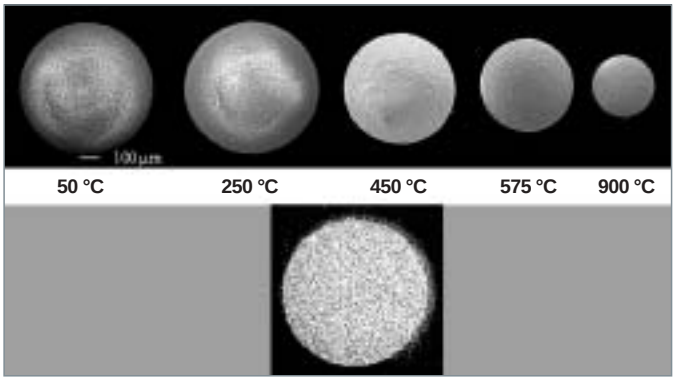


Fig. 153. En haut : illustration de l'effet « formatant » de la résine, lors du traitement thermique, depuis la bille de résine fixant le nitrate d'actinide jusqu' à l'oxyde d'actinide (dans cet essai, l'actinide était simulé par du néodyme).
En bas : cette analyse par microsonde X montre que la répartition du néodyme dans la bille d'oxyde est homogène.

Vers le développement des procédés de coconversion des actinides à l'échelle industrielle

Le choix d'un procédé de conversion d'actinides ou de coconversion dépend de plusieurs critères liés à la spécificité du mode de recyclage des actinides choisi et des caractéristiques souhaitées pour les composés d'actinides produits en vue de leur transformation ultérieure, elles-mêmes dépendantes du combustible et du réacteur envisagé.

La faisabilité d'utiliser tel ou tel procédé à échelle industrielle reste actuellement à établir, en particulier lorsqu'il s'agit d'appliquer ces procédés à la conversion d'actinides mineurs, autrement dit de les exploiter en haute activité.

Au stade actuel, le procédé le plus polyvalent est assurément la conversion oxalique, exploitée assez universellement à échelle industrielle pour le plutonium et à échelle laboratoire pour les actinides mineurs. Par ailleurs, sa flexibilité démontrée plus récemment avec le développement de procédés de coconversion le destine tout particulièrement à la cogestion d'actinides, que ce soit de l'uranium et du plutonium comme dans le procédé COEX™, ou des actinides mineurs en dilution avec un autre actinide tel l'uranium, ou encore de l'ensemble des actinides après leur extraction du combustible usé. Cette polyvalence s'avèrera probablement précieuse, aussi bien pour le recyclage du plutonium intimement mélangé à l'uranium que pour le recyclage des actinides mineurs en mode hétérogène (cibles ou couvertures concentrées en actinides mineurs), ou pour le recyclage de l'ensemble des actinides en mode homogène.

Les autres principaux atouts de ce procédé sont résumés par :

- une maîtrise de la composition en actinides du solide par des rendements de coconversion dépassant 99 % ;
- une excellente homogénéité de la répartition des actinides, de la solution au produit de la coconversion, répondant notamment aux besoins formulés de meilleure résistance contre la prolifération de matières fissiles et de non-dissémination de poussières à base d'actinides mineurs ;
- une adaptation possible à diverses technologies de coprécipitation dont celles éprouvées industriellement ;
- la génération d'effluents, dont le traitement et le recyclage sont maîtrisés à échelle industrielle…

Au stade actuel de la R&D, la maturité des procédés par sol-gel ou par cogélification n'est pas suffisante pour pouvoir se prononcer sur leur possible industrialisation. Leurs avantages majeurs de mise en forme du solide pour des applications avec actinides mineurs ne compensent pas, à ce jour, la complexité des différentes étapes du procédé, singulièrement exacerbées par des effets radiolytiques et thermiques (stabilité des préparations, dégradation des additifs, évolution des structures), sans mentionner une gestion problématique des effluents générés.

Les pistes d'amélioration pour les procédés de traitement et de refabrication du combustible conçus et développés pour les prochaines générations de système nucléaire, avec notamment le recours à de nouveaux procédés de coconversion des actinides, ont été définies au préalable dans le cadre du forum *Generation IV* et, plus récemment, avec l'initiative GNEP. Leur mise en œuvre concrète nécessite des démonstrations intermédiaires à échelle du laboratoire et à échelle pilote.

Dans cet objectif, le procédé de coconversion oxalique des actinides fait partie intégrante actuellement de discussions préliminaires autour de futurs projets de pilote. En cas de décision de construire un atelier de fabrication de combustible MOX pour le futur réacteur prototype français à neutrons rapides (dont la mise en service est ciblée en 2020), la matière de base de ce combustible pourrait être assurément constituée par une solution solide oxyde $(U,Pu)O_2$ produite par coconversion oxalique, sur la base de la R&D menée au CEA dans l'installation ATALANTE depuis près de dix ans.

Références

[1] C. Mesmin, A. Hanssens, P. Blanc, C. Madic, M.F. Debreuille, Brevet n° FR/ 00 12727 (2000).

[2] S. Grandjean, B. Chapelet-Arab, S. Lemonnier, A-C Robisson, N. Vigier, *« Innovative Synthesis Methods of Mixed Actinides Compounds: Control of the Composition Homogeneity at a Molecular or Nanometric Scale »*, MRS. Symp. Proc. Vol. 893., 0893-JJ08-03.1, Materials Research Society (2006).

[3] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *« Synthesis and Characterization of Mixed An(IV)An(III) Oxalates (An(IV)=Th, Np, U or Pu and An(III)=Pu or Am) »*, Journal of Nuclear Materials, 373, 259–268 (2008).

[4] S. Grandjean, A. Bérès, J. Rousselle, C. Maillard, « Procédé de coprécipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides », Brevet n° WO 2005/119699.

[5] P. Martin, S. Grandjean, C. Valot, G. Carlot, M.Ripert, P. Blanc, C. Hennig, *« XAS study of $(U_{1-y}Pu_y)O_2$ solid solutions »*, Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 410-414, (2007).

{6} S. Pillon S, J. Somers, S. Grandjean, J. Lacquement, *« Aspects of fabrication of curium-based fuels and targets »*, Journal of Nuclear Materials, 320 (1-2): 36-43 (2003).

[7] L. Donnet, F. Jorion, C. Leorier, N. Drin, *« The FUTURIX-FTA Experiment in PHENIX. Status of the oxide fuels and pins fabrication »*, GLOBAL 2007 Advanced Fuel Cycles and Systems, Boise (US – Idaho), Sept. 9-14 2007.

[8] A.-C. Robisson, E. Machon, J. Dauby, C. Dumont-Shintu, S. Grandjean, *« Actinides co-conversion by internal gelation »*, MRS Fall Meeting 2006, Boston, Dec. 2006.

[9] S. Lemonnier, S. Grandjean, A.-C. Robisson, J.-P. Jolivet, *« Sol-gel Chemistry applied to the synthesis of Am-bearing cubic stabilized zirconia: reactivity and structure from solution to solid state »*, 9th IEM on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Nîmes, Sept. 25-29 2006.

[10] A. Fernandez, D. Haas, J.-P. Hiernaut, R. Konings, C. Nästren, H. Ottmar, J. Somers, D. Staicu, *« Overview of ITU work on inert matrix fuels »*, 9th IEM on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Nîmes, Sept. 25-29 2006.

Stéphane Grandjean,
Département radiochimie et procédés

La refabrication des combustibles

Enjeux et contraintes de la refabrication

La refabrication est une étape clé du cycle du combustible du futur, puisqu'elle permet la fermeture du cycle indispensable au multirecyclage des actinides mineurs (américium, curium, neptunium) en réacteur. Comme indiqué sur le synoptique de recyclage ci-dessous, la refabrication qui comprend les opérations principales d'élaboration et de mise en forme du composé fissile et de fermeture des éléments combustibles, se situe en aval de l'opération de coconversion des actinides en une poudre d'oxyde mixte apte au pressage et au **frittage***.

Traitement		
Accès au composé fissile	Séparation des actinides	Coconversion des actinides
Refabrication		
Élaboration du composé fissile	Mise en forme Compression Frittage	Fermeture (assemblage)

Deux natures de combustibles porteurs d'actinides mineurs sont à l'étude : le combustible oxyde, considéré aujourd'hui comme le combustible de référence pour le démarrage du parc de réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (**RNR-Na***), et, pour le plus long terme, le combustible carbure, plus innovant, également développé pour la filière de réacteurs rapides à caloporteur gaz (**RNR-G***).

Concernant la neutronique, un réacteur rapide est constitué d'un cœur nourricier composé d'éléments combustibles fissiles, pouvant accueillir en périphérie des combustibles dédiés ou des couvertures. Les premiers scénarios de gestion des actinides mineurs dans un parc de réacteurs de génération IV aboutit selon le mode de recyclage considéré (homogène/hétérogène), aux ordres de grandeur suivants des teneurs en actinides mineurs, les teneurs enveloppes étant les teneurs maximales susceptibles d'être rencontrées lors du transitoire du parc de réacteurs *GEN III* → *GEN IV* :

Si les ratios massiques Np/Am dans les combustibles et couvertures sont proches de l'unité, le ratio Cm/Am est d'un ordre de grandeur plus faible (~1/10). Ainsi, dans le cas du recyclage homogène, les teneurs en curium pourraient être comprises entre 0,1 et 0,2 % contre 1 à 2 % d'américium, alors qu'elles devraient être dix fois supérieures environ pour les couvertures (tableau 17).

Spécificités des combustibles incorporant des actinides mineurs

La présence d'actinides mineurs, en particulier l'américium et le curium, en raison de l'émission intense en rayonnements α et n (fissions spontanées et réaction (α, n) sur l'oxygène), va modifier considérablement le terme source des ateliers de fabrication, comparé, par exemple, à celui du combustible **MOX*** de l'usine AREVA **MELOX***. À titre d'exemple, on a regroupé dans le tableau 18 pour comparaison les ordres de grandeur des résultantes moyennes de ces rayonnements que sont les débits de fluence neutronique et les puissances thermiques développées, ainsi que les activités *alpha* pour les combustibles envisagés.

Ainsi, outre le besoin de se protéger du rayonnement γ de 59 KeV issu de la décroissance de l'américium 241, l'émission neutronique des couvertures chargées en actinides mineurs, supérieure de quatre décades environ à celle du combustible MOX RNR du cœur nourricier des réacteurs à neutrons rapides, devrait imposer une fabrication des combustibles porteurs d'actinides mineurs derrière une forte épaisseur de protection biologique (caissons blindés).

Tableau 17.

Composition des combustibles et des couvertures oxydes envisagés pour le RNR Na

	Combustible (recyclage en mode homogène)		Couverture (recyclage en mode hétérogène)	
	Référence (%)	Enveloppe (%)	Référence (%)	Enveloppe (%)
U	80	55	90	60 – 75
Pu	18	40	0	0 – 15
Actinides Mineurs (Am+Np+Cm)	2	5	10	40 – 10

Tableau 18.

Caractéristiques neutron, activité *alpha* et puissance thermique des combustibles incorporant des actinides mineurs						
	AmO_2	CmO_2	MOX Melox en début de vie	MOX RNR en début de vie	Combustible homogène	Couvertures chargées en actinides mineurs (CCAM)
Fluence neutronique (n/s.g)	4,3 10^6	8,9 10^8	360	810	9 à 18 10^5	9 à 18 10^6
Puissance thermique (W/g)	0,11	2,8	2 10^{-3}	4 10^{-3}	7 à 10 10^{-3}	0,04 à 0,08
Activité* *alpha* (Bq/g)	7 10^{10}	310^{12}	3,3 10^9	7,3 10^9	1,1 à 1,5 10^{10}	4 à 7 10^{10}

Tableau 19.

Ordre de grandeur pour les deux modes de recyclage des températures des poudres et des pastilles de composés d'oxyde incorporant des actinides mineurs		
Type de combustible	**Boîte de poudre (Ø 100 mm et h : 100 mm)**	**Pastille (Ø 10mm)**
Combustible homogène	100 à 200 °C	50-60 °C
CCAM	400 à 800 °C	110-130 °C

Les autres effets de l'émission neutronique couplée au rayonnement *alpha* intense (génération d'hélium) sont les possibles dégâts causés sur la structure des composés d'actinides (amorphisation des structures cristallines) et la tenue mécanique de la pastille entre sa fabrication et l'entrée en réacteur de l'élément combustible. L'importance de ces dégâts est à évaluer afin de s'assurer qu'ils restent suffisamment faibles pour garantir un fonctionnement sûr en réacteur.

Enfin, la dernière résultante de l'incorporation des actinides mineurs est la puissance thermique dégagée par la céramique oxyde. On a reporté, à titre d'exemple, dans le tableau 19 l'ordre de grandeur des températures susceptibles d'être rencontrées au centre des boîtes d'entreposage des poudres riches en actinides mineurs en sortie de coconversion et au cœur des pastilles frittées prêtes à être engainées.

L'importance de ces dégagements thermiques, qui demanderont à être affinés en fonction de l'évolution des compositions élémentaires et isotopiques des combustibles et des couvertures devraient conduire probablement à la mise en place de dispositions suivantes en vue de garantir la sûreté du procédé et l'intégrité des oxydes produits, en particulier :

- des systèmes adaptés au refroidissement des enceintes de confinement, des outils et des différents points d'entreposage ;
- un inertage des caissons pour s'affranchir des éventuels problèmes d'oxydation des composés d'actinides aux différents stades de la fabrication.

En résumé, une R&D conséquente reste à mener, en particulier dans le cas des couvertures chargées en actinides mineurs pour concevoir un combustible maîtrisant ces deux phénomènes que sont les dégâts d'irradiation et la thermique.

Particularité du combustible carbure

La pyrophoricité d'un composé chimique est caractérisée par son affinité pour l'oxygène. Selon le degré d'exothermicité de la réaction, l'oxydation peut conduire jusqu'à une inflammation spontanée du solide.

Ce caractère pyrophorique est plus ou moins marqué selon l'état physique du composé (poudre principalement et composé massif dans une moindre mesure), de la température, et de la teneur en oxygène et/ou de l'humidité. C'est le cas des composés de carbures d'actinides. Comme représenté sur la figure 154, la température d'inflammation sous air du carbure d'uranium est proche de 200 °C. Dans le cas où la teneur en oxygène est inférieure à 3 %, l'oxydation est observée, mais non suivie d'une inflammation. La manipulation, donc la fabrication des combustibles carbure, devrait nécessiter des inertages primaires des installations de mise en forme des combustibles. En revanche, à l'état massif (pastilles, par exemple),

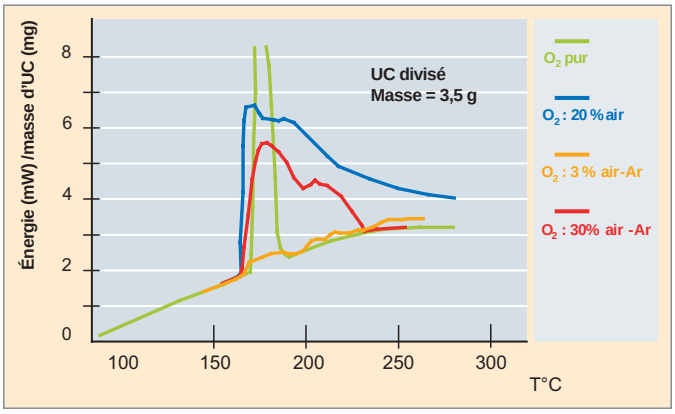


Fig. 154. Influence de la teneur en oxygène sur l'énergie de la réaction d'oxydation du carbure d'uranium à l'état divisé.

et à température ambiante, le caractère pyrophorique de ces composés d'actinides est beaucoup moins marqué, les chocs mécaniques restant toutefois à éviter (risque d'étincelles).

Avancées des études de R&D

La voie oxyde

L'ensemble des études conduites actuellement au CEA vise à démontrer la maîtrise à l'échelle du laboratoire du procédé de fabrication des combustibles porteurs d'actinides mineurs par métallurgie des poudres. Le procédé de fabrication est basé sur le procédé MELOX dont le principe est reporté sur la figure 155.

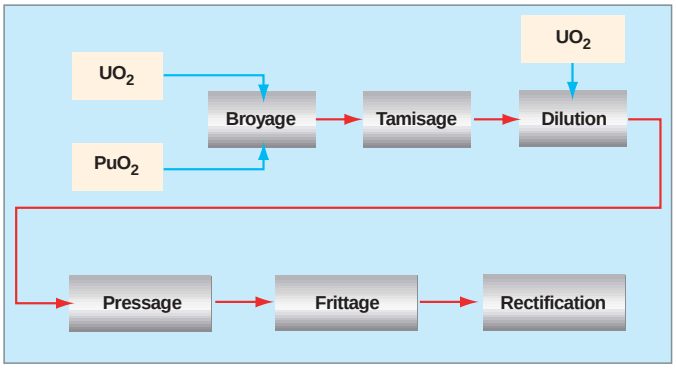


Fig. 155. Principe du procédé MELOX pour la fabrication de combustible MOX.

L'étape de broyage a pour objet le mélange et l'homogénéisation des poudres d'UO_2 et de PuO_2 et l'uniformisation de la morphologie des poudres. Une calibration de la granulométrie du mélange est ensuite réalisée par tamisage, suivie d'une dilution par de la poudre d'UO_2 pour ajuster la teneur en Pu du combustible à la composition visée. La poudre est alors pressée sous forme de pastille dite « crue » qui préfigure la forme finale. Les pastilles sont ensuite frittées dans un four à haute température. Cette étape qui permet d'améliorer la résistance mécanique de la pastille et de s'approcher de la géométrie visée, favorise le passage d'un système de particules individuelles à un état compact et monolithique. La dernière étape (rectification) permet d'ajuster les dimensions de la pastille aux tolérances imposées.

Les études de R&D visent à simplifier et optimiser ce procédé en supprimant le traitement mécanique préalable de broyage. Cela devient possible grâce à la qualité et à la morphologie des poudres d'oxyde mixte d'actinides élaboré par coconversion, directement aptes au pressage et au frittage. Le principe de procédé visé est indiqué sur la figure 156. Deux options de fabrication sont actuellement à l'étude pour la fabrication de combustibles MOX incorporant ou non des actinides mineurs :

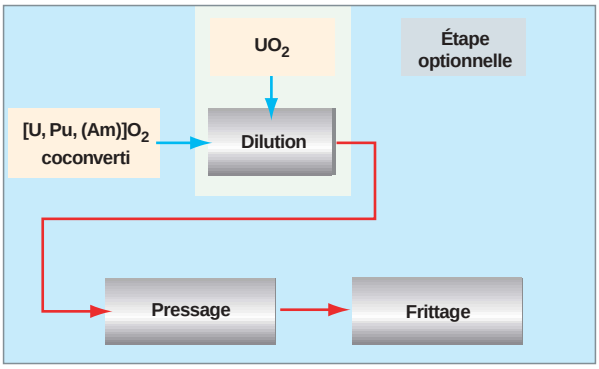


Fig. 156. La simplification du procédé de fabrication.

- fabrication après dilution de la poudre à forte teneur en actinide dans une poudre d'UO_2 ;
- fabrication directement à partir de la poudre coconvertie à la teneur finale en actinides recherchée.

L'étape de densification des combustibles est également reconsidérée afin d'obtenir des pastilles en fin de cycle de frittage conformes aux spécifications : dimensions, aspect, densité, porosité, stoechiométrie, homogénéité de la microstructure, teneur en impuretés… l'objectif majeur étant la suppression de l'étape de rectification par essence très contaminante.

En résumé, les enjeux de la fabrication des combustibles porteurs d'actinides mineurs résident principalement dans la maîtrise :
- des caractéristiques morphologiques des poudres coconverties ;
- des microstructures des produits élaborés ;
- des caractéristiques dimensionnelles des pastilles permettant de s'affranchir d'une étape de rectification.

Des pastilles de combustibles porteurs d'actinides mineurs ont déjà été fabriquées dans ATALANTE pour les expériences internationales d'irradiation dans PHÉNIX. On peut citer, par exemple, le programme FUTURIX (fig. 157), avec la fabrication

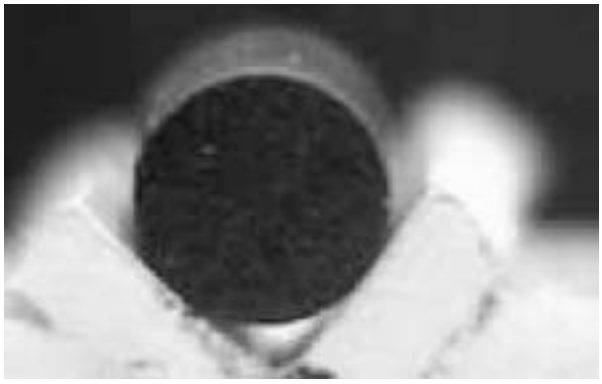


Fig. 157. Vue d'une pastille FUTURIX.

de plusieurs pastilles CERCER de type (Pu, Am)O_2 (teneurs en américium variant de 30 à 80 %) dilué dans une matrice MgO, et les pastilles du programme EUROTRANS élaborées à partir d'une poudre coconvertie (Pu, Am)O_2 directement à la composition finale.

Enfin, pour le programme COPIX d'étude du comportement en réacteur rapide (PHÉNIX) d'oxyde mixte $UPuO_2$ coconverti, deux microstructures différentes ont été fabriquées. La première, où la poudre est directement convertie à la teneur finale en Pu puis pastillée et frittée. La seconde, où la poudre convertie à une teneur en Pu de 45 % est diluée dans de l'UO_2 avant pastillage et frittage. L'objectif visé de cette R&D est la simplification du procédé standard de métallurgie des poudres.

Comme représenté sur la figure 158, la comparaison des micrographies de pastilles $UPuO_2$ fabriquées à partir de poudres $UPuO_2$ coconverti et celles fabriquées par mélange de poudre utilisant les procédés classiques COCA et MIMAS met en évidence la qualité de la structure oxyde formée et l'homogénéité de l'uranium et du plutonium à l'échelle du grain.

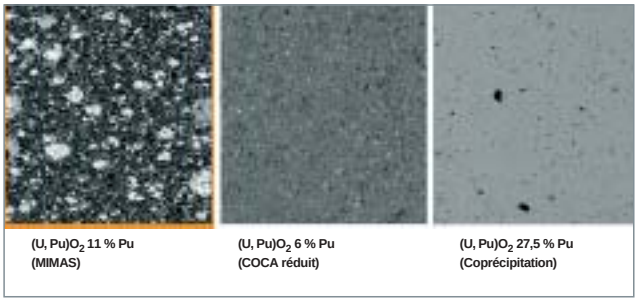


Fig. 158. Micrographies LEFCA comparées de pastilles fabriquées par les procédés classiques COCA et MIMAS et celles fabriquées à partir de poudres coconverties.

Enfin, plus récemment, dans le cadre du programme de recyclage intégral des actinides, comme représenté sur la figure 159, des pastilles de $(U_{0,8}Pu_{0,187}Np_{0,006}Am_{0,006}Cm_{0,001})O_2$ ont été fabriquées à la composition visée à partir d'un mélange de poudres UO_2, PuO_2, NpO_2, AmO_2, CmO_2, afin d'appréhender les difficultés induites par la présence de ces multicomposants à ces teneurs.

Fig. 159. Pastilles d'oxyde mixte $UPuO_2$ incorporant de l'américium, du neptunium et du curium.

La voie carbure

Concernant les combustibles carbure des avancées significatives ont été obtenues, notamment dans l'étape intermédiaire de carbothermie de l'oxyde. Le spectre de diffraction des rayons X reporté sur la figure 160 de la phase cristalline formée après réduction par le carbone élémentaire indique la transformation totale de l'$UPuO_2$ en un composé carbure.

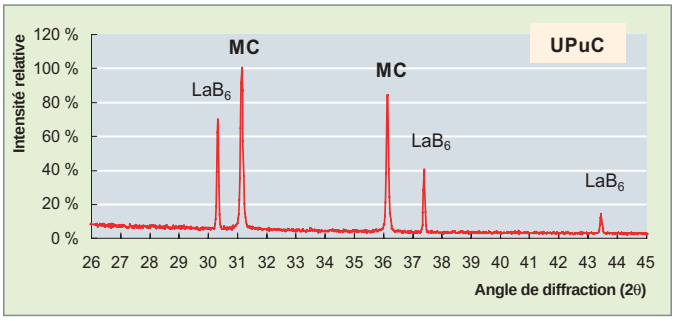


Fig. 160. Spectre de diffraction des rayons X d'un composé de carbure d'uranium et plutonium(MC) élaboré par carbothermie à partir d'un oxyde.

Fig. 161. Vue des échantillons UPuC de l'irradiation expérimentale FUTURIX CONCEPT.

Ce procédé a été mis en œuvre dernièrement pour la fabrication des échantillons UPuC de l'expérience d'irradiation dans PHÉNIX FUTURIX CONCEPT (fig. 161) destinée à valider le comportement thermo-mécanique et le volume de gaz de fission relâchés en début de vie du combustible en réacteur rapide.

Autres voies innovantes de fabrication

L'une des difficultés pressenties relatives au recyclage des actinides est le risque potentiel de dissémination des poudres, source de contamination et d'irradiation des installations de fabrication pouvant entraîner à terme des contraintes rédhibitoires de maintenance des appareils.

Pour prévenir ce risque, des procédés humides basés sur l'extrusion et l'injection de mélanges d'actinides sous forme de pâte sont à l'étude. Il est à noter que ces procédés présentent aussi l'avantage de réduire considérablement le risque de pyrophoricité des composés carbures.

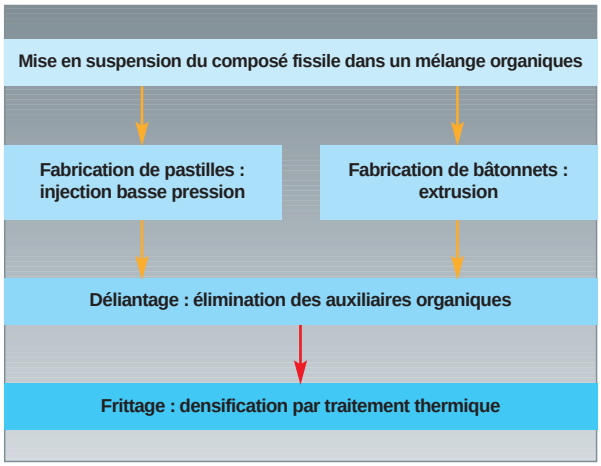


Fig. 162. Étapes du procédé voie pâte.

Le principe du cycle de fabrication par ces procédés est présenté sur la figure 162 :

L'extrusion consiste à forcer le mélange plastique à travers une filière et à produire en continu des barreaux de section constante. Une vue d'un barreau de carbure de tungstène de faible diamètre élaboré par cette technique est donnée sur la figure 163. Ces barreaux sont ensuite coupés en sortie d'extrudeuse en tronçons de faible longueur (taille d'une pastille environ). À la différence, l'injection consiste à forcer le mélange plastique directement dans la cavité d'un moule déjà à la préforme de l'objet recherché.

Le caractère plastique de la pâte est assuré par la présence d'auxiliaires organiques dans le mélange favorisant le comportement rhéofluidifiant de la pâte nécessaire à l'écoulement et à la mise en forme des objets.

D'autres voies innovantes d'élaboration susceptibles d'offrir des perspectives intéressantes, comme les procédés sol-gel et VIPAC sont également en cours d'évaluation. En effet, certaines d'entre elles permettraient, en synthétisant des granules et non des poudres, de limiter grandement les problèmes de dissémination d'aérosols inhérents au procédé métallurgie des poudres.

Fig. 163. Vue d'un barreau de carbure de tungstène élaboré par extrusion.

Perspectives

Dans le scénario très hypothétique d'un parc d'une puissance installée de 60 GWe, constitué exclusivement de réacteurs de quatrième génération, et recyclant les actinides mineurs en mode hétérogène, les quantités de combustible $UPuO_2$ utiles au renouvellement des cœurs nourriciers seraient de l'ordre de 600 t/an et quelques dizaines de tonnes par an pour les couvertures incorporant les actinides mineurs.

Dans l'état actuel des connaissances, la métallurgie des poudres, basée sur le principe du procédé MELOX, à partir d'oxydes mixtes d'actinides coconvertis est retenue comme procédé de référence. Maintenant, le défi à relever est l'extrapolation du procédé validé à l'échelle de quelques pastilles $(U_{0,8}\ Pu_{0,187}\ Np_{0,006}\ Am_{0,006}\ Cm_{0,001})O_2$ à une production industrielle de plusieurs dizaines de tonnes par an de combustibles incorporant des actinides mineurs. Cette industrialisation nécessite, au préalable, de pouvoir poursuivre ces développements de fabrication au moyen de technologies téléopérées sur des quantités significatives d'actinides. C'est l'objet du projet de micropilote actinides mineurs dont les objectifs sont doubles : la qualification du procédé simplifié de fabrication conduisant à la production et à la maîtrise de pastilles conformes aux spécifications recherchées et la fabrication de combustibles expérimentaux pour les démonstrations de transmutation en réacteur rapide.

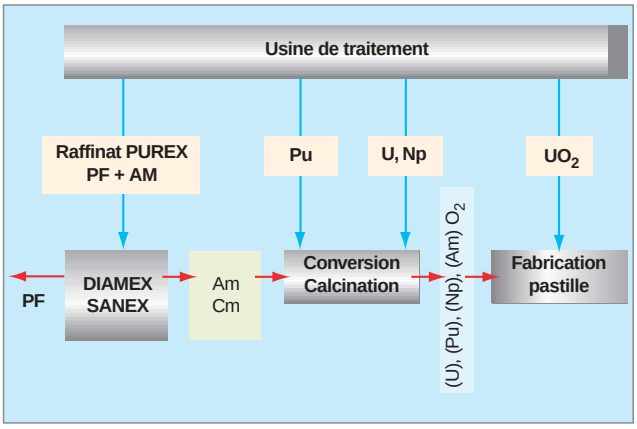


Fig. 164. Possibilités d'élaboration des composés d'actinides mineurs à partir des matières disponibles sur le site de La Hague.

La configuration proposée pour ce micropilote permettrait, selon les besoins, de pouvoir procéder à une mise en service progressive avec la fourniture, par exemple, d'$UPuO_2$ ou d'$UPuNpO_2$ (combustible pour cœur nourricier) puis d'$UNpAmO_2$ pour les études de transmutation en mode hétérogène, sans autre besoin que la ligne de fabrication (fig. 164). En revanche, les combustibles au curium ou les irradiations expérimentales de recyclage en mode homogène nécessiteront, en plus de la ligne de fabrication, d'une étape hydromé-

tallurgique de séparation des actinides mineurs, soit du raffinat PUREX, soit directement de la solution de dissolution. La conception et le dimensionnement de cet atelier sont en cours de réflexion.

Vincent Royet,
Département de technologie du cycle du combustible,
Éric Abonneau,
Département d'étude des réacteurs,
Michel Masson,
Département radiochimie et procédés

Les procédés pyrométallurgiques

Dès l'origine des études sur le traitement du combustible nucléaire usé, des techniques séparatives en milieu sels fondus haute température (tableau 20) ont été développées. L'objectif premier était la réduction du coût du traitement, soit pour la récupération du plutonium à des fins militaires, soit pour celle de l'uranium et du plutonium à des fins civiles. Cette réduction des coûts était escomptée en se fondant sur la compacité du procédé, et sur la réduction du nombre d'étapes de conversion lors de la récupération des actinides.

Tableau 20.

Sels fondus haute température d'intérêt pour les procédés pyrochimiques

Sel	Température de travail
Hydroxyde	150 °C à 250 °C
Nitrate - nitrite	300 °C à 500 °C
Chlorure	400 °C à 800 °C
Fluorure	700 °C à 1 300 °C
Tungstate	700 °C à 900 °C
Molybdate	1 000 °C à 1 200 °C

Les premières études ont permis le développement de nouvelles techniques de conversion et de séparation des actinides, telles que la calciothermie, la précipitation fractionnée dans les chlorures fondus, l'extraction liquide/liquide entre un sel fondu et un métal liquide, ou encore la séparation électrolytique dans les halogénures fondus (chlorures ou fluorures) [fig. 165]. Ces opérations unitaires, menées à haute température et utilisant des solvants non aqueux, forment le cœur de ce que l'on appelle les procédés **pyrométallurgiques*** ou **pyrochimiques***.

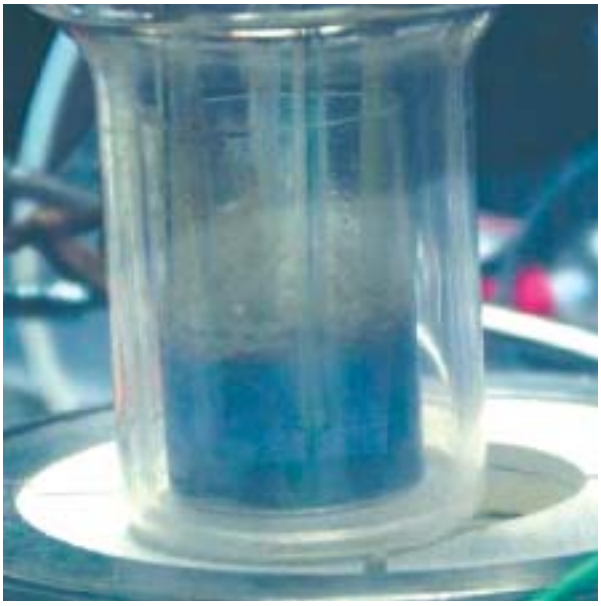


Fig. 165. Solution de plutonium trivalent en milieu de chlorures fondus (eutectique LiCl-KCl) à 500 °C.

Applications et limitations actuelles de la pyrochimie

L'application de ce type de procédé au traitement des combustibles nucléaires civils a été initialement envisagée dans le cadre du développement de la filière des réacteurs à neutrons rapides. En effet, ces réacteurs acceptent une décontamination de la matière fissile en produits de fission moins poussée que celle exigée par les réacteurs à neutrons thermiques, et cet objectif peut être atteint en un minimum d'étapes par des techniques séparatives dans les sels fondus.

Deux procédés ont dépassé le stade du laboratoire, l'un aux États-Unis, l'autre en Russie ; ils sont aujourd'hui appliqués au traitement de combustibles usés provenant de réacteurs à neutrons rapides. Basés sur une séparation électrolytique (électrolyse ou électroraffinage suivant les cas) en milieu de chlorures fondus (~500 °C), ils permettent la récupération, soit d'uranium de haute pureté à partir de combustible métallique (quelque 3,5 tonnes de combustible du réacteur EBR-II ont été traitées ainsi à Idaho Falls depuis 1996), soit celle de $(U,Pu)O_2$, à partir de combustible oxyde vibrocompacté (plusieurs dizaines de kilogrammes de combustible des réacteurs BOR60 et BN350 ont été traitées à Dimitrovgrad) [1].

Toutefois, ces deux exemples de démonstration à l'échelle pilote montrent les limites de ce type de procédé : *(i)* l'impossibilité de récupérer séparément chaque actinide, *(ii)* la faiblesse des **facteurs de décontamination*** vis à vis des produits de fission comparés à ceux des procédés hydrométallurgiques.

Potentialités pour le nucléaire du futur

En proposant comme axe de recherche la séparation et la transmutation des radio-nucléides à vie longue, l'axe 1 de la loi Bataille de décembre 1991 sur la gestion des déchets nucléaires a donné un regain d'intérêt pour les procédés pyrochimiques, principalement dans les scénarios mettant en jeu un recyclage des actinides [2].

D'une part, afin de limiter la production d'actinides à partir de l'uranium 238, on a envisagé de transmuter les actinides sur support matrice inerte, qu'il s'agisse de cibles (recyclage hétérogène) ou de combustibles dédiés (scénarios à deux strates). D'autre part, certains scénarios ont considéré le multirecyclage des actinides pour l'obtention de taux de transmutation élevés.

Au regard de ces nouvelles problématiques, les procédés pyrochimiques présentent des propriétés intrinsèques intéressantes : *(i)* possibilité d'une gestion conjointe des actinides (séparation dite « groupée »), *(ii)* aptitude à la mise en solution d'objets très irradiés et/ou peu refroidis, de matrices réfractaires, *(iii)* radio-insensibilité des solvants mis en œuvre (milieux ionisés à haute température, alliages liquides). Enfin, l'intérêt du recours à ce type de procédés est *a fortiori* évident dans les options les plus prospectives, telle que la transmutation en réacteurs à sel fondu.

Un programme de recherche en pyrochimie a donc été lancé par la Direction de l'Énergie Nucléaire du Commissariat à l'énergie atomique, à la fin des années 90, afin d'apporter des éléments de réponse sur la faisabilité scientifique de la récupération de l'ensemble des actinides présents, et ce, pour plusieurs scénarios : recyclages hétérogène ou homogène, avec une extraction groupée des actinides, ou bien une extraction groupée suivie d'une séparation uranium/éléments transuraniens ou (U-Pu)/(Actinides Mineurs). Bien que proposé puis lancé pour répondre aux attentes de la loi Bataille, le programme permet aujourd'hui d'apporter des éléments d'évaluation pour les stratégies à plus long terme envisagées avec les cycles des systèmes de quatrième génération, pour lesquelles il est proposé le recyclage intégral des actinides.

Procédés pyrochimiques à l'étude

L'aspect séparation actinides/produits de fission a été abordé dans un contexte de large ouverture internationale, via des collaborations avec la Russie, les États-Unis, le Japon et des contrats européens dans le cadre du 5e PCRD (PYROREP) et du 6e PCRD (EUROPART). Trois techniques séparatives ont été présélectionnées pour les études. L'une d'elle, la précipitation fractionnée à partir de chlorures fondus, ne permet pas une séparation An/PF quantitative et a été depuis abandonnée ; les deux autres, *i.e.* l'extraction liquide/liquide entre un sel fondu et un métal liquide et la séparation électrolytique font actuellement l'objet de nombreuses études à l'échelle laboratoire.

Séparation par extraction liquide/liquide

Le CEA évalue une voie innovante [2, 3], adaptable grâce à une étape amont appropriée, aux combustibles (ou cibles d'actinides mineurs) de type carbure, oxyde ou nitrure.

Cette voie fait appel à un milieu réactionnel *fluorures fondus* qui présente deux avantages par rapport aux chlorures fondus : *(i)* les déchets fluorures sont directement immobilisables dans une matrice vitro-céramique du type de celles produites industriellement par vitrification dans les usines de La Hague, *(ii)* les facteurs de séparation entre actinides et produits de fission (notamment les lanthanides) sont plus importants.

La technique fait appel à une séparation par extraction liquide/liquide à haute température entre un sel fondu et un métal liquide.

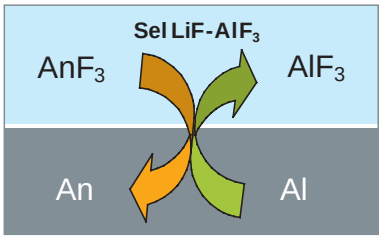


Fig. 166. Schéma de principe de l'extraction réductrice par l'aluminium liquide.

L'extraction par l'aluminium liquide (fig. 166) est la technique qui présente, à ce jour, les plus fortes potentialités pour l'obtention d'une séparation groupée des actinides avec un facteur de décontamination élevé vis-à-vis des lanthanides.

Après dissolution du combustible céramique dans un bain salin LiF-AlF_3 (15 % mol.) à 830 °C, le contact du sel avec de l'aluminium liquide permet de réduire sélectivement les actinides à l'état métallique et de les solubiliser dans l'aluminium, alors que les produits de fission restent majoritairement dans le bain salin (fig. 167) :

$$PuF_{3\,(LiF\text{-}AlF_3)} + Al_{(Al)} \Leftrightarrow Pu_{(Al)} + AlF_{3\,(LiF\text{-}AlF_3)}$$

La faisabilité scientifique de la coextraction Pu-Am et de leur séparation des lanthanides (avec des facteurs de séparation supérieurs à 1 000) a été démontrée au laboratoire en 2003-04 (fig. 167 et 168). De plus, des taux de récupération en actinides supérieurs à 99 % devraient être atteignables en un nombre restreint d'étages d'extraction (deux étages suffiraient). Une estimation récente du coefficient de distribution du curium indique qu'il est du même ordre de grandeur que ceux des autres actinides, laissant ainsi présager la possibilité de sa coextraction avec les autres actinides.

Des études de R&D sont encore nécessaires pour arriver à un procédé abouti (notamment les conditions d'élimination des autres produits de fission tels que les platinoïdes, le zirconium,

Couleur bleue caractéristique du plutonium trivalent | **Couleur brune caractéristique des lanthanides**

Fig. 167. Photographie du sel avant (à gauche) et après (à droite) extraction des actinides.

le molybdène et le césium, la désextraction des actinides de l'aluminium liquide…).

Pour la démonstration technique du procédé, un contacteur sel fondu/métal liquide est en cours de développement technologique, et des études de caractérisation physicochimique des propriétés des systèmes binaires sel/métal sont menées simultanément afin de pouvoir prédire le comportement hydrodynamique de ces phases dans les chambres de mélange et de décantation de ces appareils et lors des transferts.

En parallèle des expérimentations, des études système sont conduites afin, d'une part, d'étudier l'intégration des diverses étapes dans un procédé global, d'optimiser les schémas de traitement proposés en fonction des résultats de R&D, et, d'autre part, de disposer d'un outil permettant d'évaluer comparativement les différentes voies de recyclage proposées au regard des objectifs et contraintes. Par exemple, à partir d'un schéma initial qui produisait cinq flux de déchets, un schéma « amélioré » est aujourd'hui proposé : il minimise les apports de réactifs et met en œuvre des recyclages internes réduisant potentiellement le nombre de ces flux à trois, voire deux. Dans cette nouvelle configuration, le procédé d'extraction liquide/liquide sel/métal produirait un flux de déchet procédé sensiblement du même ordre de grandeur que celui d'un procédé aqueux remplissant les mêmes fonctions. Ces aménagements de la chimie du procédé sont en cours de validation.

Les déchets ultimes produits par ce schéma sont un sel fluoré contaminé en produits de fission, notamment métalliques (platinoïdes + Mo). Les études sur le confinement de ce type de déchet ont permis de montrer la faisabilité d'incorporer 15 % en masse du déchet salin fluoré dans une matrice vitrocristalline contenant du calcium. Les études ont également révélé l'intérêt d'alliages métalliques tels que le bronze ($Cu_{89}Sn_{11}$) et l'alliage $Cu_{30}Ni_{70}$ pour le conditionnement des produits de fission métalliques.

Fig. 168. Contacteur liquide/liquide haute température utilisé en boîte à gants dans l'installation ATALANTE.

Séparation électrolytique

Il n'existe pas d'exemple, dans l'industrie pyrochimique non nucléaire, de contacteurs sel/métal fonctionnant en continu à haute température. Aussi l'incertitude du succès dans le développement d'un tel appareil, à laquelle s'ajoutent les contraintes liées à la mise en œuvre des fluorures fondus (haute température, corrosivité), oblige-t-elle à étudier une (ou des) voie(s) de repli ; la séparation électrolytique est la plus prometteuse.

Elle est particulièrement adaptée au traitement des combustibles métalliques et fut proposée, dans les années 80, par les États-Unis, dans le cadre du projet IFR *(Integral Fast Reactor)*[1]. *Argonne National Laboratory* (ANL) imagina un retraitement du combustible U-Pu-Zr par électroraffinage

1. Dans ce concept, l'ensemble des actinides (U, Pu et actinides mineurs) devaient être recyclés (sous forme d'un flux uranium et d'un flux uranium+transuraniens) pour alimenter un combustible métallique (alliage à base de zirconium) pour réacteur à neutrons rapides, avec un retraitement et une fabrication du combustible sur le site même du réacteur. L'arrêt du programme américain IFR, en 1994, stoppa les études sur le retraitement, mais celles-ci sont actuellement reprises dans le cadre de certains concepts de réacteurs de quatrième génération (notamment le réacteur rapide à sodium alimenté par un combustible métallique), par les États-Unis, le Japon, la Corée du Sud et l'Inde.

(séparation électrolytique) dans le milieu LiCl-KCl fondu à 500 °C, avec une récupération simultanée du flux uranium sur une cathode solide inerte et du flux uranium + transuraniens sur une cathode de cadmium liquide (fig. 169).

Les Américains ont démontré la faisabilité scientifique de la récupération du plutonium sur cadmium liquide et étudient, aujourd'hui, celle de l'américium [1].

Le CEA évalue également les potentialités de cette technique séparative. La faisabilité scientifique de la récupération de plutonium et d'américium par électrolyse sur cathode de cadmium liquide a également été démontrée, notamment par des expériences menées (à l'échelle de quelques grammes) dans les laboratoires d'ATALANTE (fig. 170) [2]. Toutefois, le rendement limité de l'expérience attribué aux conditions de l'électrolyse (faible densité de courant cathodique) et à un électrolyseur non optimisé ne permet pas de conclure quant aux potentialités de cette technique pour une récupération quantitative de l'ensemble des actinides avec une décontamination en produits de fission suffisante. De plus, des calculs prédictifs indiquent que l'étape d'électrolyse seule ne permettrait pas de récupérer plus de 99 % des actinides avec un taux de décontamination en produits de fission suffisamment élevé. Ainsi, le couplage de cette technique avec une étape d'extraction complémentaire semblerait nécessaire pour un multirecyclage des actinides. Par ailleurs, ces essais ont montré que le cadmium n'etait pas, du strict point de vue de la sélectivité, le meilleur métal cathodique pour effectuer la séparation actinides/lanthanides par électrolyse, d'autres métaux comme l'aluminium semblant mieux adaptés.

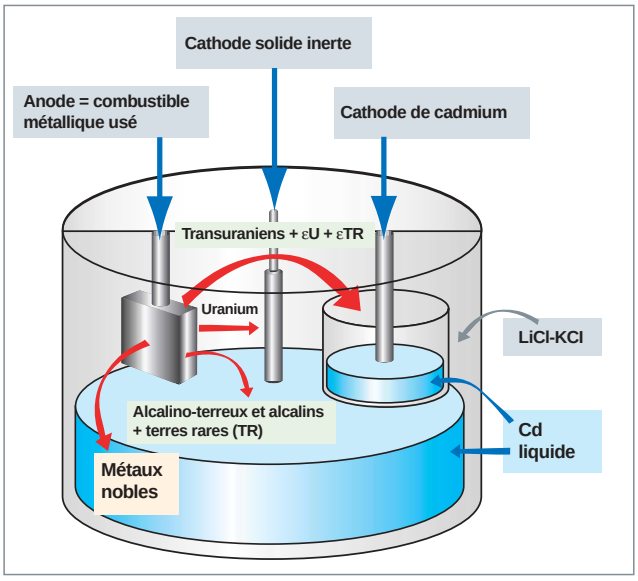


Fig. 169. Schéma de principe de la récupération d'actinides par électroraffinage à deux cathodes dans LiCl-KCl à 500 °C (procédé ANL).

Fig. 170 Cathode de cadmium chargée en américium (essai réalisé dans la chaîne C10 de l'installation ATALANTE).

Bien que lancé assez récemment au CEA, le programme d'études dédié à la pyrochimie a permis de nombreux acquis qui sont, dans une large mesure, encourageants. Toutefois, diverses questions sont encore ouvertes, tant au plan des concepts de séparation que de leur mise en œuvre. Des efforts importants de R&D sont à faire avant de pouvoir envisager plus efficacement le recyclage des actinides (provenant soit des systèmes dédiés à la transmutation, soit des combustibles des réacteurs du futur) par des procédés pyrochimiques.

Références

[1] « *Pyrochemical Processes* » in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd edition, edited by L.R. Morss, N.M. Edelstein & J. Fuger, Springer (2006), vol.4, pp. 2691-2725.

[2] « Les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue / Recherches et résultats – Loi du 30 décembre 1991 – Axe 1 : Séparation et transmutation des radionucléides à vie longue », Rapport final de décembre 2005 (rapport CEA).

[3] *Clefs CEA* – Été 2007, n° 55, « Systèmes nucléaires du futur Génération IV ».

Jérôme Lacquement,
Département radiochimie et procédés

Stratégies de gestion des radionucléides

Après son passage en réacteur, le combustible usé contient :

- 94 % d'uranium et 1 % de plutonium, des éléments au fort potentiel énergétique qui sont valorisables et, en partie, recyclés (à titre d'exemple, pour produire la même quantité d'énergie, ce millier de tonnes de combustible nucléaire représente l'équivalent d'environ 23 millions de tonnes de pétrole).

- 5 % d'autres éléments radioactifs, qui représentent aujourd'hui les déchets de la production d'énergie. Une part importante de ces éléments (4,6 %) a une **période*** de décroissance inférieure à trente ans, et il n'est pas considéré utile d'essayer de diminuer la quantité de ces éléments.

Reste donc 0,4 % de déchets à vie longue : 0,1 % « d'actinides mineurs » (ainsi qualifiés de par leur faible quantité), notamment neptunium, américium et curium et 0,3% de produits de fission. Leurs périodes de décroissance radioactive vont de plusieurs milliers d'années (américium, par exemple) à plusieurs millions d'années (neptunium, par exemple). Ils sont donc responsables d'une radioactivité et d'un dégagement de chaleur résiduels sur des durées très longues. Leur radioactivité entraîne l'émission de différents types de rayonnements (*alpha*, *bêta* et *gamma*) qui auraient des effets biologiques dangereux s'ils entraient en contact avec l'organisme humain. La **radiotoxicité***, contribution de chaque élément à ces effets sur l'organisme lors d'une hypothétique ingestion, traduit le caractère potentiellement dangereux des déchets radioactifs.

Aux termes des études menées depuis quinze ans dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets radioactifs, la solution nominale pour les déchets de haute activité et à vie longue est le stockage réversible en formation géologique profonde, précédée éventuellement d'une phase d'entreposage destinée à diminuer l'activité et le dégagement thermique des colis de déchets, dûment **conditionnés*** (pour plus de détails, se reporter à la monographie DEN sur le Conditionnement des déchets).

Une voie complémentaire pour la gestion de ces déchets consiste à **transmuter*** certains radionucléides pour réduire les quantités et la nocivité des déchets radioactifs ultimes. Cette transmutation implique, au préalable, la séparation desdits radionucléides. Les recherches sur la séparation-transmutation qui ont été entamées dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 se poursuivent dans le cadre de la loi du 28 juin 2006, avec pour objectif d'examiner des solutions industrialisables permettant de réduire les quantités de déchets de haute activité contenus dans les verres et d'aller plus loin dans le recyclage des matières contenues dans le combustible usé.

Ce sont surtout les radionucléides à vie longue dont on veut diminuer la quantité dans les déchets. Pour y parvenir, il faut d'abord extraire ces éléments du combustible usé : c'est l'étape de séparation. Une fois les radionucléides séparés, deux alternatives se présentent :

- Les éléments séparés pourraient être conditionnés sous une forme spécifiquement adaptée à leur physicochimie pour leur assurer un confinement durable (voir encadré ci-après).

- Les éléments séparés pourraient également être éliminés par transformation en éléments non radioactifs ou à vie plus courte : c'est l'étape de transmutation.

Le moyen le plus efficace pour assurer cette transmutation est de bombarder ces radionucléides à vie longue par des neutrons disponibles en très grande quantité dans les réacteurs nucléaires.

Les trois outils envisageables *a priori* pour réaliser la transmutation sont les réacteurs à neutrons thermiques (les réacteurs à eau sous pression actuels d'EDF), les réacteurs à neutrons rapides et des installations couplant un accélérateur de particules et un réacteur sous-critique à neutrons rapides (appelées « systèmes hybrides » ou « *Accelerator Driven System ADS* »). Des études ont été conduites sur la transmutation dans ces trois types de réacteurs.

Les travaux menés au CEA ont montré que la transmutation en réacteurs à neutrons thermiques est techniquement peu efficace.

En revanche, les caractéristiques des **réacteurs à neutrons rapides***, du type de PHÉNIX, permettent d'envisager la transmutation des actinides mineurs, en utilisant des combustibles contenant des quantités significatives d'actinides mineurs (2,5 % à 5 %).

Confiner les radionucléides séparés ?

Certains éléments radioactifs séparés peuvent s'avérer difficiles à transmuter, et il faut donc pouvoir proposer une alternative à leur transmutation. L'objectif est alors de disposer de conditionnements, aptes à garantir un confinement sur de très longues durées en stockage, pour ces éléments radioactifs issus de la séparation poussée. Les études du CEA ont porté sur le confinement de chacun des éléments dont la séparation est étudiée : Am, Cm, Np, I, Tc, Cs.

Le principe retenu pour le confinement de ces éléments est d'incorporer chacun d'entre eux pris isolément dans une matrice spécifique et non de les incorporer tous, simultanément, dans une matrice unique, comme cela est le cas actuellement pour la matrice vitreuse, qui permet de confiner l'ensemble des radionucléides contenus dans les solutions issues du traitement des combustibles usés. En incorporant les éléments de façon isolée, le choix de la matrice peut être optimisé pour cet élément, et les performances de confinement obtenues, maximisées. Par contre, les matrices ainsi obtenues sont différentes pour chaque élément et ne présentent donc pas la flexibilité chimique offerte par la matrice vitreuse.

Des études ont été consacrées à la recherche de nouveaux matériaux pouvant jouer ce rôle de matrice de conditionnement à très long terme pour chacun des éléments séparés. Les résultats sont contrastés selon les éléments radioactifs à confiner.

L'iode s'avère très difficile à confiner. La seule matrice retenue est l'apatite phospho-vanado-plombeuse, dont le comportement à long terme semble satisfaisant. Le passage à l'échelle industrielle du procédé de synthèse (frittage réactif sous charge) reste un point à évaluer pour l'atteinte de la faisabilité technique. Pour le césium, la hollandite a été retenue comme possible matrice de confinement en raison de son excellente durabilité chimique, sa bonne tenue sous irradiation et la simplicité de son procédé d'élaboration (frittage naturel sous air). Pour le technétium, seul le choix du type de matrice, métallique plutôt qu'oxyde, a été fait, pour l'instant, et les autres aspects (durabilité chimique, tenue à l'irradiation, procédé) n'ont pas été abordés.

Pour les actinides mineurs, quatre matrices performantes ont été mises au point, et le choix du meilleur conditionnement reste à faire. De nombreux résultats scientifiques positifs ont été obtenus sur ces quatre matrices : zirconolite, britholite, monazite/brabantite et phosphate disphosphate de thorium. La durabilité chimique de ces matrices est excellente, et les procédés d'élaboration (frittage naturel sous air) sont assez simples pour être transposés à l'échelle industrielle. De plus, les résultats des premières expérimentations indiquent aussi que les effets de l'auto-irradiation sur les propriétés de confinement devraient être négligeables.

Même si ces matrices de confinement « spéciales » semblent satisfaisantes au plan scientifique, leur mise en œuvre industrielle sera certainement complexe et coûteuse. Par ailleurs, les progrès réalisés dans la compréhension du comportement à long terme des verres donnent une bonne confiance dans la capacité de cette matrice à confiner l'ensemble des radionucléides issus du traitement des combustibles usés.

Finalement, l'intérêt de ces nouveaux procédés de conditionnement « séparés » n'est pas, aujourd'hui, réellement avéré. Si certains éléments séparés n'étaient pas transmutables, ils seraient, comme actuellement, conditionnés dans le verre.

Les ADS sont des réacteurs originaux mais complexes qui ont des potentialités en tant que réacteurs dédiés à la transmutation. Ces potentialités doivent encore être démontrées expérimentalement. Les études se poursuivent en ce sens, en collaboration étroite avec le CNRS et les partenaires européens. Leur performance en terme de production d'électricité étant limitée, ils se positionnent en complément éventuel des réacteurs producteurs d'électricité.

L'évaluation d'une solution de gestion des déchets ne peut se faire qu'avec une vue globale intégrant l'ensemble des installations du cycle nucléaire (usines de fabrication des combustibles, réacteurs, usines de traitement du combustible usé…) et non pas à la lumière des performances d'un seul de ses maillons. À ce titre, des études de « scénarios » ont été réalisées : elles intègrent des hypothèses d'évolution des installations dans le temps et sont essentielles pour évaluer l'intérêt et les possibilités de mise en œuvre de la séparation-transmutation.

Les études de scénarios fournissent une vue d'ensemble du cycle et des déchets produits à différents moments et simulent le fonctionnement des différentes installations nucléaires pendant plusieurs décennies, à partir de la situation existante. Elles permettent de comparer les potentialités des différents scénarios du point de vue de la réduction de la radiotoxicité des déchets et des besoins en installations nouvelles par rapport à la situation actuelle.

En partant des réacteurs à eau existants, c'est le scénario dont le déroulement intègre le remplacement progressif de ces réacteurs par des réacteurs à neutrons rapides qui aboutit de façon réaliste à la plus forte réduction de la radiotoxicité des déchets. En raison de leur principe, les réacteurs à neutrons rapides produisent peu d'actinides mineurs et sont capables de transmuter ceux qu'ils produisent, ainsi que ceux produits par les réacteurs actuels à eau. La faisabilité de principe d'un tel scénario, comportant l'utilisation de réacteurs à neutrons rapides, est acquise.

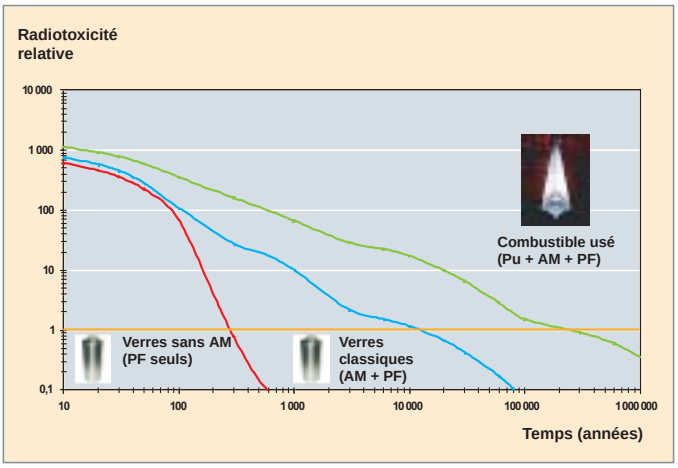


Fig. 171. La radiotoxicité des combustibles usés, comparée à celle des colis de déchets vitrifiés, avec et sans séparation des actinides mineurs, montre le bénéfice attendu de la séparation-transmutation des actinides mineurs. Comme on le voit, celle-ci permet de diminuer considérablement le temps caractéristique de confinement des déchets. Le coût du stockage sera également réduit, car ce dernier est dimensionné par la charge thermique des déchets.

Serait-il envisageable de reprendre les déchets déjà vitrifiés pour leur appliquer la séparation-transmutation ?

Deux voies ont été étudiées au CEA pour extraire les actinides mineurs et les produits de fission à vie longue des déchets déjà vitrifiés : un procédé à température ambiante, consistant à dissoudre le verre dans une solution acide après concassage mécanique, et un procédé thermique à haute (fusion et ajout de fondant) puis basse température (trempe pour fragmentation thermomécanique), permettant la dissolution plus aisée du verre en phase aqueuse. C'est le second procédé qui paraît le plus accessible aux technologies nucléaires existantes. Toutefois, l'industrialisation de ce procédé complexe à plusieurs étapes nécessiterait d'importants développements et entraînerait la construction de plusieurs ateliers similaires aux ateliers existants de La Hague, avec des coûts élevés d'investissement et d'exploitation. En outre, elle produirait un volume de déchets secondaires important. Compte tenu de ces résultats, il n'est pas réaliste de récupérer les éléments radioactifs à vie longue des verres déjà produits.

Dans un tel scénario, seule la part des actinides mineurs non extraite du combustible usé (0,1 % de ces actinides, d'après les performances obtenues en séparation poussée) constitue le déchet ultime. La radiotoxicité et la puissance thermique des verres sont donc fortement diminuées, ce qui contribue à optimiser le stockage, en réduisant à la fois son coût et la durée sur laquelle il doit assurer le confinement des radionucléides (fig. 171).

La mise en œuvre d'un tel scénario ne sera possible que quand les réacteurs à neutrons rapides et les nouvelles installations du cycle seront disponibles.

La possibilité de transmuter à l'échelle d'un combustible expérimental a été démontrée dans le réacteur **PHÉNIX***. Des expériences d'irradiation se poursuivront jusqu'en 2009 dans ce réacteur, notamment pour compléter les données disponibles pour la transmutation. Il s'agit aussi de disposer d'un bilan permettant d'envisager des expériences de transmutation à échelle de l'assemblage dans le futur réacteur pilote français à neutrons rapides, prévu en 2020.

Le déploiement à une échelle industrielle de la séparation/transmutation nécessitera également de disposer d'une usine de traitement de combustible usé intégrant la séparation poussée et de réacteurs à neutrons rapides permettant la transmutation. Ce déploiement est envisageable progressivement à partir de l'horizon 2040.

Dominique Warin,
Département radiochimie et procédés

Comment transmuter ?

Les bases physiques de la transmutation

Le principe de la transmutation appliquée au traitement des déchets nucléaires à vie longue consiste à modifier les noyaux des éléments radioactifs concernés afin de les transformer en des noyaux stables.

Pour ce faire, il est nécessaire de les bombarder par des particules. Plusieurs voies ont été explorées, seule celle utilisant les neutrons dans le **cœur*** d'un réacteur se révèle efficace.

En raison de l'absence de charge électrique, le neutron est de loin la particule qui satisfait au mieux les critères recherchés. Il est par ailleurs, « naturellement » présent et disponible en grande quantité dans les réacteurs nucléaires où il est produit, permettant d'assurer le maintien de la **réaction en chaîne*** et la production d'énergie associée.

L'interaction neutron-noyau conduit principalement à deux types de réactions, la réaction de **capture*** du neutron par le noyau cible et la réaction de **fission*** du noyau. Pour les produits de fission, la capture permet en général de générer, après transformations successives, un noyau stable. L'exemple typique est celui du technétium 99 (210 000 ans de période) qui par capture neutronique se transforme en technétium 100 de période radioactive très courte (15,8 secondes) aboutissant par désintégration β- au ruthénium 100 stable (voir fig. 172).

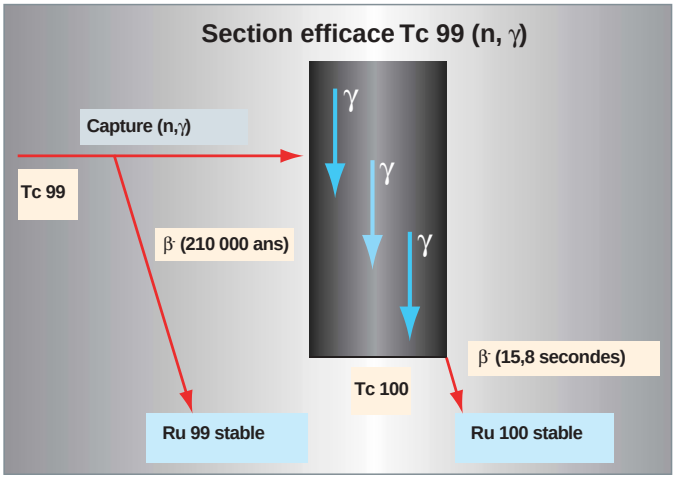


Fig. 171. Principe de la transmutation du technétium 99.

Pour les actinides mineurs, cette réaction de capture est à éviter, car elle conduit à former d'autres actinides dont la radiotoxicité est au moins aussi importante.

À titre d'exemple, l'américium 241, de période radioactive de 433 ans, se transforme majoritairement, sous irradiation par capture neutronique, en américium 242 qui, lui-même, devient très rapidement et en majorité, par désintégration β^-, du curium 242. Ce dernier a une période radioactive de 163 jours.

On pourrait donc penser, en première analyse, que ce processus de transformation d'un élément à vie longue, l'Am 241, en un élément à vie courte, le Cm 242 est une « bonne » opération.

En fait le Cm 242 se transforme naturellement, par désintégration *alpha*, en Pu 238, de période radioactive plus élevée (T = 88 ans), et ainsi de suite jusqu'au plomb.

La comparaison des évolutions de la radiotoxicité en fonction du temps de l'Am 241 et du Cm 242 présentées dans les figures ci-dessous montre que l'opération n'est pas du tout bénéficiaire, tout au contraire.

Par contre, avec la fission, le noyau se scinde, généralement sous l'action du neutron incident, en deux fragments, les produits de fission qui, pour la plupart, ont une période radioactive courte (inférieure à trente ans) les amenant à des corps stables.

En moyenne, les noyaux des produits de fission subissent quatre décroissances radioactives, de période n'excédant pas généralement quelques années, avant de devenir stables. Leur activité et leur radiotoxicité associées ont presque totalement disparu au bout de 300 ans.

C'est, bien évidemment, cette voie qu'il faut favoriser pour la destruction des actinides, car, d'une part, la fission conduit ainsi à des résidus à vie courte puis stables, moins radiotoxiques à long terme que l'actinide détruit, et, d'autre part, la fission produit des neutrons supplémentaires utilisables pour détruire d'autres déchets ou participer au maintien de la réaction en chaîne, tout en produisant de l'énergie.

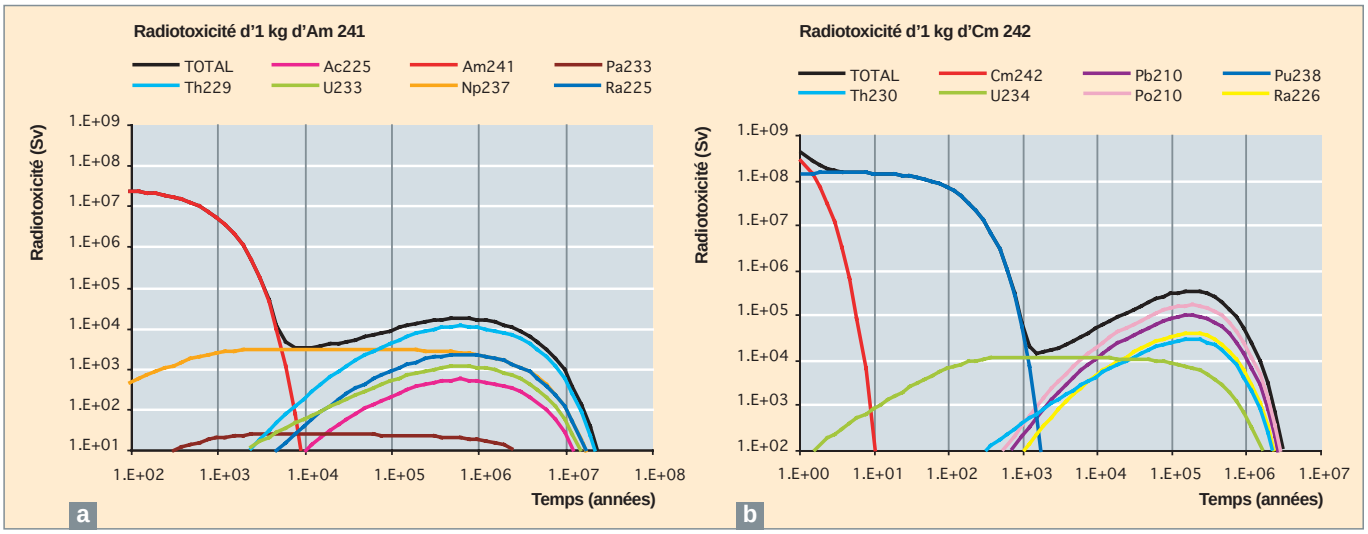
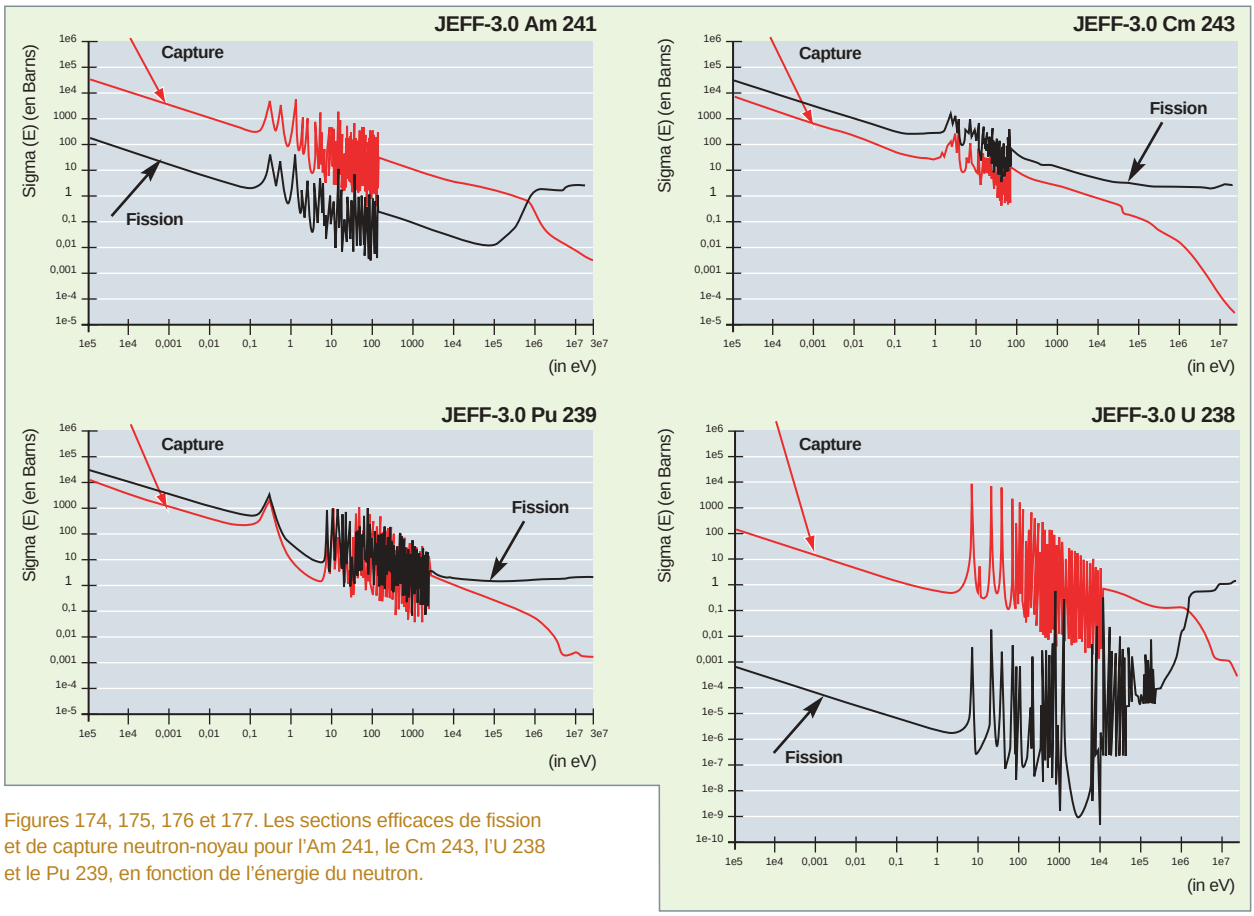


Fig. 173. a. Évolution de la radiotoxicité d'1 kg d'Am 241 ;
b. Évolution de la radiotoxicité d'1 kg de Cm 242.

Caractéristiques neutroniques des actinides

La capacité à obtenir un processus de transmutation efficace des actinides dépend donc de la compétition entre les deux réactions de **fission*** et de **capture*** neutronique. La probabilité d'occurrence de chaque réaction est caractérisée par la **section efficace*** de l'isotope considéré. L'analyse de l'allure des sections efficaces correspondantes en fonction de l'énergie du neutron incident est, à ce titre, essentielle. À titre d'illustration, ces données, extraites de la bibliothèque européenne de données nucléaires JEFF3, pour l'Am 241, le Cm 243, l'U 238 et le Pu 239 sont présentées dans les figures 174 à 177.



Figures 174, 175, 176 et 177. Les sections efficaces de fission et de capture neutron-noyau pour l'Am 241, le Cm 243, l'U 238 et le Pu 239, en fonction de l'énergie du neutron.

Dans la zone thermique (énergie inférieure à 0,1 eV), les isotopes 241 et 243 de l'américium sont très peu fissiles. Les probabilités de capture neutronique sont 100 à 1 000 fois supérieures à celles de fission. Il en est de même pour le Np 237. L'isotope pair du curium, le Cm 244, présente également le même comportement, le rapport capture/fission étant plus faible (facteur 10 environ). Ces isotopes sont dits « capturants ».

Par comparaison, les sections efficaces de l'U 238 se révèlent être sensiblement inférieures en valeurs absolues à celles des actinides mineurs. Le remplacement de l'uranium par ces actinides mineurs tendra donc à augmenter le taux d'absorption en zone thermique et donc réduire le niveau de flux neutronique dans cette zone, ce qui a des conséquences importantes pour les paramètres neutroniques du cœur, comme on le verra par la suite.

Les isotopes impairs du curium présentent des niveaux de capture et de fission plus proches. Les probabilités de fission sont 5 à 10 fois supérieures à celles de capture. Les allures des courbes sont très voisines, en forme à celles de l'U 235. Les valeurs absolues de la section de fission se révèlent légèrement supérieures à celles du Pu 239. Ces isotopes sont dits « **fissiles*** ».

Dans la zone **épithermique*** (énergie au-delà de 1 eV) on constate un comportement globalement similaire, si ce n'est une réduction des rapports capture/fission.

En spectre rapide, la différenciation pour les isotopes capturant entre les probabilités de capture et de fission reste marquée jusqu'au seuil de fission à des énergies de l'ordre du MeV mais globalement le ratio capture/fission se trouve nettement diminué.

Ces constatations se retrouvent quantifiées dans le tableau 21 où sont indiquées les valeurs de sections efficaces moyennes intégrées sur les spectres de neutrons représentatifs de différents types de réacteurs. Le spectre neutronique étant défini comme la répartition en énergie de la population neutronique présente dans le réacteur. Un spectre « thermique » **REP*** avec un combustible UO_2, un spectre « épithermique » REP avec un combustible MOX et un spectre de réacteur à neutrons rapides sont présentés dans la figure 178 ci-après :

De cette analyse élémentaire, il ressort les points suivants :

• pour les actinides Np, Am et Cm 244 :
– en REP, où la zone neutronique thermique est privilégiée, ces isotopes se comportent comme des poisons neutroniques. Ils pénalisent le bilan neutronique et se transmutent essentiellement en un autre actinide ;
– en RNR, le rapport capture/fission est réduit d'un facteur 5 à 10 lorsqu'on passe d'un spectre REP (thermique ou épithermique) à celui d'un RNR. Ces derniers sont donc plus efficaces pour transmuter les actinides mineurs par fission directe.

Tableau 21.

Sections efficaces de capture et de fission des actinides (en Barns*) et rapport σc / σf

Isotope	Réacteur à neutrons lents (REP)			Réacteur à neutrons épithermiques (REP - MOX)			Réacteurs à neutrons rapides (RNR)		
	σf	σc	α = σc / σf	σf	σc	α = σc / σf	σf	σc	α = σc / σf
U 235	38,8	8,7	0,22	12,6	4,2	0,3	1,98	0,57	0,29
U 238	0,103	0,86	8,3	0,124	0,8	6,5	0,04	0,30	7,5
Pu 238	2,4	27,7	12	1,9	8	4,2	1,1	0,58	0,53
Pu 239	102	58,7	0,6	21,7	12,2	0,6	1,86	0,56	0,3
Pu 240	0,53	210,2	396,6	0,7	24,6	35,1	0,36	0,57	1,6
Pu 241	102,2	40,9	0,40	28,5	9	0,3	2,49	0,47	0,19
Pu 242	0,44	28,8	65,5	0,5	12,3	24,6	0,24	0,44	1,8
Np 237	0,52	33	63	0,6	18	30	0,32	1,7	5,3
Np 238	134	13,6	0,1	38,5	4	0,1	3,6	0,2	0,05
Am 241	1,1	110	100	0,8	35,6	44,5	0,27	2,0	7,4
Am 242	159	301	1,9				3,2	0,6	0,19
Am 242 m	595	137	0,23	126,6	27,5	0,2	3,3	0,6	0,18
Am 243	0,44	49	111	0,5	31,7	63,4	0,21	1,8	8,6
Cm 242	1,14	4,5	3,9	0,96	3,45	3,6	0,58	1,0	1,7
Cm 243	88	14	0,16	43,1	7,32	0,2	7,2	1,0	0,14
Cm 244	1,0	16	16	1	13,1	13,1	0,42	0,6	1,4
Cm 245	116	17	0,15	33,9	5,4	0,2	5,1	0,9	0,18

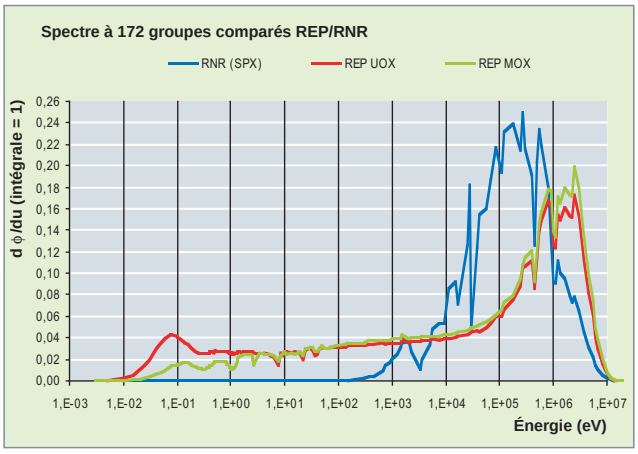


Fig. 178. Spectres de neutrons comparés entre un réacteur à eau pressurisée et un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium.

- Pour les isotopes Cm 243 et 245, les rapports capture/fission sont similaires en REP et en RNR. Ils se transmutent majoritairement en produits de fission à vie courte.

En bref, le spectre rapide permet de minimiser les réactions de capture « parasites » et favorise les réactions de fission pour l'ensemble des actinides, ce qui lui confère son caractère d'« omnivore ». En spectre thermique, les actinides mineurs subissent essentiellement la capture neutronique, mis à part le curium 243 et 245. Ce phénomène conduit à la formation d'isotopes de plus en plus lourds.

Cette analyse reste élémentaire, dans la mesure où elle repose uniquement sur l'impact de la première interaction neutronique. Cependant, elle met en évidence l'avantage intrinsèque du spectre à neutrons rapides.

Pour avoir une réelle évaluation de l'efficacité globale de la transmutation, il est nécessaire d'examiner l'influence des réactions successives au cours de l'irradiation en réacteurs.

Efficacité globale de transmutation en réacteurs

Pour une durée d'irradiation standard en réacteurs, de type REP et RNR, les taux de disparition des éléments considérés, exprimés en pour cent de la masse présente initialement, sont indiqués dans le tableau 22 suivant. Les **taux de fission***, intégrés sur la durée d'irradiation, sont également indiqués. Ces taux de fission intègrent les contributions à la fission, non seulement de l'isotope père présent initialement, mais également celles des isotopes fils produits au cours de l'irradiation.

De l'analyse de ces résultats, il ressort les points principaux :

- dans les conditions standard d'irradiation en réacteurs, il n'est pas possible d'atteindre une disparition complète des éléments considérés en une seule passe d'irradiation. Il est nécessaire de procéder à un recyclage (plusieurs recyclages successifs durant chacun plusieurs années seront même nécessaires si on souhaite s'approcher d'un taux de fission de 100 %) ;

- en raison des contributions des isotopes fissiles produits au cours de l'irradiation, les rapports intégrés sur la durée d'irradiation des taux de fission sur les taux de disparition, sont augmentés, comparés aux mêmes rapports relatifs au seul isotope initial ;

- les taux de fission obtenus en RNR sont supérieurs, dans un rapport 2 à 6, à ceux obtenus en REP ;

- en REP, la transmutation des éléments considérés se faisant essentiellement par captures successives, la production d'éléments supérieurs va en être très nettement accentuée. Ce dernier point est illustré sur les figures 179 et 180 qui comparent l'évolution de l'américium 243 sous irradiation selon un spectre rapide ou thermique.

En spectre rapide, la production d'isotopes supérieurs est somme toute limitée comparée à la production en spectre thermique. Ceci est vrai pour la production d'isotopes élevés de curium mais également pour d'autres éléments de masse supérieure, tels que le Bk ou le Cf qui posent de très sérieuses

Tableau 22.

Taux de disparition et de fission pour des irradiations élémentaires

	REP MOX 60 Gwj/t Flux = 2,5 10^{14} n.cm-2.s-1 Durée irradiation = 1500 JEPN		RNR EFR 140 Gwj/t Flux = 3,4 10^{15} n.cm^{-2}.s^{-1} Durée irradiation = 1700 JEPN	
	Taux de disparition (%)	Taux de fission (%)	Taux de disparition (%)	Taux de fission (%)
Np 237	46	4	63	24
Am 241	70	10	69	24
Am 243	65	6	63	15
Cm 244	44	16	50	27

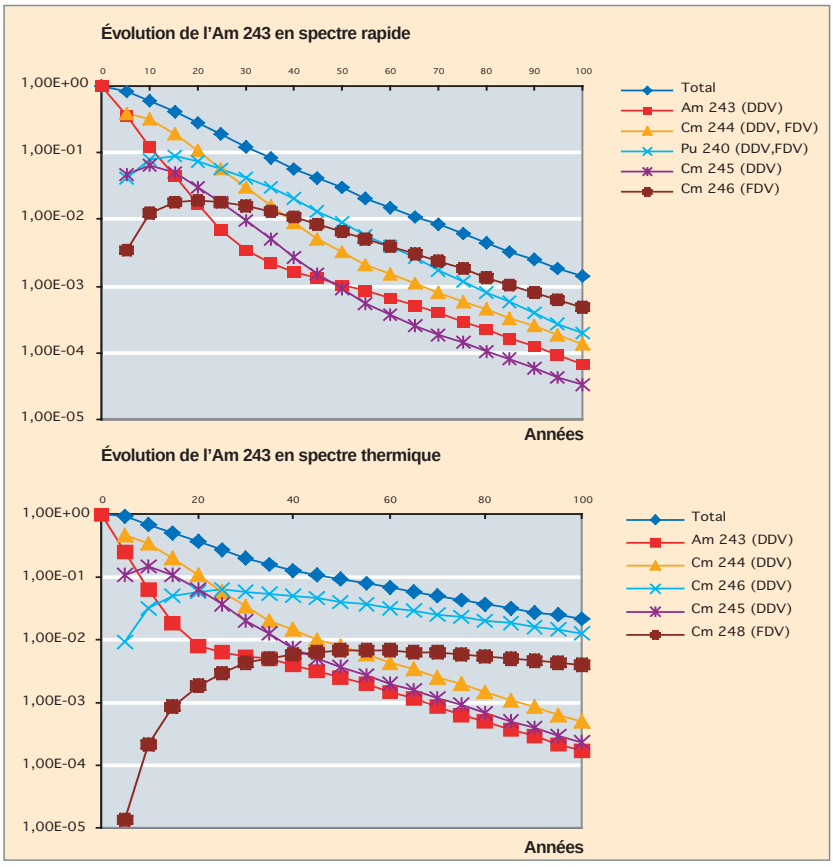


Fig. 179 et 180. Évolutions comparées de l'américium 243 dans un réacteur rapide et dans un réacteur thermique.

difficultés de **criticité*** et de radioprotection pour les opérations du cycle du combustible.

Ces caractéristiques physiques permettent d'envisager la transmutation des actinides mineurs dans les systèmes à neutrons rapides avec un recyclage intégral des actinides sans accumulation d'isotopes supérieurs, leur concentration tendant vers un équilibre. Ce mode de transmutation n'est pas transposable aux réacteurs à eau pour lesquels il est indispensable de séparer et de ne pas recycler le curium pour éviter l'accumulation constante d'isotopes supérieurs et les incidences sur les opérations du cycle du combustible, en particulier en raison de l'augmentation de la source neutronique.

Une seconde approche, tout à fait théorique, et complémentaire, consiste à évaluer le nombre de neutrons, donc le bilan neutronique, nécessaire pour transformer un isotope initial (et tous les isotopes produits par réactions successives à partir de cet isotope initial) en isotopes stables ou produits de fission.

Bilan en neutrons

Une méthode d'évaluation du bilan neutronique lors de la transmutation complète de tel ou tel type de noyau, a été développée au CEA, afin de quantifier le potentiel de transmutation des différents types de réacteurs à fission, **critiques***, ou **sous-critiques***, couplés à une source de neutrons. Cette méthode est basée sur le principe simple suivant :

Dans un flux neutronique donné (niveau et spectre du flux), on suit le devenir d'un noyau initial de l'espèce choisie à travers toutes ses filiations possibles sous irradiation, une fission représentant la fin d'une branche de filiations (fig. 181).

Chacune de ces filiations est pondérée par une probabilité d'occurrence qui dépend, par sa position dans l'arbre des filiations issu du noyau initial, des sections efficaces de capture et de fission, elles-mêmes fonctions du spectre neutronique choisi, du niveau de flux et des constantes de décroissance naturelle.

Enfin, on compte à chaque étape les neutrons consommés ou produits. Ces valeurs sont pondérées par les différentes probabilités obtenues précédemment, puis sommées avec les signes adéquats sur l'ensemble des filiations possibles pour donner une valeur globale D de consommation de neutrons pour une fission complète du noyau initial et de ses descendants sous irradiation.

Le tableau 23 donne les valeurs de D pour des noyaux isolés et pour des compositions isotopiques types, en intégrant une marge de 0,3 neutrons par fission pour tenir compte des neutrons perdus par fuites ou captures stériles :

On constate que dans les spectres rapides les actinides mineurs, pris isolément, sont tous des producteurs nets de neutrons au cours de leur irradiation, ce qui n'est pas le cas en spectre thermique.

L'ensemble des transuraniens (Pu+AM) est nettement producteur de neutrons dans un spectre rapide, par contre le bilan est négatif en spectre thermique.

La définition de D pour les produits de fission est un peu différente puisque ces derniers ne fissionnent pas. Le coefficient D sera sensiblement le nombre de captures nécessaires pour transformer le produit de fission à vie longue en isotope stable d'un autre élément chimique (pour permettre une séparation aisée), avec quelques corrections de deuxième ordre dues à la compétition entre captures et décroissance. Le paramètre

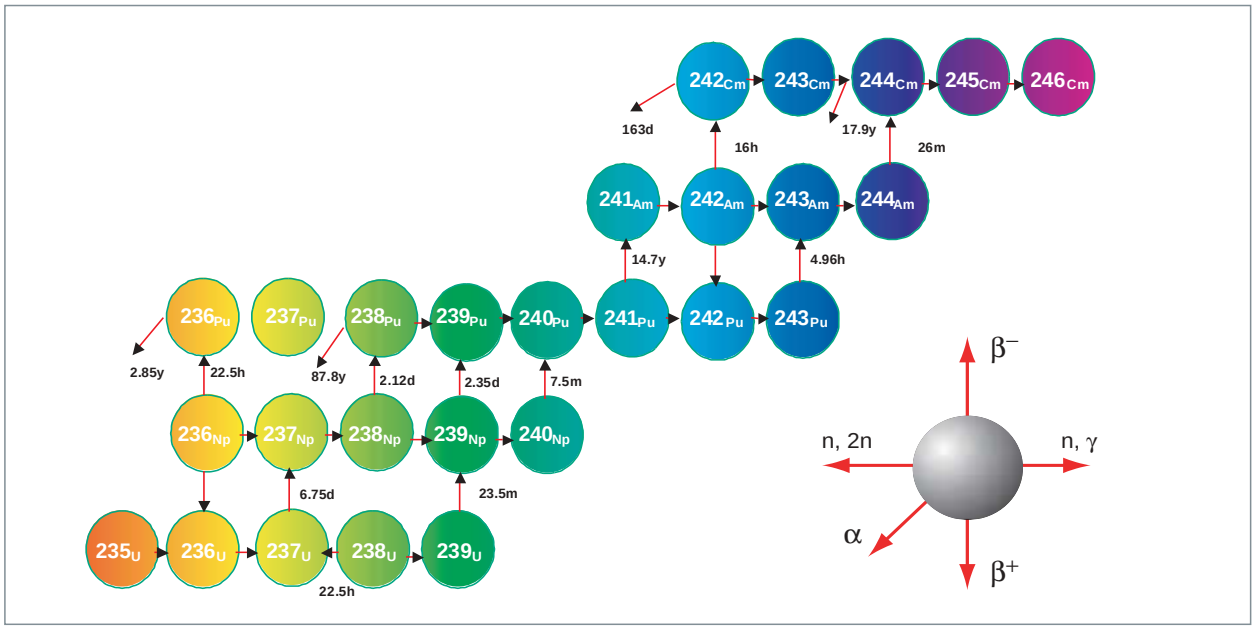


Fig. 181. Filiations entre actinides. Les flèches représentent les évolutions possibles d'un noyau d'actinide sous les effets conjugués de la capture neutronique et de la décroissance radioactive.

D s'avère être sensiblement voisin entre REP et RNR. Une transmutation efficace de ces noyaux demanderait au moins une utilisation adéquate des surplus de neutrons qui peuvent être tirés de la transmutation des Pu+AM, voire le recours à des sources externes de neutrons (systèmes hybrides ADS).

Comme on le voit, les réacteurs à neutrons rapides présentent les caractéristiques les plus favorables en termes de bilan neutronique pour la transmutation des transuraniens et, en particulier, des actinides mineurs. Naturellement, cela ne préjuge pas des difficultés qui pourront être rencontrées, par ailleurs : impact sur les paramètres de sûreté du cœur, sur les postes du cycle du combustible, efficacité en termes de réduction de l'inventaire radiotoxique ou d'autres critères encore. Ces questions sont abordées par la suite.

Tableau 23.
Valeurs de D (en neutrons par fission) : nombre de neutrons nécessaires pour faire disparaître un noyau lourd par fission.
D< 0 Consommation de neutrons, D >0 production de neutrons.

	Réacteur thermique	Réacteur rapide
Np 237	- 1,4	+ 0,3
Am 241	- 1,4	+ 0,3
Am 243	- 0,7	+ 0,3
Cm 243	+ 1,6	+ 1,8
Cm 244	+ 0,4	+ 1,1
Cm 245	+ 2,0	+ 2,2
Tous les actinides mineurs	- 1,2	+ 0,4
Pu + actinides mineurs	- 0,2	+ 0,9
PF vie longue (éléments)	- 2,3	- 2,2
PF vie longue (isotopes)	- 0,6	- 0,6

Conséquences de la transmutation des actinides sur la physique du cœur

On ne peut mettre autant d'actinides mineurs qu'on veut dans le cœur d'un réacteur, qu'il soit de type REP ou RNR. La principale limitation est liée à leur impact sur le comportement neutronique du cœur, dont la stabilité dépend des coefficients de **réactivité*** et cinétiques du cœur :

- l'effet de vidange, qui conditionne la stabilité du réacteur lors d'un accident de perte du caloporteur ;
- l'effet en réactivité lié à l'augmentation de la température du combustible (effet **Doppler***), qui conditionne la stabilité du réacteur lors d'une excursion de puissance ;
- la proportion de **neutrons retardés*** (*bêta* effectif), qui conditionne la « nervosité » du réacteur, c'est-à-dire son temps de réaction lors d'une modification de sa réactivité ;
- la perte de réactivité par disparition de matières fissiles au cours de l'irradiation du combustible.

Les conséquences de l'introduction d'un supplément d'actinides mineurs dans le cœur d'un RNR sont illustrées sur la figure 182.

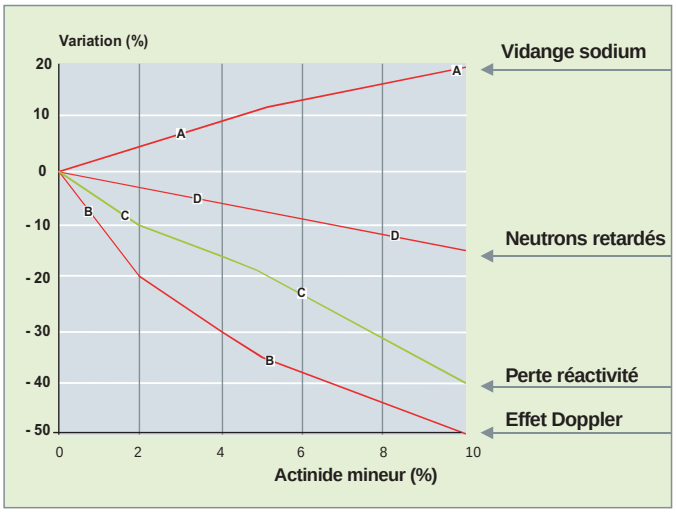


Fig. 182. Variation relative des paramètres du cœur en fonction de la fraction d'actinides mineurs dans le combustible.

On constate que pour trois paramètres sur les quatre considérés, l'introduction d'actinides mineurs dans le combustible conduit à des pénalités non négligeables. Par exemple, l'ajout de 4 % d'actinides mineurs au combustible induit une augmentation de 10 % de l'effet de vidange du sodium. Pour le coefficient Doppler, qui conditionne en partie la stabilité du cœur lors de transitoires accidentels, l'impact est encore plus important, puisque l'on constate une baisse d'environ 30 % de ce coefficient pour le même ajout d'actinides mineurs.

Pour le ***bêta* effectif*** qui représente la proportion de neutrons retardés, la sensibilité est moins importante puisque la variation est inférieure à 10 %.

Seule la perte de réactivité sur le cycle est réduite, ce qui est favorable en permettant de réduire la teneur en Pu du combustible.

In fine, pour conserver des paramètres physiques du cœur acceptables, les teneurs maximales en actinides mineurs admissibles en RNR sont de l'ordre de :

- de 3 % des noyaux lourds du combustible pour les cœurs de grande taille de type SUPER PHÉNIX ou EFR, *European Fast Reactor* ;

- de 5 % des noyaux lourds du combustible pour les cœurs de petite taille de type PHÉNIX ou de grande taille pour les RNR gaz compte tenu des moindres contraintes sur le paramètre clé de vidange du caloporteur.

En ce qui concerne les REP, ce qui précède montre que la transmutation ne conduit pas à une élimination efficace des noyaux lourds, mais bien plutôt à leur accumulation. De surcroît, l'introduction d'actinides mineurs dans le combustible REP tend à détériorer les coefficients de réactivité du cœur. Enfin, l'introduction d'actinides mineurs dans les REP nécessite un enrichissement accru en U 235 ou en Pu, ce qui n'est pas sans présenter des pénalités économiques. Pour ces trois raisons, la transmutation des actinides mineurs sous flux de neutrons thermiques en REP n'est plus envisagée.

Les différents modes de recyclage des actinides mineurs

Si les actinides mineurs sont intégrés dans le combustible, on parle alors de « recyclage en mode homogène », les teneurs maximales admissibles sont conditionnées, comme on vient de le voir, par le respect des critères sur les paramètres physiques du cœur.

Si, au contraire, les actinides mineurs sont placés dans des cibles positionnées en périphérie du coeur, on parle alors de « recyclage en mode hétérogène », les pénalités sur les paramètres du cœur étant extrêmement réduites. Les teneurs maximales admissibles dans ces cibles dépendent alors plus de considérations et d'impacts sur les opérations de fabrications et traitement de ces cibles que de considérations sur les paramètres physiques du cœur.

Conséquences de la transmutation des actinides sur le cycle du combustible

Il ne s'agit pas ici de considérer l'ensemble du cycle du combustible mais seulement de déterminer les grandeurs (activité, sources, puissance à l'entrée et à la sortie du réacteur) qui peuvent avoir une influence sur les possibilités et les modalités de fabrication, de manutention et de traitement des assemblages combustibles ou des cibles contenant les éléments à transmuter. Cela conditionne le mode de recyclage, voire la possibilité de recycler certains éléments. Le tableau 24 présente les valeurs de puissance résiduelle d'activité, de débit de dose γ à 1 m de la source ainsi que la source neutronique pour différents combustibles « théoriques » de RNR chargés d'une même masse d'actinides mineurs. Ces valeurs sont présentées en relatif par rapport au combustible oxyde d'un cœur d'EFR.

On constate que les variations les plus importantes apparaissent à l'étape de la fabrication du combustible. En effet, après irradiation, la contribution des isotopes lourds est « masquée » par la contribution prépondérante des produits de fission. On observe des variations significatives uniquement pour la puissance résiduelle qui est augmentée de près d'un facteur 2 dans le cas d'un combustible avec 2,5 % de neptunium et d'un facteur 3 ou 6 pour un combustible à base d'américium ou de curium. De même, l'émission de neutrons est augmentée d'un facteur 4 à 8 pour les cas des combustibles chargés en américium et en curium.

Tableau 24.

Conséquences du recyclage des actinides mineurs sur le cycle du combustible.

Variation relative par rapport au combustible MOX de référence EFR

Teneur en actinides	2,5 % Np	2,5 % Am	2,5 % Cm
Fabrication			
Puissance thermique	X1	X4	X12
Dose γ	X4	X80	X500
Émission neutronique	X1	X2	X1 700
Traitement			
Puissance thermique	X2	X3	X6
Dose γ	X1	X1	X1
Emission neutronique	X1	X4	X8

En ce qui concerne le combustible neuf, l'ajout de neptunium à hauteur de 2,5 % de la masse des isotopes lourds ne modifie pas les niveaux de puissance, d'activité ou d'émission neutronique. Seul le débit de dose γ est majoré d'un facteur 4 environ à cause de la présence du protactinium 233 (en équilibre avec le neptunium 237) émetteur d'un rayon γ dur d'environ 300 keV.

Pour le combustible chargé en américium, la forte augmentation de la source γ et du débit de dose associé (facteur 80) est due principalement à la contribution du neptunium 239 en équilibre avec son père l'américium 243.

Avec l'introduction de curium, les conséquences sont nettement plus accentuées, le débit de source est augmenté de près d'un facteur 500 à cause des contributions du curium 243 et du curium 244 forts émetteurs de rayons γ durs. L'augmentation de l'émission neutronique est encore plus conséquente (facteur 1 700) principalement à cause de la fission spontanée du curium 244.

Ainsi, si le recyclage en mode homogène du neptunium apparaît tout à fait envisageable, les conséquences sur les sources γ et principalement neutron dues à l'introduction de curium rendent son recyclage en réacteur extrêmement difficile.

Pour l'américium, la situation est intermédiaire. Son recyclage en mode homogène nécessiterait un développement important des technologies actuelles et, en particulier, réclamerait une chaîne de fabrication blindée. La voie hétérogène permettrait d'éviter de dégrader les caractéristiques du combustible standard en concentrant les problèmes sur un flux de matière réduit.

Transmuter les produits de fission à vie longue ?

La transmutation en réacteur des produits de fission à vie longue sélectionnés (technétium 99, iode 129 et césium 135) pose de nombreuses difficultés :

- ce sont de purs consommateurs de neutrons ;
- leurs sections efficaces de capture (et donc les vitesses de transmutation) sont faibles en spectre rapide (<0,5 **barns***) et en spectre thermique (quelques barns au plus) ;
- les deux facteurs ci-dessus obligent à ne mettre en réacteur que les isotopes à transmuter, or ceux-ci sont souvent minoritaires (mis à part le 99 Tc) par rapport aux autres isotopes qui les accompagnent, et dont la transmutation n'est pas souhaitée. Il faudrait donc procéder à une séparation isotopique avant de transmuter…
- la forme chimique pouvant être introduite en réacteur n'est pas forcément l'élément pur (spécialement pour les corps facilement fusibles ou volatils, comme l'iode et le césium).

Pour le premier point, la transmutation des produits de fission à vie longue en REP n'est pas favorable, car le bilan neutronique est très tendu. La situation est plus favorable pour les RNR. Les réacteurs hybrides de type ADS apportent un plus grand potentiel en raison de l'apport au bilan neutronique de leur source externe de neutrons.

Pour le second point, à cause des faibles sections efficaces de ces isotopes, un compromis efficace peut être trouvé en combinant le haut niveau de flux neutronique disponible dans les RNR et une adaptation du spectre neutronique dans les cibles considérées, afin de maximiser les sections efficaces. Les performances de ce mode de recyclage en cibles modérées en RNR ont été évaluées. Elles montrent que la transmutation du technétium 99 et de l'iode 129 est envisageable, mais avec des vitesses de transmutation faibles. Il faut des durées d'irradiation de l'ordre de 20 à 30 ans pour transmuter la moitié de la masse initiale.

Pour le Cs 135, sa section efficace de capture est vraiment trop faible pour envisager sa transmutation en réacteur.

Transmutation des actinides mineurs en systèmes dédiés (ADS*)

Les systèmes dédiés à la transmutation des actinides mineurs (ADS) sont constitués d'un réacteur sous-critique couplé à une source externe de neutrons provenant d'un accélérateur.

Le caractère sous-critique du réacteur permet de le charger fortement en actinides mineurs, tout en assurant son contrôle et sa sûreté, ce qui est un aspect favorable pour la transmutation.

La complexité de ces systèmes ne permet pas, d'un point de vue économique, de les considérer comme des réacteurs électrogènes.

Leur mise au point passe par la conception d'éléments spécifiques de haute technicité :

- Un accélérateur qui fournit un faisceau intense de protons de haute énergie : le choix du type d'accélérateur (linéaire) a été fait, mais le problème de la fiabilité n'est pas encore résolu ;

- une cible de **spallation*** qui produit des neutrons de haute énergie sous l'effet des protons de l'accélérateur (et, selon la conception de la cible, une fenêtre qui isole la cible de l'accélérateur) : une voie de référence est proposée (cible liquide utilisant l'eutectique plomb-bismuth avec fenêtre), mais il reste à régler des problèmes de comportement des matériaux (corrosion par le métal liquide, irradiation, production de gaz) ;

un cœur de réacteur fonctionnant en mode sous-critique et en spectre rapide.

Pour la première fois dans le monde, les principaux composants (la source externe de neutrons et le coeur sous-critique) ont été assemblés avec succès pour des études neutroniques de très faible puissance dans le réacteur expérimental MASURCA de Cadarache, au cours de l'expérience MUSE conduite par le CEA et le CNRS.

La cible de spallation a fait l'objet d'une démonstration réussie dans le cadre de l'expérience MEGAPIE réalisée au Paul Scherrer Institut, en Suisse.

Parallèlement, des études d'ingénierie menées au niveau européen (projet PDS-XADS) ont confirmé l'absence de points rédhibitoires quant à la faisabilité de principe du système ADS pour des puissances de l'ordre de 100 MWth. Le programme GUINEVERE en cours s'attachera à démontrer expérimentalement la possibilité de contrôler le comportement en régimes statique et dynamique d'un ADS. Toutefois, de nombreux verrous technologiques subsistent encore, et, pour les lever, des études sont conduites dans le cadre du projet européen intégré EUROTRANS du 6e PCRD. Ces systèmes, qui ne sont pas encore disponibles, seront certainement plus complexes et coûteux que les systèmes critiques à neutrons rapides.

Les expériences d'irradiation en soutien aux développements des concepts de transmutation

En soutien aux études de concepts de transmutation décrits précédemment, un important programme « matériaux » sur les combustibles et les cibles a été mis en œuvre au CEA pour démontrer la faisabilité technique des modes de transmutation envisagés, en termes de fabrication et de comportement sous irradiation.

Ce programme « matériaux » s'appuie sur un vaste programme d'irradiation qui est résumé dans le tableau 25 page suivante.

Les expériences d'irradiation PROFIL R et M en cours dans PHÉNIX visent à fournir des informations sur les données nucléaires et sur les performances de transmutation. Elles consistent à placer des échantillons d'isotopes dans des conteneurs (fig. 183). Ces conteneurs, au nombre d'une cinquantaine, sont empilés dans une ou plusieurs aiguilles qui sont elles-mêmes placées au sein d'un assemblage standard. Une aiguille de référence est également caractérisée avant et après irradiation pour servir de comparaison.

L'analyse après irradiation de ces échantillons d'isotopes purs tels que Am 241, Np 237, Pu 238, Am 243, permet d'avoir accès aux sections efficaces de capture ou aux sections efficaces (n, 2n) à l'aide des concentrations observées des isotopes de masse A + 1 ou A – 1. Pour appréhender, l'effet spectral deux irradiations sont réalisées, l'une PROFIL-R en spectre neutronique standard d'un RNR, l'autre PROFIL-M en spectre modifié. Les analyses des compositions isotopiques après irradiations permettront également de valider les calculs de performances de transmutation présentés précédemment.

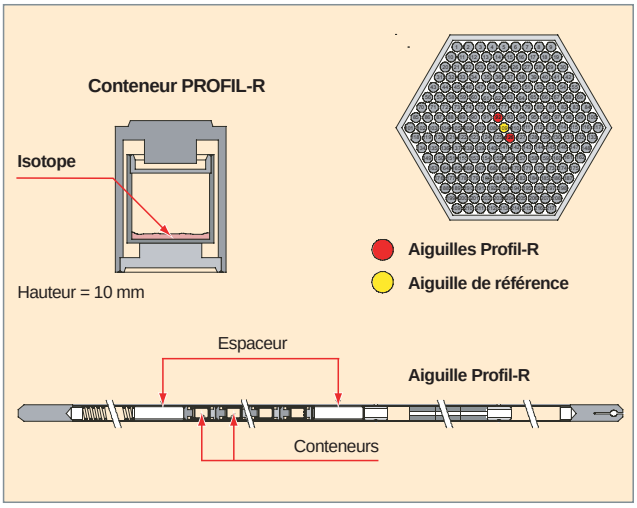


Fig. 183. Caractéristiques de l'expérience PROFIL.

Tableau 25.

Le programme des irradiations expérimentales lancé au CEA pour étudier la faisabilité technique de la transmutation.

Thème	Type	Nom	Réacteur	État
Irradiations génériques				
Données neutroniques	Isotopes séparés	PROFIL R et M	PHÉNIX	En cours
	Matériaux de structure	QUASAR, OLIPHANT, MEMPHIS	PHÉNIX	Terminé
Combustibles /composés	Oxydes, Nitrures	Amboine, Bora-Bora	BOR 60	Terminé
	Nitrures, carbures	NIMPHE	PHÉNIX	Terminé
	Nitrures	CONFIRM	HFR	Terminé
MATRICES	Sur support UO_2	T2, T3	HFR	Terminé
	Sur support UO_2	THERMET, TANOX	SILOE	Terminé
	Sur support UO_2	MATINA	PHÉNIX	Terminé
Transmutation en mode homogène				
Actinides	Np, Am oxyde	SUPERFACT 1	PHÉNIX	Terminé
Actinides	Np oxide	TRABANT 1	HFR	Terminé
Actinides	Np,Am, Cm métal	METAPHIX 1, 2 et 3	PHÉNIX	En cours
Actinides	Am+Np	GACID Phase 1 (Aiguille)	JOYO	2007-2012
Actinides	Am+Np +Cm	GACID Phase 2 (Aiguilles)	JOYO	2007-2014
Actinides	Am+Np +Cm	GACID Phase 3 (Assemblage)	MONJU	2009-2020
Transmutation en mode hétérogène				
Actinides	Np,Am oxyde	SUPERFACT 1	PHÉNIX	Terminé
Actinides	Am + Matrice	T4, T5	HFR	Terminé
Actinides	Am + modérateur	ECRIX (B et M)	PHÉNIX	En cours
Actinides	Am + Matrices	CAMIX / COCHIX	PHÉNIX	En cours
Couvertures A.M	Np,Am + Cm sur support UO_2	Capsule HÉLIOS	HFR ou OSIRIS	À l'étude
PF vie longue	Tc, Iode	T1, T2, PROJECT1	HFR	Terminé
PF vie longue	Tc + modérateur	ANTICORP1	PHÉNIX	En cours

En mode homogène et en RNR, la faisabilité technique de la transmutation des actinides mineurs américium et neptunium a été démontrée par les irradiations SUPERFACT1 et sera complétée par les informations tirées de l'expérience MÉTAPHIX, réalisée dans PHÉNIX.

La transmutation du curium fait l'objet de la seule expérience MÉTAPHIX, du fait de la très grande difficulté de manipulation de ce radionucléide.

Pour le mode hétérogène en RNR, l'expérience T4, réalisée dans le réacteur HFR, a démontré la faisabilité de la transmutation de l'américium. La faisabilité technique est maintenant en voie d'être acquise, grâce aux expériences actuellement dans le cœur de PHÉNIX : ÉCRIX B et H pour l'américium. Les examens après irradiations des expériences dans PHÉNIX (MATINA, CAMIX-COCHIX) permettront d'optimiser le choix des matériaux et des concepts.

Concernant la transmutation des produits de fission, l'examen de l'expérience ANTICORP1 permettra de confirmer la faisabilité technique de transmutation du Tc99.

Le retour d'expérience de l'irradiation SUPERFACT1 (fig. 184) constitue, également, une qualification de choix en soutien au concept de couvertures chargées en actinides mineurs, actuellement à l'étude, comme concept de transmutation pour les réacteurs rapides de quatrième génération.

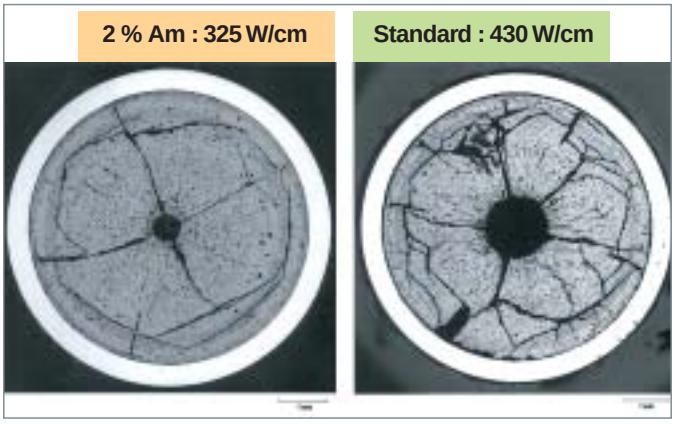


Fig. 184. Microstructure d'une pastille combustible irradiée dans PHÉNIX (expérience SUPERFACT1). Comparaison avec et sans américium.

L'observation des pastilles chargées à 2% en américium indique un comportement sous irradiation similaire à celui observé pour des combustibles standard (fig. 184).

Pour poursuivre les recherches concernant la transmutation à une échelle significative, l'étude du comportement d'un assemblage complet dans le cœur d'un RNR apparaît indispensable. Cette expérimentation, qui nécessite la fabrication d'aiguilles contenant quelques pour cent d'actinides mineurs et la disponibilité d'un réacteur de puissance approprié, est mise en œuvre dans le cadre d'un programme international dénommé GACID entre JAEA (Japon), le DOE (USA) et le CEA.

Ce programme doit permettre de démontrer, étape par étape, la faisabilité technique de la transmutation en RNR en partant d'aiguilles d'Am + Np, jusqu'à un assemblage complet renfermant un mélange de Np+ Am + Cm à irradier dans le réacteur MONJU.

Les scénarios de séparation-transmutation

L'évaluation d'une solution de gestion des déchets ne peut se faire qu'avec une vue globale du cycle (fabrication, réacteurs, traitement, entreposage, stockage) et non pas à la lumière des performances d'un seul de ses maillons. À ce titre, les études de scénarios qui simulent les différentes hypothèses d'évolution dans le temps d'un parc électronucléaire constitué des réacteurs et des usines du cycle sont essentielles pour évaluer l'intérêt et les possibilités de mise en œuvre de la séparation-transmutation.

On distingue deux types de scénario :

- les scénarios dits « d'équilibres » où les situations sont stabilisées tant en termes de type de parc nucléaire visé qu'en termes d'isotopie des matières considérées, ce qui nécessite plusieurs recyclages et donc de longues années. Ce type de scénario, à caractère plutôt théorique, présente l'avantage de bien mettre en évidence les avantages et inconvénients des stratégies étudiées ;

- les scénarios de transition qui traitent du passage entre les situations de parcs électronucléaires actuels et ceux visés à terme. Sachant que la réalité n'est qu'une succession de phases transitoires, ce type de scénarios présente l'avantage de bien préciser les conséquences et implications dans la mise en œuvre d'une stratégie.

Dans le cadre de la loi sur les déchets de 1991, de nombreux scénarios ont été étudiés. À titre d'illustration sur les apports de la transmutation, une série de scénarios à l'équilibre est présentée ci-après. Ces scénarios sont tous calculés pour un parc de réacteurs de puissance électrique équivalente à celle du parc français actuel produisant chaque année 400 TWhe.

Plusieurs modes de gestion du plutonium et des actinides mineurs sont considérés :

- mono-recyclage du Pu seul en MOX dans des REP (situation française actuelle) ;
- multirecyclage du Pu dans des RNR ;
- multirecyclage du Pu et des actinides mineurs dans des RNR.

Les hypothèses d'étude prises sont :

- La quantité des radionucléides mise aux déchets se limite aux seules pertes lors des différentes opérations du cycle ;

- le taux de récupération du plutonium et des actinides mineurs lors des opérations de traitement du combustible usé est fixé à 99,9 % ;

- le combustible est considéré rester sept ans hors réacteur (cinq ans de refroidissement avant traitement et deux ans après fabrication).

Les performances de ces trois scénarios sont comparées à celle du cycle ouvert dans le tableau 26, page suivante.

Le monorecyclage MOX ne permet pas de gain significatif en termes d'inventaire radiotoxique par rapport au cycle ouvert, en raison de la production accrue d'actinides, en particulier d'américium et de curium.

Le multirecyclage du Pu seul conduit à des gains de l'ordre de 5 à 10.

Seul le recyclage intégral de l'ensemble des actinides permet des gains très significatifs en termes de masse et de radiotoxicité des déchets. La contrepartie est un inventaire en actinides mineurs plus important circulant dans le cycle.

À ces avantages en termes de réduction des inventaires massique et radiotoxique des déchets est associée une réduction significative de la charge thermique des colis de déchets. La figure 185 présente l'évolution au cours du temps de cette puissance thermique des colis de déchets selon les différents scénarios étudiés

Après la décroissance de la contribution des produits de fission au-delà de 300 ans de refroidissement, la séparation des actinides : plutonium, américium et, dans une moindre mesure, curium permet de gagner un facteur 100 sur la puissance résiduelle des colis de déchets par rapport au cycle ouvert. Facteur 100 à comparer au gain d'un facteur 10 environ si l'on considère le recyclage du Pu seul en RNR.

Tableau 26.

Inventaire des actinides dans le cycle, production annuelle d'actinides dans les déchets et gain en radiotoxicité par rapport aux cycles ouverts.

	REP Cycle ouvert	REP Monorecyclage MOX	RNR Multirecyclage Pu	RNR Multirecyclage Pu + A.M
Inventaire dans le cycle (tonnes)				
Pu	35	150	820	800
Np	2,4	6	2	4
Am	1	4	5	32
Cm	0,5	2	1	8
Masses présentes dans les déchets (Kg / an)				
Pu	10 500	7 000*	70	57
Np	740	760	200	0,3
Am	290	740	1 400	2,5
Cm	150	370	100	0,6
Gain en inventaire radiotoxique par rapport au cycle ouvert				
À 1 000 ans	1	1,2	5	210
À 10 000 ans	1	1,5	10	150

* Pu entreposé en attente de traitement

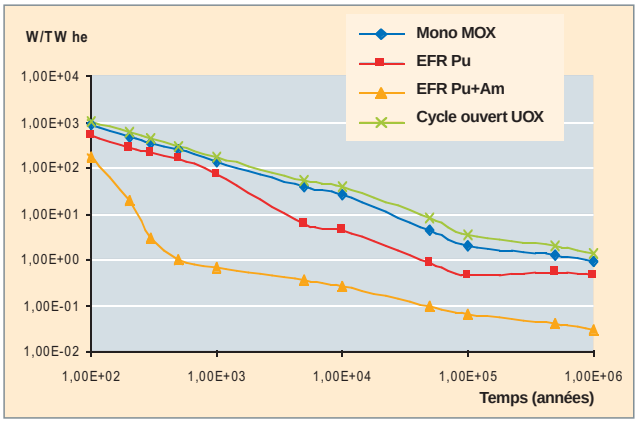


Fig. 185. Puissance thermique résiduelle en fonction du temps pour différents scénarios de gestion des actinides mineurs ;
Le multirecyclage en réacteur rapide permet un gain très significatif, qui se répercute directement sur la taille, le coût et la complexité de l'installation de stockage des déchets restants.

La diminution de la puissance thermique pourrait permettre de réduire le volume du stockage de façon plus ou moins importante selon le concept retenu.

Cet aspect complémentaire entre les stratégies de séparation-transmutation et de stockage géologique, en y associant le rôle et l'intérêt de l'entreposage, est au cœur des études de scénarios menées actuellement dans le cadre de la nouvelle loi sur la gestion des déchets nucléaires de 2006.

Bibliographie

Rapport CEA, axe 1, loi de 1991.

Alain Zaetta,
Département d'études des réacteurs

Conclusion générale

Séparer les actinides du combustible usé ? Mais on le fait déjà avec le procédé PUREX, pour l'uranium et le plutonium ! Le bien-fondé de cette stratégie, qui permet une économie substantielle de matière fissile, se trouve renforcé actuellement par l'envolée du prix de l'uranium et par le fait qu'elle facilite considérablement la gestion ultérieure des déchets du cycle du combustible. Le traitement-recyclage des actinides majeurs va, de toute façon, devenir indispensable avec l'avènement des réacteurs à neutrons rapides. Cependant, le procédé PUREX, qui permet actuellement la séparation des actinides majeurs (uranium et plutonium) est encore capable d'améliorations, d'extensions et de variantes. Au prix d'un effort de recherche et de développement soutenu depuis cinquante ans, les chimistes du nucléaire sont aujourd'hui en mesure de mettre à la disposition de l'industrie toute une palette d'outils permettant d'affiner la gestion des noyaux lourds, grâce à des procédés de séparation poussée et de séparation groupée de tous les actinides, majeurs et mineurs.

Ces nouveaux procédés d'extraction peuvent être vus comme une extension du procédé PUREX, car ils le complètent sans remettre en cause sa base technique. La séparation groupée, amorcée dans un futur proche avec le procédé COEX™, et poursuivie dans un futur plus lointain avec le procédé GANEX, pourrait apporter un gain considérable en matière de non-prolifération. La séparation poussée, quant à elle, permettrait de ne vitrifier que les produits de fission, avec, à la clé, une réduction très importante de la charge thermique des verres et du temps de confinement imposé pour leur stockage géologique. Le stockage des déchets en serait grandement simplifié, l'installation correspondante deviendrait bien moins chère et peut-être aussi plus acceptable aux yeux du public. Mais pour tirer le meilleur parti de ces avantages, il faut savoir quoi faire des actinides ainsi séparés. La meilleure utilisation sera probablement leur recyclage : les réacteurs à neutrons rapides sont capables de brûler ces matières.

Glossaire – index

Actinides : éléments terres rares de numéro atomique compris entre 89 et 103. Ce groupe correspond au remplissage de la sous couche électronique 5f. Les actinides sont dotés de propriétés chimiques très voisines entre elles. **11-32.**

Actinides majeurs : noyaux lourds d'uranium et de plutonium présents ou formés dans le combustible nucléaire. **11-32.**

Actinides mineurs : noyaux lourds formés dans un réacteur par capture successive de neutrons à partir des noyaux du combustible. Ces **isotopes** sont principalement le neptunium (237), l'américium (241, 243) et le curium (243, 244, 245). **11-32, 101.**

Activation : action tendant à rendre **radioactifs** certains **nucléides**, en particulier au sein des matériaux de structure des réacteurs, par bombardement par des **neutrons** ou d'autres particules. **39, 79-80, 101, 126.**

Activité : 1. pour une substance radioactive : nombre de **désintégrations** par unité de temps au sein d'un **radionucléide** ou d'un mélange de radionucléides. Elle est exprimée en becquerel (Bq). Un becquerel correspond à une désintégration par seconde ;

2. dans une réaction chimique : l'activité chimique d'une espèce correspond à la concentration active de cette espèce. Au sein d'une solution les interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces amoindrissent leur potentiel de réactivité. Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à l'unité, appelé « coefficient d'activité ». L'activité, substituée à la concentration de l'espèce chimique, permet l'application de la loi d'action de masses. **21, 28, 43, 67, 71, 75-81, 142.**

ADS : acronyme de *« Accelerator Driven System »*, réacteur hybride couplant un cœur de réacteur sous critique avec un accélérateur de protons de haute énergie. Ce dernier fournit grâce à des réactions de **spallation***, le complément de neutrons nécessaire à l'entretien de la réaction en chaîne. **87, 90, 151, 160-163.**

Air lift : dispositif permettant la circulation de liquide par injection d'air en partie basse d'un tuyau vertical. La masse volumique plus faible du mélange ainsi créé conduit à la formation d'une colonne fluide plus haute qu'en l'absence d'air, ce qui permet un écoulement gravitaire. Le débit liquide obtenu est fonction du débit d'air injecté. **64.**

Alpha : voir **Radioactivité***. **13, 43, 44, 76, 141, 142.**

ANDRA : Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs. **5, 8, 79.**

Assemblage : dans le cœur d'un réacteur à eau, les **crayons*** combustibles sont groupés en faisceaux dotés d'une bonne rigidité et positionnés avec précision dans le cœur du réacteur. C'est l'ensemble de cette structure, regroupant une à quelques centaines de crayons et chargée d'un seul tenant dans le réacteur, qui est appelée « **élément combustible*** » ou « assemblage ». **35, 37-39, 45, 46, 80, 91-95, 163-165.**

ATALANTE : installation Nucléaire du CEA Valrhô dédiée à la Recherche et au Développement sur le traitement des combustibles usés, depuis la dissolution du combustible jusqu'à la vitrification des déchets, avec la mise en œuvre de produits radioactifs réels. Des équipements scientifiques performants d'analyses et de procédés implantés dans un environnement d'enceintes de confinement (**boîte à gants*** et **chaîne blindée***) permettent d'étudier les procédés de traitement (**hydrométallurgie*** et **pyrométallurgie***) et de fabriquer des composés pour les tests de recyclage des actinides. **9, 15, 18, 27, 84, 89, 105-106, 114, 122, 124, 125, 127, 131, 136-138, 140, 143, 149, 150.**

Barn : unité utilisée pour mesurer une **section efficace***. (1 barn = 10^{-24} cm^2). **156, 157.**

Bêta effectif : fraction de **neutrons retardés**, exprimée généralement en pcm (pour cent mille). Certains produits de fission produits dans le cœur du réacteur émettent des neutrons, parfois avec un retard allant jusqu'à quelques dizaine de secondes après la fission. Ces neutrons contribuent de façon marginale au bilan neutronique, mais c'est grâce à eux que la **réaction en chaîne*** peut être pilotée et stabilisée. **161.**

Bidenté : voir **Polydenté***. **27, 28, 85, 111.**

Boîte à gants : enceinte dans laquelle du matériel peut être manipulé tout en étant isolé de l'opérateur. La manipulation se fait au moyen de gants fixés de façon étanche à des ouvertures disposées dans la paroi de l'enceinte. L'enceinte est, en général, mise sous faible dépression pour confiner les substances radioactives. **9, 73, 149.**

Capture : capture d'un neutron par un noyau. La capture est dite radiative si elle est suivie par une émission immédiate d'un rayonnement *gamma*. Elle est dite **fertile*** si elle donne naissance à un noyau **fissile***. **7, 13, 39, 94, 155-158, 160, 162, 163.**

Cellule chaude ou **chaîne blindée* :** cellule fortement blindée disposée dans un laboratoire de haute activité dans laquelle des substances de forte activité sont manipulées à l'aide de télémanipulateurs. **105, 106, 110, 122, 123, 126, 137, 162.**

Coefficient de distribution (ou de partage) **:** rapport entre les concentrations d'un élément ou d'une espèce chimique répartie entre deux phases (p. ex. organique et aqueuse) mises en contact et supposées en équilibre thermodynamique. **57-59, 129, 149.**

Cœur : zone centrale d'un réacteur nucléaire, contenant les assemblages combustibles, le caloporteur et le modérateur, où se produit la **réaction en chaîne***. **155, 161, 163.**

Combustible : substance constitutive du **cœur*** d'un réacteur nucléaire, contenant les éléments **fissiles*** qui entretiennent la **réaction en chaîne*** en son sein. **7, 37-39, 91-95.**

Combustible irradié : assemblages combustibles extraits d'un réacteur nucléaire après une période de production utile d'énergie. On dit aussi « combustible usé ». **7, 39.**

Combustion massique (ou **burn-up*** ou encore **taux de combustion***) **:** énergie totale libérée par unité de masse dans un combustible nucléaire. Généralement exprimée en mégawatts x jours par tonne. **36, 39-41, 47, 91-94, 99.**

Complexation : capacité d'une espèce chimique à former des groupes stables avec un ou plusieurs **ligands** par interaction électrostatique. **23-31, 67, 108, 114, 117-119.**

Conditionnement (des déchets) **:** le conditionnement, c'est l'ensemble des opérations successives à réaliser pour mettre le déchet sous une forme stable, sûre, et qui permette sa gestion ultérieure, qu'il s'agisse d'**entreposage**, de **transmutation** ou de **stockage**. **33, 44, 53, 71-73, 75, 79, 81, 149, 152.**

Conversion : transformation chimique de l'uranium en vue de son **enrichissement***, de son **entreposage***, ou pour la fabrication du combustible nucléaire. Par extension, le terme est aussi employé pour les autres **actinides***. **35, 36, 71-73, 83-85, 90, 93, 94, 104, 128, 135-142, 145, 147.**

Crayon : tube de faible diamètre, fermé à ses deux extrémités, constituant du cœur d'un réacteur nucléaire, quand il contient une matière **fissile***, **fertile*** ou absorbante. Lorsqu'il contient de la matière fissile, le crayon est un **élément combustible***. **37-40.**

Criticité : configuration caractéristique d'une masse de matière qui contient des éléments fissiles et éventuellement d'autres éléments, dans une composition, des proportions et une géométrie telles qu'une **réaction de fission en chaîne*** peut y être auto-entretenue. **36, 44, 48, 59, 62, 63, 66, 137, 159.**

Critique : un système est qualifié de critique lorsque le nombre de **neutrons*** émis par **fission*** est égal au nombre de neutrons disparaissant par absorption et par fuite. Dans ce cas, le nombre de fissions observé pendant des intervalles de temps successifs reste constant. La **criticité*** est l'expression d'un équilibre exact entre les productions de neutrons par fission et les disparitions par absorption et par fuite. **36, 48, 49, 73, 137, 151, 163.**

Cycle du combustible : ensemble des étapes suivies par le combustible nucléaire. Le cycle comprend l'extraction du minerai, la concentration de la matière fissile, l'**enrichissement***, la fabrication des éléments combustibles, leur utilisation dans le réacteur, leur traitement, leur recyclage et le conditionnement et le stockage des déchets **radioactifs*** qui en résultent. **7.**

Déchet nucléaire : résidu inutilisable, issu de l'exploitation de l'énergie nucléaire. **7-9, 33-36, 44, 79-82, 101-104, 148-153.**

Désextraction : voir **Extraction***. **19, 27, 35, 56-60, 66, 67, 83, 84, 130, 132.**

DIAMEX : *Diamide Extraction*. **10, 69, 88, 89, 103, 109-111, 113, 118-127.**

Dismutation : partage d'une espèce chimique initialement au degré d'oxydation (n) entre des degrés d'oxydation supérieurs et inférieurs à (n), avec coexistence des deux (ou trois) espèces. **20-23, 26, 131.**

Doppler (effet) **:** en neutronique : élargissement des résonances d'absorption de neutrons sous l'effet de l'agitation thermique des noyaux-cibles. Cet effet contribue à assurer la stabilité d'un réacteur nucléaire, en diminuant la réactivité de son cœur lors d'une élévation de sa température. **160, 161.**

Dose : terme général indiquant la quantité de rayonnement ou d'énergie absorbé dans une masse spécifique. **125, 161, 162.**

Dose absorbée : quantité d'énergie absorbée en un point par unité de masse de matière (inerte ou vivante). Elle s'exprime en **grays***(Gy) : 1 gray correspond à une énergie absorbée de 1 joule par kilogramme de matière. **125, 161, 162.**

Effluents : déchets* sous forme liquide ou gazeuse, résidus d'un traitement chimique. Dans certains cas, ces résidus indésirables sont rejetés dans l'environnement ; une autre option largement pratiquée dans l'industrie nucléaire est d'en séparer la fraction toxique et de la conditionner dans une matrice adaptée pour pouvoir rejeter le reste sans nuisance significative pour l'environnement. **35, 45, 52, 53, 58, 71, 72, 75-78, 80, 81, 88.**

Élément combustible : voir **Assemblage*.** **95, 99, 141.**

Enrichissement : processus qui, dans le cas de l'uranium, permet d'augmenter par divers procédés (diffusion gazeuse, ultracentrifugation, excitation sélective par laser) la concentration de l'**isotope*** 235 (fissile) par rapport à l'isotope 238 prédominant dans l'uranium naturel. **39, 161.**

Épithermiques (neutrons) **:** neutrons situés dans la gamme d'énergie de 1 **eV*** à 20 keV environ et ayant ainsi une vitesse supérieure à celle des **neutrons thermiques***. Dans cette région d'énergie, les **sections efficaces*** d'interaction neutron-noyau sont affectées par la présence de résonances et peuvent varier de ce fait de plusieurs ordres de grandeur. **157.**

Espèces radiolytiques : produits issus de la **radiolyse*** de l'eau par les rayonnements ionisants. Ils se décomposent en deux catégories, les espèces radicalaires (e-aq, $\sum$OH …) et les espèces moléculaires (H_2, O_2, H_2O_2 …). Les rendements radiolytiques associés à la production des différentes espèces dépendent de la nature du rayonnement par le biais des transferts d'énergie linéique. **10, 110, 140.**

EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure)* **:** voir **XAS***. **15, 18, 25, 27, 114, 116, 117.**

Extractant : molécule dont l'affinité chimique particulière pour une espèce chimique donnée permet sa séparation dans un mélange de phases. **10, 13, 14, 16, 35, 67, 88, 103, 108-113, 115, 116, 118-120, 124, 126-133.**

Extraction (par solvant) **:** opération consistant à utiliser la différence d'affinité chimique d'une espèce entre des complexants en phase organique et des complexants en phase aqueuse pour assurer son transfert d'une phase à l'autre. Par convention, l'extraction correspond au transfert de la phase aqueuse vers la phase organique, et la **désextraction*** à l'opération inverse. **19, 26, 27, 33-35, 54-60, 64-71, 83, 102-132, 148.**

Facteur de décontamination : rapport entre la quantité d'impuretés dans le produit initial et dans le produit final lors d'une opération de purification. Ce facteur permet de quantifier l'efficacité de l'opération. **56, 59, 73.**

Fertile : se dit d'une matière dont les noyaux, lorsqu'ils absorbent des neutrons, donnent des noyaux **fissiles***. C'est le cas de l'uranium 238 qui conduit au plutonium 239. Une matière est dite **stérile*** dans le cas contraire. **8, 13, 33, 37, 39.**

FIMA *(Fission per Initial Metallic Atom)* : le FIMA est une unité de **taux de combustion*** d'un combustible nucléaire, exprimée en termes de proportion de fissions réalisées dans une population d'atomes de métal lourd. La correspondance avec le taux de combustion massique (MWj/tM) plutôt utilisé par les exploitants de réacteurs est : 1 % FIMA ≈ 9 500 MWj/tM. Ce taux de combustion peut être comparé au taux de combustion nominal des assemblages REP UO_2 et MOX qui est actuellement de 52 000 MWj/tM (5,5 % FIMA). **41, 99.**

Fissile (noyau) : noyau pouvant subir la **fission*** par absorption de **neutrons***. En toute rigueur, ce n'est pas le noyau appelé fissile qui subit la fission mais le noyau composé formé à la suite de la capture d'un neutron. **8, 13, 33, 37, 91-94, 103, 157.**

Fission : scission d'un noyau atomique en deux fragments. Cette transformation, qui est un cas particulier de désintégration radioactive de certains noyaux lourds, dégage une quantité importante d'énergie et est accompagnée par l'émission de neutrons et de rayonnement gamma. La fission des noyaux lourds dits « **fissiles*** » peut être induite par une collision avec un neutron. **7, 11, 13, 14, 39, 41, 155-160.**

Frittage : opération consistant à souder les grains d'une poudre compactée de métal ou de céramique, en chauffant cette poudre au-dessous de la température de fusion du matériau. **37, 139, 141, 143, 144, 145, 152.**

Gaine : enveloppe entourant la matière combustible, destinée à assurer son isolation et sa tenue mécanique dans le cœur du réacteur. **37, 39, 41, 45, 92, 97.**

GANEX *(Grouped Actinide Extraction)* **:** procédé chimique d'extraction groupée des actinides. **10, 89, 103, 104, 126-133.**

GIF ou **« Gen IV » :** noms courants pour désigner une collaboration internationale *(Generation IV International Forum)* visant à développer des systèmes nucléaires de quatrième génération. **8, 87, 89, 91, 140.**

Hydrométallurgie : procédé visant à l'extraction de métaux à partir de composés, après avoir dissous ces derniers dans une phase aqueuse. Les procédés hydrométallurgiques sont employés, entre autres, pour extraire l'uranium du minerai et pour séparer les actinides du combustible nucléaire usé. **9, 101-134.**

Inventaire en radionucléides : quantités de produits de fission et d'actinides contenus dans un combustible irradié exprimées généralement en Bq/gMLi ou en g/tMLi. Ces quantités et les spectres isotopiques associés dépendent de plusieurs paramètres tels que la nature du combustible et les conditions d'irradiation (taux de combustion…). Les inventaires moyens sont calculés à une date donnée à l'aide de code de calculs, alors que la répartition des inventaires, qui dépend des conditions d'irradiation et de la thermique du combustible, nécessite la mise en œuvre de moyens de caractérisation (microsonde électronique…). **101-103, 113, 165, 166**

Isotopes : formes d'un même élément dont les noyaux possèdent un nombre de protons identique et un nombre de neutrons différent. **8, 9, 11, 13, 39, 156-164.**

Lanthanides : éléments* terres rares de numéro atomique compris entre 57 et 71. Ce groupe correspond au remplissage de la sous-couche électronique 4f. Les lanthanides sont dotés de propriétés chimiques très voisines entre elles, et très voisines de celles des actinides. La séparation actinides/lanthanides dans le combustible nucléaire usé est un enjeu important. **10, 11, 15-17, 55, 102, 109, 112, 117, 118, 124, 148-150.**

Ligand : groupe chimique dont on envisage la liaison au sein de composés **complexes***. **15, 16, 21, 23-28, 72, 108-119**

MELOX : usine AREVA implantée à Marcoule pour la fabrication de combustible **MOX***. **7, 85, 141, 142, 143, 145.**

Monodenté : voir **Polydenté***. **27.**

MOX *(Mixed Oxides)* **:** mélange d'oxydes d'uranium (naturel ou appauvri) et de plutonium. **7, 34, 39, 47, 72, 73, 83, 84, 141-143, 165, 166.**

Neutrons rapides : neutrons* libérés lors de la fission, se déplaçant à très grande vitesse (20 000 km/s). Leur énergie est de l'ordre de 2 millions d'**électronvolts***. **8, 37, 46, 87, 91, 92, 141, 153, 157, 158, 160, 163.**

Neutrons retardés : neutrons* émis par les fragments de **fission*** avec un retard de quelques secondes en moyenne après la fission. Bien que représentant moins de 1 % des neutrons émis, ce sont eux qui, par ce décalage dans le temps, permettent in fine le pilotage des réacteurs. Voir aussi **Bêta effectif***. **160, 161.**

Pastille : petit cylindre de céramique à base d'uranium, de plutonium ou d'autres actinides servant de combustible nucléaire. **37, 40-42, 92, 93, 142-145, 165.**

Pearson : Selon Pearson, il est possible de prévoir la stabilité des **complexes*** entre acides et bases en classant ces derniers selon leur degré de dureté : les acides durs (petits et peu polarisables) se lient préférentiellement aux bases dures, et les acides mous (de grande taille et plus polarisables) aux bases molles. **15, 26, 108, 117.**

Période : durée au bout de laquelle la moitié des atomes radioactifs initialement présents a disparu en se désintégrant naturellement. **13, 126, 151, 155.**

PHÉNIX : prototype de **réacteur à neutrons rapides*** refroidi au sodium, implanté sur le site de Marcoule. **90, 92.**

Plutonium : élément formé par capture de neutrons par l'uranium dans le cœur des réacteurs nucléaires. Les **isotopes*** impairs du plutonium sont **fissiles***, ce qui fait du plutonium une matière nucléaire valorisable, par exemple sous forme de combustible **MOX***. **7-167.**

Polydenté : qualificatif d'un ligand susceptible de s'engager dans plusieurs liaisons (voir **Monodenté***, **bidenté***, etc.). **110**

Produits de fission : nucléides* produits soit directement par la **fission** nucléaire, soit indirectement par la **désintégration*** des fragments de la fission. **7, 13, 35, 36, 39-41, 52, 55-57, 79, 88, 89, 101, 131, 153, 162.**

Prolifération : dissémination incontrôlée des technologies nucléaires militaires, ou des matières utilisées par ces technologies. **8, 83, 86, 87-89, 103, 138, 140, 167.**

PUREX : procédé **hydrométallurgique*** de traitement du combustible usé, actuellement mis en œuvre industriellement pour extraire de ce dernier l'uranium et le plutonium encore valorisables au plan énergétique. Le procédé sépare ces deux éléments des actinides mineurs et produits de fission, considérés comme des déchets. **7-9, 33-85.**

Pyrochimie : chimie à haute température (plusieurs centaines de degrés C). La pyrochimie ne fait pas intervenir d'eau ni de molécules organiques, mais des métaux liquides et des sels fondus. **10, 90, 147-150.**

Pyrométallurgie : extraction de métaux à partir de composés, par voie **pyrochimique***. **10, 90, 147-150.**

Pyrophorique : se dit d'un matériau capable de s'enflammer spontanément à l'air. **20, 98, 142, 143.**

Radioactivité (radioactif) **:** propriété que possèdent certains éléments naturels ou artificiels d'émettre spontanément des particules α, β ou un rayonnement γ. Est plus généralement désignée sous ce terme l'émission de rayonnements accompagnant la **désintégration*** d'un élément instable ou la **fission***. **7-167.**

Radiolyse : dissociation de molécules par des rayonnements ionisants. **10, 13, 44, 60, 61, 125, 131.**

Radionucléide : isotope instable d'un élément qui décroît ou se désintègre spontanément en émettant un rayonnement. **7-167.**

Radiotoxicité potentielle (d'une certaine quantité de radionucléides, par exemple dans des déchets) **:** La radiotoxicité potentielle, définie comme étant le produit de l'inventaire en radionucléides par le facteur de dose « ingestion » desdits radionucléides, est un indicateur du pouvoir de nocivité de cette quantité de radionucléides en situation accidentelle. **72, 101, 102, 125, 126.**

Réacteur à neutrons rapides (RNR) **:** réacteur sans **modérateur*** dans lequel la majorité des fissions sont provoquées par des **neutrons*** présentant des énergies du même ordre de grandeur que celle qu'ils possèdent lors de leur production par fission. **37, 39-41, 87, 88, 91-94, 99, 141, 142, 157-166.**

Réaction en chaîne : suite de **fissions*** nucléaires au cours desquelles les **neutrons*** libérés provoquent de nouvelles fissions, à

leur tour génératrices de nouveaux neutrons provoquant de nouvelles fissions et ainsi de suite. 155.

Réactivité (neutronique) **:** quantité sans dimension permettant d'évaluer les petites variations du **facteur de multiplication *k***** autour de la valeur critique et définie par la formule $\rho = (k - 1)/k$. Sa valeur étant très petite, elle est généralement exprimée en cent millièmes, en prenant pour unité le **pcm*** (pour cent mille). Dans un réacteur, la réactivité est nulle lorsqu'il est **critique***, positive s'il est **surcritique*** et négative s'il est **sous-critique***. 160, 161.

REB : réacteur à eau bouillante. 34.

Recyclage : réutilisation en réacteur de matières nucléaires issues du **traitement*** du combustible usé. 7-167

REP : réacteur à eau pressurisée. 34.

RMN : résonance magnétique nucléaire. Technique d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un élément. 18, 114.

RNR : réacteur à neutrons rapides. 37, 39-41, 87, 88, 91-94, 99, 141, 142, 157-166.

RNR-G : réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz. 91-94, 103, 141.

RNR-Na : réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium. 91, 92, 103, 141.

SANEX : séparation des actinides par extraction. 10, 69, 88, 89, 103, 109-113, 118-120, 124-126.

Section efficace : mesure de la probabilité d'interaction d'une particule avec un noyau-cible, exprimée en **barns*** (1 barn = 10^{-24} cm^2). Dans le cas du **neutron***, par exemple, elle définit sa probabilité d'interaction avec les noyaux de la matière des différents constituants du cœur. La section efficace mesure la probabilité d'occurrence d'une réaction donnée entre des particules incidentes (par exemple des neutrons) et une cible (p. ex., des noyaux d'uranium). Pour les réacteurs nucléaires, on distingue principalement les réactions induites par les neutrons : fission, capture, et diffusion élastique. 155, 156, 162.

Spallation : réaction nucléaire mettant en jeu un noyau lourd-cible et une particule, le plus souvent un proton, accélérée jusqu'à une énergie de quelques centaines de millions d'électronvolts. Par collisions successives sur les nucléons du noyau cible, la particule incidente éjecte entre autres un grand nombre de neutrons. Un proton de 1 milliard d'électronvolts projeté sur une cible de plomb peut ainsi générer de 25 à 30 neutrons. 163.

Séparation : procédé chimique faisant partie des opérations de **traitement***, par lequel les différents éléments constituant le combustible usé sont séparés. Le procédé **PUREX*** isole l'uranium et le plutonium ; d'autres procédés chimiques plus avancés (**DIAMEX***, **SANEX***, **GANEX***) sont à l'étude pour séparer les actinides des lanthanides, ou les actinides entre eux. 7-167.

Sievert (Sv) : unité utilisée pour mesurer l'absorption du rayonnement par le corps humain. 102.

Sous-critique : un système est qualifié de sous-critique lorsque le nombre de **neutrons*** émis par **fission*** est plus faible que le nombre de neutrons disparaissant par absorption et par fuite. Dans ce cas, le nombre de fissions observé pendant des intervalles de temps successifs décroît. 48, 73, 137, 151, 159, 163.

Stockage (de déchets nucléaires) **:** installation dans laquelle les déchets sont placés, sans projet de reprise ultérieure. La reprise serait néanmoins possible dans le cas d'un stockage réversible (voir aussi **entreposage***). 9, 33, 34, 44, 53, 79-83, 101-104, 151-153, 166-167.

TALSPEAK : *Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes*. 89, 109, 113.

Taux de combustion : au sens propre, il correspond au pourcentage d'atomes lourds (uranium et plutonium) ayant subi la **fission*** pendant une période donnée. Couramment utilisé pour évaluer la quantité d'énergie thermique par unité de masse de matière **fissile*** obtenue en réacteur entre le chargement et le déchargement du combustible, il s'exprime en mégawatts·jour par tonne (MW·j/t). Le **taux de combustion*** de rejet est le taux auquel l'assemblage combustible, après plusieurs cycles d'irradiation, doit être définitivement déchargé. 36, 40, 47, 86, 92, 93, 99.

TBP : phosphate de tri-*n*-butyle (en anglais *Tri-Butyl phosphate*). Cette molécule est utilisée comme **extractant*** dans le procédé de séparation **PUREX***. 7, 13, 21, 34, 35, 55-61, 67, 76-78, 83, 104-112.

Traitement (du combustible usé) **:** opération consistant à séparer dans le combustible usé les matières valorisables du reste, qui est alors considéré comme un déchet et reçoit un conditionnement approprié. 33, 7-167.

Transmutation : transformation par une réaction nucléaire induite par des **neutrons*** (capture, **fission***) d'un **isotope*** en un autre. La transmutation est une option qui permettrait la fission de certains **actinides mineurs*** actuellement envoyés aux déchets. 11, 90, 101-103, 151-165.

Transuraniens : tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'uranium. En réacteur, noyaux lourds issus de l'uranium par capture **neutronique*** ou **désintégrations radioactives*** autres que la **fission*** qui se répartissent en sept familles d'**isotopes*** : uranium, neptunium, plutonium, américium, curium, berkélium et californium. 8, 10, 128, 149, 150, 159, 160.

UNGG : filière de réacteurs à uranium naturel, modérés au graphite et refroidis au gaz (CO_2). 34, 36.

UOX : combustible standard des **réacteurs à eau légère*** constitué d'oxyde d'uranium **enrichi*** en uranium 235. 34, 7-167.

URT : acronyme d' « Uranium de Re-Traitement ». Uranium provenant des opérations de traitement du combustible usé. 35, 71.

Vitrification : opération consistant à incorporer les déchets nucléaires dans du verre pour leur donner un **conditionnement*** stable, sous forme de colis susceptibles d'être **entreposés*** ou **stockés***. 9, 35, 53, 75, 76, 79-81, 101, 104, 126, 153, 167.

XANES : *X-ray Absorption Near Edge Structure*. (voir **XAS***). 16, 18.

XAS : spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet de mesurer les variations du coefficient d'absorption des rayons X dans un domaine d'énergie de quelques centaines d'électronvolts au-delà du seuil d'ionisation d'un élément chimique. Cette analyse renseigne sur les caractéristiques électroniques (degré d'oxydation) de l'élément analysé (**XANES***), ainsi que son l'environnement atomique : nature, distance et nombre d'atomes situés à proximité de l'élément analysé (**EXAFS***). 16, 18.

Table des matières

Préface 5

Introduction

La séparation des actinides : une brique majeure de l'électronucléaire durable 7

Propriétés physicochimiques des actinides

Les actinides : une découverte du XXe siècle 11
Les radionucléides dans les combustibles nucléaires 13
Les ions aquo des actinides 15
Quelques propriétés d'oxydo-réduction des actinides 19
- Cas des actinides majeurs (U et Pu) 19
- Cas des actinides mineurs (Np, Am et Cm) 21
- Cas des actinides « lourds » 22

Quelques propriétés de complexation* des cations d'actinides 23
- Cas de l'hydrolyse 23
- Cas général de la complexation en solution aqueuse 26
- Cas des ions nitrate 27
- Cas des ions peroxo 28
- Cas des ions oxalato 28

Conclusion et perspectives 31

Le procédé PUREX

Généralités sur les procédés de traitement 33
- Historique 33
- Situation française 34
- Principe et objectifs du procédé PUREX 34
- Mise en œuvre du procédé PUREX 35
- Bilan de fonctionnement du procédé PUREX 36
- Perspectives d'évolution 36

Quelques caractéristiques des combustibles nucléaires, intéressant leur traitement 37
- Les combustibles neufs 37
- Les combustibles irradiés 39

Objectifs techniques et contraintes spécifiques du procédé de traitement PUREX 43
- Spécifications des produits finis 43
- Limitation des rejets dans l'environnement 43
- Conditionnement des déchets 44
- Contraintes spécifiques 44

Les opérations de tête du procédé PUREX 45
- Le cisaillage des gaines de combustibles 45
- La dissolution du combustible 46
- La technologie des dissolveurs 47
- La stabilité des solutions de dissolution 50
- Le traitement des gaz de dissolution 52
- La clarification des solutions de dissolution 53

Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX 55
- Les cycles d'extraction 55
- La technologie des appareils d'extraction 60
- La modélisation du procédé PUREX. Le code PAREX 66

Élaboration des produits finis dans le cadre du procédé PUREX 71
Voies de conversion en oxyde de l'uranium 71
Voies de conversion en oxyde du plutonium 71
Production du PuO_2 par conversion oxalique dans les usines de retraitement d'AREVA La Hague 72
Gestion et traitement des effluents liquides 75
Effluents liquides aqueux 75
Effluents liquides organiques 76
Les déchets solides du procédé PUREX 79
Classification des déchets PUREX 79
Traitement et conditionnement des déchets de procédés et des déchets technologiques 79
Réduction des volumes et activité (PURETEX) 81
Vers une gestion groupée de l'uranium et du plutonium : le procédé COEX™ 83
Coextraire l'uranium et le plutonium : le procédé COEX™ 83
Coconversion de l'uranium et du plutonium dans le cadre de COEX™ 84

Les cycles du futur

Les options techniques de traitement et de recyclage 87
Les combustibles des réacteurs de génération IV 91
Choix du matériau fissile 91
Combustible pour le réacteur rapide à sodium 92
Combustible pour le réacteur rapide à gaz 92
Combustible pour le réacteur à très haute température RTHT 94
Caractéristiques des combustibles incorporant des actinides mineurs 95
Les procédés de tête de traitement des combustibles avancés 97
Déstructuration des combustibles gainés d'un métal 97
Déstructuration des combustibles gainés d'un composite céramique 98
Dissolution des combustibles avancés 99
Procédés hydrométallurgiques pour les cycles du combustible du futur 101
Introduction 101
La séparation du neptunium 104
La séparation du technétium 107
Stratégies pour la séparation des actinides mineurs Am et Cm par extraction par solvant 108
Vers des relations entre structures et propriétés d'extraction 114
Les procédés de séparation des actinides mineurs Np, Am et Cm 118
Les procédés de séparation du césium 126
La séparation groupée des actinides 128
La conversion des actinides 135
Nouveaux enjeux pour la coconversion des actinides 135
Développement des procédés de coconversion pour les cycles du futur 137
Vers le développement des procédés de coconversion des actinides à l'échelle industrielle 139
La refabrication des combustibles 141
Enjeux et contraintes de la refabrication 141
Spécificités des combustibles incorporant des actinides mineurs 141
Particularité du combustible carbure 142
Avancées des études de R&D 143
Perspectives 145
Les procédés pyrométallurgiques 147
Applications et limitations actuelles de la pyrochimie 147
Potentialités pour le nucléaire du futur 148
Procédés pyrochimiques à l'étude 148

Transmuter les radionucléides séparés ?

Stratégies de gestion des radionucléides 151
Comment transmuter ? 155
Les bases physiques de la transmutation 155
Caractéristiques neutroniques des actinides 156
Efficacité globale de transmutation en réacteurs 158
Bilan en neutrons 159
Conséquences de la transmutation des actinides sur la physique du cœur 160
Les différents modes de recyclage des actinides mineurs 161
Conséquences de la transmutation des actinides sur le cycle du combustible 161
Transmuter les produits de fission à vie longue ? 162
Les expériences d'irradiation en soutien aux développements des concepts de transmutation 163
Les scénarios de séparation-transmutation 165

Conclusion

Conclusion générale 167

Glossaire-index 169

Ont collaboré à cet ouvrage :

Michaël Lecomte (Responsable de thème)
Éric Abonneau,
Pascal Baron,
Claude Berthon,
Laurence Berthon,
Alain Béziat,
Isabelle Bisel,
Lucie Bonin,
Émilie Bossé,
Bernard Boullis,
Jean-Charles Broudic,
Marie-Christine Charbonnel,
Nathalie Chauvin,
Christophe Den Auwer,
Binh Dinh,
Jean Duhamet,
Jean-Michel Escleine,
Stéphane Grandjean,
Philippe Guilbaud,
Denis Guillaneux,
Dominique Guillaumont,
Clément Hill,
Jérôme Lacquement,
Michel Masson,
Manuel Miguirditchian,
Philippe Moisy,
Michel Pelletier,
Alain Ravenet,
Christine Rostaing,
Vincent Royet,
Alexandre Ruas,
Éric Simoni,
Christian Sorel,
Aimé Vaudano,
Laurent Venault,
Dominique Warin,
Alain Zaetta,

… et, bien sûr, l'ensemble des membres du Comité éditorial des monographies DEN :

Bernard Bonin (Rédacteur en chef), Alain Vallée (Centre CEA de Saclay), Martine Dozol (Centre CEA de Cadarache), Mickaël Lecomte (Centre CEA de Valhro), Bernard Bouquin (Direction de la Communication), Michel Beauvy, Georges Berthoud, Mireille Defranceschi, Gérard Ducros, Yannick Guérin, Yves Limoge, Charles Madic, Gérard Santarini, Jean-Marie Seiler, Pierre Sollogoub, Étienne Vernaz.

Commissariat à l'énergie atomique

e-den

Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire

Alors que le nucléaire civil connaît un véritable regain d'intérêt, il faut savoir aussi exactement que possible de quoi on parle, qu'il s'agisse du nucléaire proprement dit ou des sciences et techniques qui lui sont associées. Pourtant, les documents de synthèse de bon niveau scientifique sur ce type d'énergie sont rares… Pour combler cette quasi-lacune et donner à ses travaux l'éclairage qu'ils méritent, le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) dresse, sous forme de courtes monographies, un tableau complet des recherches en cours dans le domaine de l'énergie nucléaire civile.

Celles-ci étant pluridisciplinaires et de nature diverse, la série de monographies du CEA explore et synthétise des thèmes aussi différents, mais complémentaires, que les réacteurs du futur, le combustible nucléaire, les matériaux sous irradiation ou les déchets nucléaires…

S'adressant à la fois à des scientifiques dont ce n'est pas le domaine de compétence, mais qui sont en quête d'information, et à un plus grand public curieux de son environnement technologique présent et futur, les monographies du CEA présentent les résultats récents de la recherche dans leur contexte et avec leurs enjeux.

Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé

La séparation des actinides – Application à la gestion des déchets

Après son passage en réacteur, le combustible nucléaire usé contient encore beaucoup de matières valorisables au plan énergétique (uranium, plutonium), ainsi que des produits de fission et actinides mineurs qui représentent les résidus des réactions nucléaires. Le traitement-recyclage du combustible usé, tel qu'il est pratiqué en France, implique la séparation chimique de ces matières. Le développement de ce procédé et sa mise en œuvre industrielle représentent un haut fait de la science et de la technologie française.

Le traitement-recyclage permet à la fois une bonne gestion des déchets nucléaires et une substantielle économie de matière fissile. Récemment conforté par l'envolée spectaculaire du prix de l'uranium, il deviendra indispensable avec l'arrivée des réacteurs de la prochaine génération, à neutrons rapides.

Cette monographie fait le point sur le procédé chimique de traitement du combustible usé, dans ses variantes actuelle et future. Elle décrit les recherches en cours, en exposant les enjeux et les résultats récents obtenus par le CEA.

18 €

ISBN 978-2-281-11376-1
ISSN en cours

9 782281 113761