

Recherche de nouveaux extractants des actinides mineurs

Charles Madic* directeur de recherche

Summary : *Research for new extractants of minor actinides*

Long-term radiotoxicity of nuclear waste produced during spent nuclear fuel reprocessing can possibly be reduced if the minor actinides (neptunium, americium and curium) contained within these wastes are separated for their subsequent transmutation into short-lived radionuclides. For such a strategy, it is necessary to define minor actinide separation methods. Such a research is underway at the CEA in the framework of the SPIN programme. The main items of these researches are presented briefly in the present paper.

Mots clés : *Déchets nucléaires, actinides mineurs, extraction liquide-liquide.*

Key-words : *Nuclear wastes, minor actinides, liquid-liquid extraction.*

La nocivité potentielle pour les temps longs (supérieurs à trois siècles) des déchets nucléaires, conditionnés sous la forme de blocs de verre, issus des opérations de retraitement-recyclage des combustibles des réacteurs électrogènes réside principalement en la présence en leur sein de radionucléides à vie longue des éléments neptunium (^{237}Np), américium ($^{241-243}\text{Am}$) et curium ($^{243-245}\text{Cm}$), appelés actinides mineurs, par opposition aux actinides majeurs que sont l'uranium et le plutonium qui sont recyclés vers la fabrication de nouveaux combustibles.

Séparer ces actinides mineurs à vie longue en vue de les détruire par « incinération nucléaire », et ainsi de les transformer en radionucléides à vie courte, peut donc constituer une nouvelle gestion améliorée de ces déchets. Une seconde stratégie, moins ambitieuse, pourrait consister en un conditionnement spécifique des actinides séparés dans des matrices solides qui auraient des propriétés de confinement améliorées par rapport au verres nucléaires. Des recherches dans le domaine des séparations des actinides mineurs sont ainsi menées à la DCC dans le cadre du programme SPIN (séparation/incinération) établi pour satisfaire à la loi du 30 décembre 1991 sur les déchets nucléaires.

Stratégies des séparations et des recherches

La stratégie des séparations retenue découle de l'analyse du « champ de contraintes » existant. On a considéré tout d'abord que : - si des procédés de séparation des actinides mineurs sont mis en œuvre dans une usine de retraitement du futur, ceci serait opéré sur les effluents aqueux de haute activité (raffinats) issus du retraitement-recyclage des combustibles selon le procédé PUREX, - comme le neptunium est un actinide mineur susceptible d'être extrait par le phos-

phate de tri-*n*-butyle, extractant du procédé PUREX, il est logique d'envisager son extraction et sa séparation conjointement à celle de l'uranium et du plutonium lors des cycles d'extraction du procédé PUREX. En conséquence, *seule l'extraction et la séparation des deux actinides mineurs restants, l'américium et le curium, nécessitent le développement de procédés nouveaux.* Parmi les contraintes que l'on a considérées pour définir des axes de développement de ces nouveaux procédés, les plus sévères consistent en :

- 1 - des performances élevées de décontamination de l'effluent de haute activité vis-à-vis des actinides mineurs,
- 2 - une pureté importante des actinides mineurs séparés,
- 3 - une modification minimale de la composition de l'effluent de haute activité afin, en particulier, de ne pas induire de formation de précipités toujours susceptibles d'entraîner des radionucléides, dont les actinides mineurs, et donc de provoquer la chute des rendements de séparation,
- 4 - la minimisation de la génération de déchets solides par la mise en œuvre des nouveaux procédés de séparation,
- 5 - la nécessité pour les nouveaux systèmes de séparation développés de manifester des cinétiques rapides, afin de minimiser le volume des appareillages où seront réalisées ces séparations.

La prise en compte de ces contraintes, associée au fait que :

- les actinides Am et Cm existent à l'état d'oxydation (III) dans les effluents de haute activité, de même que les lanthanides (Ln), qui constituent environ un tiers des produits de

* Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), DCC/DRDD/SEMP, BP 171, 30207 Bagnols-sur-Cèze.
Tél. : 04.66.79.69.85. Fax : 04.66.79.61.63.
E-mail : madic@amandin-cea.fr

fission et qui sont beaucoup plus abondants que ceux-ci et dont il faut les séparer,

- ces effluents contiennent de l'acide nitrique en concentration élevée,

a conduit au choix d'un procédé mettant en œuvre l'extraction liquide-liquide, réalisée en trois étapes principales :

- 1) la co-extraction An(III), Ln(III), permettant la séparation de ce mélange d'avec environ les deux-tiers des produits de fission et également de l'essentiel de l'acide nitrique contenu dans l'effluent,

- 2) la séparation An(III)/Ln(III), qui doit être réalisée par extraction sélective des An(III), espèces les moins abondantes du mélange et donc moins « gourmandes » en agent d'extraction,

- 3) la séparation de l'américium vis-à-vis du curium.

En outre, le choix de ne pas générer de déchets solides secondaires a conduit à ne retenir comme réactifs chimiques pour les nouveaux procédés que des substances constituées uniquement d'atomes de carbone (C) d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N) et donc dégradables en gaz rejetables dans l'environnement à la fin de vie de ces réactifs dans les procédés. On a proposé de dire alors que ces réactifs respectent le « principe CHON ».

La stratégie des recherches retenue pour le développement de nouveaux procédés de séparation des actinides mineurs comporte les étapes suivantes :

- sélection d'une famille de molécules possédant le ou les groupements fonctionnels intéressants pour l'application visée,

- synthèse d'un grand nombre de molécules appartenant à la famille retenue,

- étude de chimie de base pour étudier les propriétés de la famille de molécules,

- optimisation de la formule de la molécule à retenir au sein de cette famille, susceptible de satisfaire un ensemble de critères de natures chimique et opératoire,

- études de développement visant à définir des diagrammes de flux pour les cycles d'extraction,

- qualification de ces diagrammes de flux par la réalisation de tests en boucle d'essais,

- développement et qualification de modèles informatiques de mise en œuvre des procédés.

On voit donc que le développement d'un procédé d'extraction liquide-liquide est un processus long et complexe.

Afin d'illustrer la difficulté du problème, revenons sur son aspect chimique, qui constitue le point de départ des études. Les critères auxquels doit satisfaire la molécule extractante qui sera retenue sont très nombreux, parmi ceux-ci les plus importants sont :

- son affinité à l'extraction et à la dés-extraction des actinides mineurs : un compromis doit être trouvé entre ces deux propriétés conduisant à ne retenir que des molécules ayant une affinité modérée pour les actinides mineurs, donc susceptible d'être modulée selon les besoins,

- cinétiques rapides d'extraction et de dés-extraction de ces actinides mineurs

- sélectivité de l'extraction pour les actinides mineurs : le plus possible de produits de fission ne doivent pas être extraits.

A ces critères s'ajoutent ceux requis pour une bonne mise en œuvre dans les cycles d'extraction :

- compatibilité de la molécule extractante avec un diluant industriel (les carbures aliphatiques sont les diluants préférés de l'industrie nucléaire),

- stabilité hydrolytique et radiolytique de l'extractant,

- pas de séparation du solvant en deux phases organiques (phénomène de troisième phase) lors de l'extraction de solutés, acide nitrique ou sels métalliques en concentrations macroscopiques,

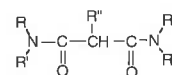
- régénération aisée des solvants dégradés en vue de leur recyclage.

Exemples de résultats récents

Afin d'illustrer le déroulement des recherches menées, des exemples de résultats récents portant sur le développement des procédés DIAMEX et de séparation An(III) / Ln(III) vont être décrits brièvement.

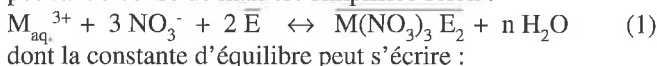
Le procédé DIAMEX

Le procédé DIAMEX (EXtraction par les DIAMides) est basé sur l'emploi d'extractants diamide de la sous-famille des malonamides, répondant à la formule :



dans laquelle R, R' et R'' représentent des radicaux alkyle ou oxyalkyle.

Ces extractants sont capables de se lier au sel métallique à extraire par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène des groupements carbonyle, formant ainsi un cycle à six atomes, particulièrement stable. On dit alors que l'extractant est bidendate (deux dents pour « mordre » le sel métallique). Ceci a été démontré avec nos collègues anglais de l'université de Reading, avec qui nous travaillons dans le cadre d'un contrat européen, par la détermination de la structure d'un composé cristallisé formé entre le nitrate de lanthane et le tétraéthylmalondiamide (voir la figure 1). Cette propriété, connue sous le terme de *chélation* permet d'accroître l'affinité de l'extractant pour les sels métalliques sans que celle relative à l'extraction de l'acide nitrique s'en trouve modifiée notablement. En conséquence, la sélectivité de la séparation : sel métallique/acide nitrique s'en trouve accrue, permettant l'extraction d'Am(III) et de Cm(III) de solutions d'acide nitrique concentré. Cette extraction s'accompagne de celles des lanthanides (III). Les mécanismes d'extraction des An(III) et Ln(III) sont complexes, puisque l'on a pu identifier deux mécanismes principaux. Pour des concentrations d'acide nitrique faible à moyenne, l'extraction procède par un mécanisme de solvation, la réaction d'extraction pouvant s'écrire de manière simplifiée selon :



$$K_{ex} = \{ [M(NO_3)_3 E_2] / [M_{aq}^{3+}] \cdot [NO_3^-]^3 \cdot [E]^2 \} \cdot \{ \gamma_1^{a_{H_2O}} / \gamma_2 \cdot \gamma_3^3 \cdot \gamma_4^2 \} \quad (2)$$

où γ_1 , γ_2 , γ_3 , et γ_4 sont les coefficients d'activité, respectivement, du complexe métallique extrait, de l'ion M(III), des

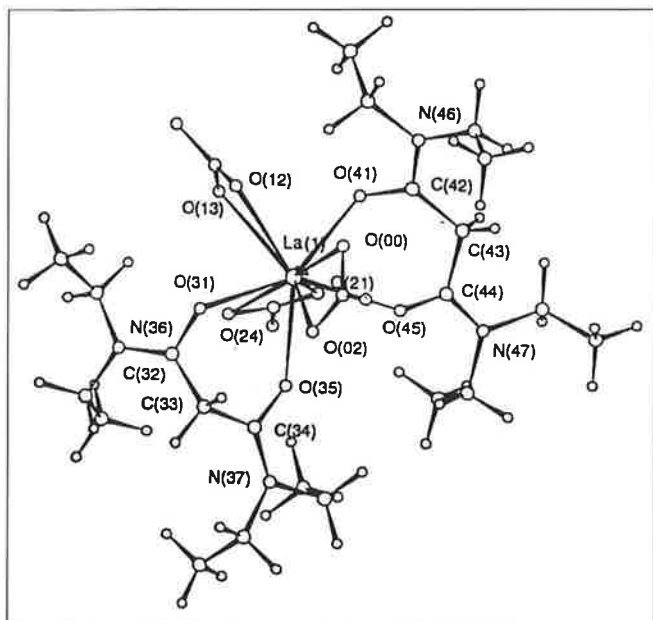
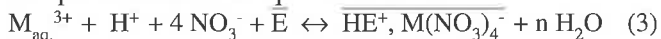


Figure 1 - Structure cristalline du solvate de formule $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}_2$, avec $\text{L} =$ tétraéthylmalondiamide (collaboration avec le département de chimie de Reading University, GB).

ions nitrate en phase aqueuse et de l'extractant E en phase organique et $a_{\text{H}_2\text{O}}$ représente l'activité de l'eau en phase aqueuse. La détermination de la constante thermodynamique K_{ex} est rendue très délicate suite à la difficulté qu'il y a de déterminer le second terme de l'équation (2), lié aux phénomènes d'écart à l'idéalité. Cette analyse est rendue encore plus complexe suite à l'existence des phénomènes mentionnés ci-dessous. En effet, pour des concentrations supérieures d'acide nitrique, ce mécanisme d'extraction par solvation laisse place progressivement à un second mécanisme correspondant à une extraction par formation de paires d'ions, que l'on peut écrire selon l'équation suivante :



Pour ce type de mécanisme, l'extractant diamide serait lié uniquement à un proton, tandis que l'ion métallique quant à lui, non lié à l'extractant, est engagé dans un complexe anionique avec quatre ions nitrate dont la charge est neutralisée par celle du cation formé par l'association de l'extractant et d'un proton.

Cette existence d'un mécanisme dual d'extraction de nitrates métalliques est l'une des grandes caractéristiques des extractants à fonction amide. Il paraît donc impératif de bien comprendre les raisons intimes qui conduisent à ces propriétés complexes.

Par ailleurs, il convient de préciser que cette description des propriétés extractives des diamides est volontairement simplifiée. On sait, en effet, que les molécules de diamides sont agrégées dans le solvant, soit sous forme de tétramères en solution dans les diluants aliphatiques, tel le dodécane, soit sous forme d'hexamères dans le benzène. Ces oligomères de diamides constituent des micelles inverses, dont les cœurs polaires contiennent certains des solutés extraits, dont l'eau, l'acide nitrique et peut-être les nitrates métalliques. Ces phénomènes de micellisation, dont l'étude avait été entreprise par résonance magnétique nucléaire (RMN) par Laurence Nigond lors de sa thèse de doctorat, soutenue

en 1992, fait actuellement l'objet d'une recherche basée sur l'utilisation de la technique de diffusion des rayons X aux petits angles, dans le cadre de la thèse de Corinne Verdier, détachée de Marcoule à Saclay, où elle travaille avec Didier Gazeau et Thomas Zemb du Service de chimie moléculaire (DRECAM/DSM).

L'optimisation de la formule de diamide susceptible de constituer le meilleur compromis vis-à-vis du champ de contraintes esquissé ci-dessus se poursuit et consiste à créer des molécules dont la nature et la structure des radicaux R, R' et R'' sont modulées. La molécule qui paraît aujourd'hui « idéale » est la diméthylodioctyl(diméthyl-2,2-butyl)éthoxymalonamide dont la synthèse est actuellement en cours.

Les séparations An(III)/Ln(III)

À l'issue de la mise en œuvre du procédé DIAMEX les An(III) se retrouvent avec les Ln(III) dans une solution aqueuse d'acidité nitrique modérée. Les Ln(III) étant beaucoup plus abondants que les An(III), il paraît logique de réaliser la séparation des deux groupes d'éléments par extraction sélective de ces derniers. Pour ce faire, il est possible de développer des systèmes de séparation basés sur l'emploi de molécules contenant des azotes comme atomes donneurs (donneurs mous) venant se lier aux ions des An(III). En effet, bien que cette interprétation ne soit pas acceptée unanimement, la plus grande extension spatiale des orbitales 5f des An(III) comparée à celles des orbitales 4f des Ln(III) confèrent aux liaisons entre les An(III) et des donneurs mous un caractère covalent plus prononcé que dans le cas de la liaison de ces mêmes donneurs avec les Ln(III). Partant de ce constat, nous avons développé deux axes de recherche basés sur l'emploi d'extractants azotés : la voie des dérivés alkylés de la tripyridyltriazine (TPTZ), et celle des picolinamides (figure 2).

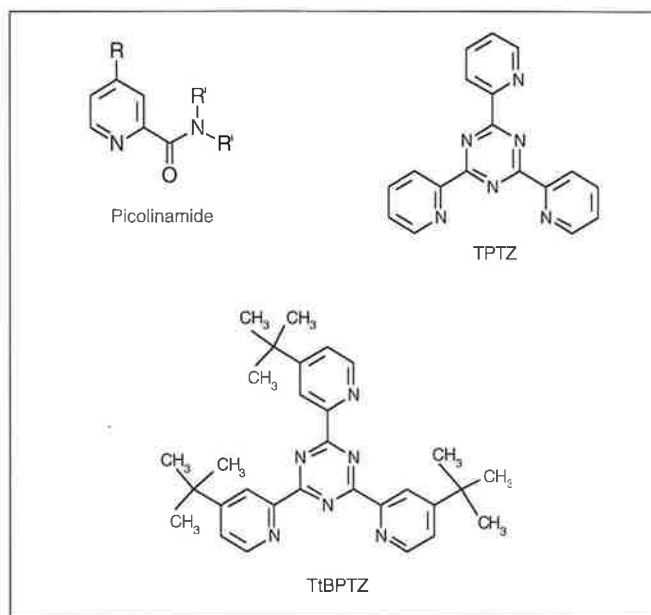


Figure 2.

Ci-dessous figurent quelques résultats récents relatifs à l'étude de ces deux systèmes.

Dérivés de la TPTZ

La tripyridyltriazine comprend un site complexant constitué de trois atomes d'azote où viennent se lier les ions métalliques. Cette molécule, qui permet la séparation de groupe An(III)/Ln(III), présente l'inconvénient d'une trop grande solubilité en solution aqueuse. Aussi, des dérivés moins hydrophiles de cette molécule ont-ils été préparés par nos collègues anglais de Reading, et en particulier la tri-*n*-tertiobutylpyridyltriazine (TtBPTZ). Pour extraire les An(III), il faut associer, dans un mélange synergétique, la TtBPTZ, source de sélectivité lors de la séparation An(III)/Ln(III), à un extractant acide HA, source d'anions lipophiles sur qui reposera principalement l'importance du transfert des An(III) entre les phases. Plus l'acide HA sera fort, plus le mélange synergétique sera apte à extraire les An(III) et les séparer des Ln(III) à partir d'une solution acide. L'« idéal » serait de pouvoir réussir cette séparation à partir d'une solution aqueuse d'acidité au moins égale à 0,5 mol/L, afin de faciliter la mise en œuvre industrielle du futur procédé.

L'équation d'extraction des An(III) par ces mélanges synergétiques peut s'écrire selon l'équation suivante :



avec E = TtBPTZ. Si l'on exprime le coefficient de distribution selon $D_{\text{An(III)}} = [\text{MA}_3\text{E}_n] / [\text{An}_{\text{aq}}^{3+}]$, à l'aide de l'équation (4), il est possible de montrer que $D_{\text{An(III)}}$ varie comme la puissance -3 de l'acidité de la solution aqueuse, prouvant ainsi l'importance capitale de la maîtrise de ce paramètre lors de la mise en œuvre d'un éventuel procédé basé sur ces systèmes. Récemment, en associant la TtBPTZ avec des acides α -cyanocarboxyliques, d'excellents résultats de séparations d'Am(III) vis-à-vis d'Eu(III), ions représentatifs des deux familles d'éléments à séparer, ont été obtenus par Clément Hill (figure 3), et ceci pour une acidité nitrique des solutions aqueuses relativement élevée (~ 0,1 mol/L). Il reste à obtenir d'aussi bons résultats de séparation pour des acidités supérieures.

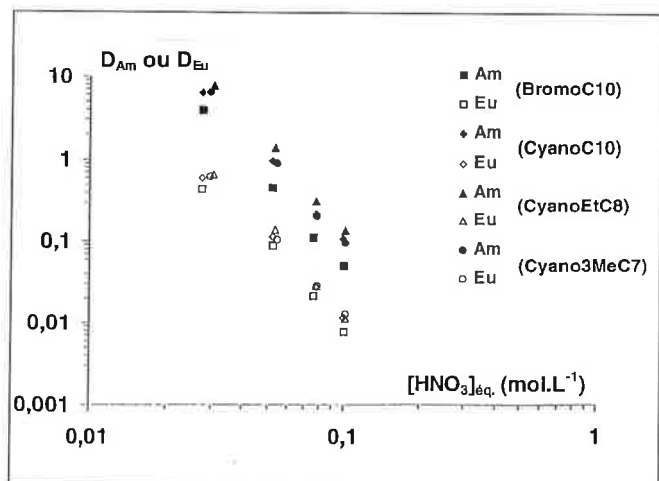
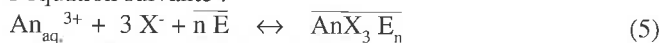


Figure 3 - Influence de la concentration d'acide nitrique sur l'extraction d'Am(III) et d'Eu(III) par des mélanges synergétiques constitués de TtBPTZ (0,02 mol/L) et d'acides carboxyliques (α -bromocaprique et divers α -cyanocarboxyliques) 1 mol/L dans le toluène (on notera la meilleure affinité des mélanges synergétiques pour Am(III) par rapport à Eu(III) et la meilleure efficacité des acides α -cyanocarboxyliques par rapport à l'acide α -bromocaprique qui sert de référence).

Picolinamides

Les picolinamides, étudiés par Pierre-Yves Cordier, dans le cadre de sa thèse de doctorat soutenue en juillet 1996, sont des extractants chélatants : l'ion métallique est lié à l'extractant via l'atome d'azote du cycle pyridinique, source de la sélectivité de la séparation An(III)/Ln(III), et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. L'extraction des sels métalliques par les picolinamides procède par un mécanisme de solvation, s'écrivant selon l'équation suivante :



Pour l'essentiel des études réalisées, l'anion X⁻ était l'anion nitrate. Parmi les diverses classes de picolinamides étudiées, celle constituée des picolinamides non substitués sur la fonction amide et rendus hydrophobes par greffage d'un radical alkyle en position 4 sur le cycle pyridinique reste la plus intéressante. L'augmentation de la longueur du radical alkyle, accroissant la lipophilie des molécules, se traduit par un renforcement de l'affinité des extractants pour le nitrate d'Am(III). Mais on observe sur la figure 4 qu'au-delà de 7 carbones dans cette chaîne alkyle, le gain en affinité pour Am(III) devient négligeable. Cette démonstration du rôle de la lipophilie des molécules extractantes, l'une des plus claires que l'on connaisse, sur leur aptitude à extraire des sels métalliques est d'une importance capitale pour l'ingénierie de molécules extractantes : au sein d'une même famille de molécules, on sait maintenant qu'il suffit de conférer à l'extractant une *lipophilie suffisante* et qu'il est vain d'accroître celle-ci inconsidérément.

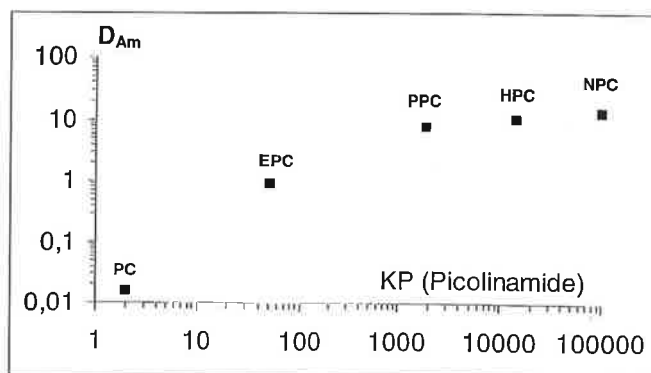


Figure 4 - Influence de la lipophilie des picolinamides sur leur aptitude à extraire Am(III). Le nombre de carbone du radical alkyle branché en position 4 sur le cycle pyridinique du picolinamide vaut : O (PC, 2 (EPC), 5 (PPC), 7 (HPC) et 9 (NPC) (extractant 1 mol/L dans le tétrachloroéthane, solution aqueuse : perchlorate de lithium 3 mol/L, acide nitrique : 0,1 mol/L).

Nouvelles méthodes de recherche

Il est apparu voici environ trois ans que notre démarche en ingénierie de molécules extractantes pourrait être radicalement améliorée sous réserve d'utiliser les outils de la modélisation moléculaire afin de concevoir et prédire des extractants aux propriétés extractives prédéterminées. Pour atteindre cet objectif lointain, une démarche progressive a été retenue consistant en l'emploi simultané d'un cer-

tain nombre d'outils « nouveaux » (tout au moins dans le domaine de la chimie extractive) parmi lesquels :

– l'analyse et le traitement au moyen de la thermodynamique et de la mécanique quantique des données de la littérature relatives à des systèmes de séparation An(III)/Ln(III) connus, travail confié au professeur Galina Ionova (chercheur de l'IPC de Moscou, détaché au SEMP pour 2 ans),

– la modélisation moléculaire proprement dite, mettant en jeu des calculs soit de mécanique quantique, soit de mécanique moléculaire. Dans ce domaine, Catherine Rabbe a établi, dans le cadre de sa thèse, qui a été soutenue le 7 juin 1996 à l'université de Rouen, une relation structure-activité pour le système d'extraction du nitrate d'uranyle par les extractants monamide,

– la détermination de l'ordre local autour de l'ion métallique (polyèdre de coordination) dans des composés d'extraction par des techniques d'absorption des rayons X émis par un rayonnement synchrotron, travail entrepris à LURE (Orsay) par Christophe den Auwer, scientifique post-doctorant récemment recruté au SEMP. Ces nouvelles méthodes de recherche, qui ont conduit récemment à des résultats très prometteurs, devraient se développer dans le futur.

Conclusions

Après ce bref panorama des recherches de systèmes extractants des actinides mineurs, on peut en conclure que l'intensité de ces recherches est vive. Il convient de rappeler qu'elles sont menées souvent en étroite collaboration avec des chercheurs appartenant à des organismes étrangers.

J'ai cité nos collègues anglais de Reading avec qui la collaboration dans le cadre d'un contrat européen a démarré en 1991, contrat qui s'élargit pour la période 1996-1998 à un ensemble plus vaste comprenant 7 partenaires : Reading (GB), Chalmers (Suède), TUI (Allemagne), ENEA (Italie), FZK (Allemagne), Jülich (Allemagne). On peut citer également les collaborations avec les japonais de PNC (depuis 1991) et JAERI (depuis 1994) et avec les russes de Minatom (début en 1996). On peut donc être confiant quant à la possibilité de proposer en temps voulu (2006) aux pouvoirs publics, un dossier scientifique et technique solide démontrant la faisabilité de mise en œuvre de procédés fiables de séparations des actinides mineurs.

MeterLab™

- Mesures de pH, de concentration ionique et de conductivité en appliquant les Bonnes Pratiques de Laboratoire.
- Etalons de conductivité et Solutions tampons pH certifiés suivant les recommandations du GUM⁽¹⁾ et des guides ISO 25⁽²⁾ et 31⁽³⁾.
- Prestations de service associées en métrologie, pour l'étalonnage et la vérification de produits et de chaînes de mesure complètes.

(1) GUM : Guide to the expression of uncertainty in Measurement.

(2) ISO 25 : General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

(3) ISO 31 : Contents of certificates of reference material.



Une gamme fiable en pH-métrie, ionométrie et conductimétrie



RADIOMETER ANALYTICAL S.A.

72, rue d'Alsace - 69627 Villeurbanne Cedex - LYON - France
Tél. +33 (0)4 78 03 38 38 - Fax. +33 (0)4 78 68 88 12

E-mail : radiometer@analytical.com - Internet : www.radiometer.tm.fr



RADIOMETER
COPENHAGEN

TACUSSEL
électronique