

Traitement chimique du combustible nucléaire usé

Charles Madic* directeur de recherche, professeur à l'INSTN

Summary : *Processing of the nuclear spent fuels*

Recycling of nuclear spent fuels aiming to prepare MOx (mixed oxide (U,Pu)O₂) fuels became since a few years a mature industry in France and in the world. This recycling requires chemical processing of the spent fuels in view of the separation of plutonium and uranium, valuable for their potential energy content, from the nuclear wastes i.e. fission products and minor actinides (neptunium, americium and curium). The chemical process employed world wide for nuclear fuel reprocessing is the so-called PUREX process based on hydrometallurgical operations. After dissolution of the spent fuel with a concentrated nitric acid solution, the required separations are performed by liquid-liquid extraction using an organic solvent made of a mixture of tri-n-butylphosphate diluted in aliphatic hydrocarbons. To master the implementation of these complex industrial operations, which involve redox, acido-basic, complexation and immiscible phase distribution reactions, the concepts of the analytical chemistry of solutions, for which professor Bernard Trémillon became famous, were found highly successful. The dissolution of nuclear spent fuels and the separations by liquid-liquid extraction will be presented in this article as examples. Analytical chemistry of solutions is also used today as a conceptual framework for the design of complementary separation methods of nuclear wastes, as in the case of neptunium, within the 30 December 1991 French law.

Mots clés : *Retraitement, combustibles nucléaires, extraction liquide-liquide, procédé PUREX, déchets nucléaires.*

Key-words : *Reprocessing, nuclear fuels, liquid-liquid extraction, PUREX process, nuclear wastes.*

Le recyclage du combustible nucléaire usé est, depuis plusieurs années déjà, une réalité industrielle majeure [1,2]. Ainsi, depuis 1995, chaque année aux usines de Cogéma/La Hague, environ 1 600 à 1 700 tonnes de combustibles nucléaires usés, en provenance de réacteurs électrogènes français et étrangers, sont retraitées et le plutonium ainsi séparé peut être utilisé pour la fabrication de combustibles MOx utilisables dans un nombre croissant de centrales nucléaires. Cette activité industrielle de Cogéma a ainsi généré un chiffre d'affaires de 14 milliards de francs pour l'année 1997 (pour les activités de transport et de retraitement des combustibles nucléaires usés).

En fait, l'objectif de cette activité est double :

- elle permet de **recycler la matière noble** à forte potentialité énergétique, constituée par l'uranium et le plutonium contenus dans ces combustibles usés, en vue de la fabrication de nouveaux combustibles. Ceci se traduit par une économie de matière première, l'uranium naturel, et une minimisation de l'inventaire de plutonium (matière dangereuse et sensible quant aux risques de prolifération) généré par l'activité de production d'énergie électrique d'origine nucléaire,
- elle permet de **conditionner les déchets nucléaires**, constitués de produits de fission (PF) et de produits d'acti-

vation, et de certains éléments transuraniens, tels le neptunium (Np), l'américium (Am) et le curium (Cm), encore appelés actinides mineurs. Ceci conduit au confinement garanti de ces substances radioactives et à un volume de déchets conditionnés près de cinq fois plus faible que serait celui correspondant au combustible irradié conditionné dans le même objectif pour une même quantité d'énergie électrique fournie aux consommateurs.

Le procédé chimique retenu dans toutes les usines de retraitement dans le monde est basé sur des techniques unitaires hydrométallurgiques, tout du moins pour ce qui concerne le « cœur » des opérations industrielles, c'est-à-dire celles visant principalement à séparer le mélange complexe de matières des combustibles nucléaires en trois flux : l'uranium, le plutonium et les déchets. Ainsi, c'est le procédé PUREX (Plutonium, Uranium Refining by EXtraction) qui s'est imposé partout. Ce procédé emploie principalement l'opération unitaire d'extraction liquide-liquide.

Les objectifs retenus pour le présent article sont les suivants :

- montrer l'importance de la chimie analytique des solutions, où s'est illustré le professeur Bernard Trémillon, pour la mise en œuvre des opérations industrielles du procédé PUREX,

- montrer que la chimie analytique des solutions, associées à d'autres approches chimiques, est encore aujourd'hui au cœur des recherches en cours pour définir de nouveaux modes de gestion des combustibles nucléaires usés et des déchets générés lors de leur retraitement-recyclage.

Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

* Direction du cycle du combustible, bât. 450, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : 01.69.08.82.07. Fax : 01.69.08.85.38.
E-mail : madic@amandin.cea.fr

Chimie analytique des solutions et retraitement du combustible nucléaire usé

Le combustible nucléaire usé

La majorité des réacteurs électrogènes dans le monde est constituée par la classe des réacteurs à neutrons thermiques ralentis par de l'eau ordinaire, qui sert aussi de fluide qui transporte la chaleur produite au cœur des réacteurs vers les générateurs de vapeur qui alimente les turbines entraînant les alternateurs. Ces réacteurs sont de deux types : à eau pressurisée ou bien à eau bouillante. Pour ces réacteurs, les combustibles sont constitués soit d'uranium enrichi en isotope fissile (^{235}U), présent sous forme de bioxyde UO_2 , soit d'un mélange UO_2 , PuO_2 , dit combustible MOx. A titre d'exemple, on peut reproduire les principales caractéristiques du combustible nucléaire usé de référence des usines de Cogéma-La Hague (tableau I).

Tableau I : Combustible nucléaire usé de référence pour le procédé de La Hague.

Matière :	UO_2
Enrichissement :	3,5 % ^{235}U initial
Énergie produite :	33 GWj/tonne d'uranium initial,
Durée de refroidissement :	3 ans,
Radioactivité :	26 PBq/t (due principalement aux produits de fission),
Composition :	
- matières nobles :	U = 955 kg/t (0,9 % ^{235}U , soit une teneur supérieure à la teneur naturelle égale à 0,71 %), Pu = 9,7 kg/t, dont 70 % d'isotopes fissiles (^{239}Pu et ^{241}Pu).
- déchets :	- produits de fission (PF) : 35 kg/t, - actinides mineurs : . Np = 0,43 kg/t, . Am = 0,32 kg/t . Cm = 0,025 kg/t
Forme :	Assemblage de section carrée constitué d'un faisceau d'aiguilles (17x17) de 4 à 5 m de long et environ 1 cm de diamètre dans lesquelles sont contenues les pastilles d' UO_2 .

Tableau II - Composition chimique des produits de fission (combustible de référence de La Hague).

Groupe	Famille	Abondance (en Ndm ³ /t ; PBq/t ou kg/t)
0	Gaz rares (Kr, Xe)	Kr = 96 Ndm ³ /t (0,3 PBq/t) Xe = 736 Ndm ³ /t
I	^3T et alcalins (Cs, Rb)	^3T = 6 TBq/t ; 3,977
II	Alcalino-terreux (Sr, Ba)	2,407
III	Yttrium et terres rares	10,198
IV	Zirconium	3,586
V	Chalcogènes (Se, Te)	0,527
VI	Molybdène	3,335
VII	Technétium	0,814
VIII	Platinoïdes (Ru, Rh, Pd)	3,892
Divers	Ag, Cd, Sn, Sb, etc.	0,216

La grande diversité des éléments contenus dans ces combustibles nucléaires usés se reflète particulièrement dans la composition et l'abondance des divers produits de fission qui se répartissent parmi de nombreuses classes d'éléments du tableau périodique (tableau II).

Le retraitement du combustible nucléaire usé

Objectifs et contraintes

Le principal objectif du retraitement du combustible nucléaire usé est de séparer l'uranium, le plutonium et les déchets de la manière la plus efficace possible. Pour les matières nobles récupérées U et Pu, il est ainsi exigé un très haut degré de **pureté** (leur concentration en produits de fission et actinides mineurs doit être de l'ordre de $1/10^7$ de leur concentration initiale dans le combustible usé avant retraitement) et **des pertes tolérées dans les déchets** très faibles. Ces performances très élevées doivent être obtenues tout en respectant un champ de contraintes très sévère, parmi lesquelles il faut citer :

- l'élimination des risques de criticité malgré les grandes quantités de matières fissiles mises en œuvre (U et Pu),
- des possibilités de rejet dans l'air et dans la mer extrêmement faibles pour la grande majorité des radionucléides mis en cause en regard de leur inventaire dans les combustibles usés,
- une fiabilité très élevée des installations, pour réduire de manière drastique les interventions, source potentielle d'exposition des personnels aux rayonnements, dont la loi définit strictement les limites,
- la radiosensibilité des espèces chimiques présentes dans les solutions aqueuses et organiques.

Choix pour le procédé de traitement chimique

Pourquoi l'hydrométallurgie ?

Le choix des industriels en terme de procédé s'est porté sur des techniques hydrométallurgiques, et plus particulièrement sur l'extraction liquide-liquide qui permet, outre de satisfaire aux objectifs assignés tout en respectant les contraintes fortes mentionnés ci-dessus, un fonctionnement continu et à distance des multiples opérations requises. Tout ceci permet bien sûr à ces opérations industrielles de ne nécessiter qu'une faible dépense d'énergie et ainsi d'avoir un coût minimal.

Pourquoi le milieu nitrique ?

Un milieu aqueux constitué d'une solution d'acide nitrique a été retenu comme dissolvant des combustibles nucléaires usés pour de multiples raisons, parmi lesquelles les plus importantes sont les suivantes :

- c'est un milieu oxydant, qui permet donc à la matrice d'uranium du combustible usé, constituée d'uranium (IV), de se dissoudre facilement, suite à son oxydation en U(VI),
- les nitrates métalliques ont en général une très grande solubilité dans les solutions aqueuses, ce qui permet l'emploi de solutions concentrées, d'uranium en particulier, autorisant ainsi de minimiser le volume des appareillages de procédé,
- le milieu nitrique présente, par rapport à d'autres milieux acide, une agressivité modérée pour les aciers classiques susceptibles d'être employés à la fabrication des appareillages de procédé, d'où une minimisation de leur corrosion,
- le recyclage de l'acide nitrique est aisé. Ceci permet une minimisation des déchets de procédé générés et aussi une économie de réactif.

Pourquoi le phosphate de tri-n-butyle (TBP) ?

- Le réactif qui s'est imposé pour la mise en œuvre des séparations requises par extraction liquide-liquide est le TBP de par :
- son affinité sélective en faveur des nitrates d'U(VI) et Pu(IV) par rapport à l'ensemble des produits de fission et des actinides mineurs présents dans les liqueurs de dissolution des combustibles nucléaires,
 - son affinité pour U(VI) et Pu(IV) aisément modulable, principalement par simple contrôle de la concentration d'ions nitrate des solutions aqueuses, d'où une conception aisée des cycles d'extraction-désorption,
 - son recyclage aisé après traitement de régénération. Le recyclage du TBP, comme dans le cas de l'acide nitrique, permet la minimisation des déchets secondaires générés et aussi une économie de réactif.

Le procédé PUREX

Généralités

Un schéma de principe du procédé PUREX est présenté à la figure 1. En général, on considère que les opérations réalisées lors du retraitement des combustibles nucléaires usés se répartissent en trois catégories successives :

- les opérations de **tête d'usine** sont relatives aux traitements mécaniques des assemblages combustibles. Il convient d'éliminer les pièces métalliques massives dites embouts de « tête » et de « pied » des assemblages combustibles, puis de mettre à nu la matière combustible par cisailage des faisceaux d'aiguilles en tronçons de quelques dizaines de mm de long. Les combustibles cisailés sont ensuite soumis à la dissolution sous l'action d'une solution concentrée d'acide nitrique. L'essentiel de la matière du combustible nucléaire usé se trouve ainsi dissous, à l'exception d'une faible fraction de certains produits de fission (Mo, Zr, Tc, platinoïdes) qui se retrouve dans de fines particules indissoutes (les fines), et des produits de fission gazeux, tels les gaz rares et l'iode, qui s'échappent du dissolvant avec les gaz de dissolution. Ces gaz sont traités en vue d'éviter la dissémination intempestive de radionucléides dans l'air, dont l'iode. Les tronçons de gaines, débarrassés de leur contenu en combustible, constituent une fraction

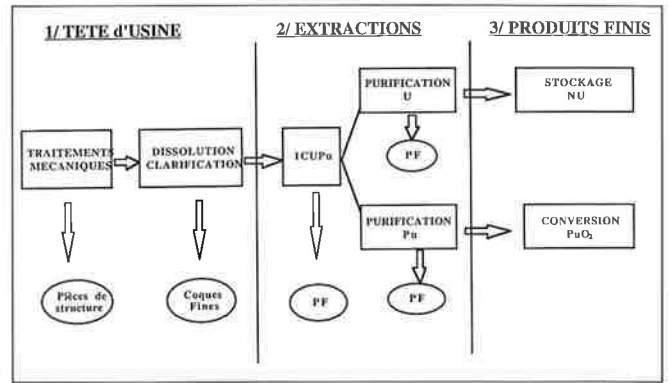


Figure 1 - Procédé Purex : principe.

importante des déchets solides générés lors des opérations de retraitement,

- les opérations de **cœur d'usine**, qui sont relatives aux séparations en trois flux des matières nucléaires présentes dans les liqueurs de dissolution des combustibles : (i) uranium purifié, (ii) plutonium purifié, (iii) déchets nucléaires. Ces séparations sont réalisées par extraction liquide-liquide à l'aide d'une solution de TBP dans un solvant aliphatique. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi nécessaires. Au cours du premier cycle (1CUPu), on réalise l'essentiel du « travail de séparation » : les trois flux de matière, U, Pu, déchets, sont pour leur grande majorité séparés. Pour satisfaire aux exigences de pureté des produits nobles, il faut soumettre les flux d'U et Pu issus du premier cycle d'extraction à des cycles de purification complémentaires.

Aux usines de La Hague, un et deux cycles de purification sont mis en œuvre pour, respectivement, les flux¹ d'U et de Pu issus du 1CUPu,

- les opérations de fin de retraitement concernent l'**élaboration des produits finis**. La solution d'uranium purifiée subit une concentration par évaporation. La solution concentrée de nitrate d'uranyle ainsi produite est stockée en attente de recyclage de l'uranium. Pour le plutonium, le produit fini est le bioxyde PuO₂. Les opérations réalisées pour sa préparation consistent successivement à : (i) précipiter le plutonium sous forme d'oxalate de Pu(IV), de formule Pu(C₂O₄)₂·6H₂O, par addition d'acide oxalique à la solution purifiée de plutonium issue du second cycle de purification du plutonium, (ii) séparer l'oxalate de Pu(IV) des eaux-mères par filtration, (iii) sécher et calciner l'oxalate de Pu(IV), ce qui conduit au produit fini PuO₂ ; du gaz carbonique et de l'eau sont dégagés lors de cette étape.

Exemples d'opérations unitaires impliquant la chimie analytique des solutions

Parmi les nombreuses opérations unitaires du procédé PUREX impliquant la chimie analytique des solutions, deux opérations, particulièrement riches quant à leur aspect chimique, ont été choisies. Il s'agit de la dissolution des combustibles et des cycles d'extraction liquide-liquide.

Dissolution du combustible

Les réactions chimiques mises en jeu lors de la dissolution du combustible nucléaire par une solution aqueuse

d'acide nitrique concentrée sont de type redox, acido-basiques et, *in fine*, de complexation de certains ions métalliques par les ions nitrate. Elles sont résumées dans le *tableau III*.

Tableau III - Principales réactions se déroulant lors de la dissolution des combustibles nucléaires.

<p>• Dissolution de UO₂ : réactions redox de stœchiométrie variable selon C_{HNO₃} et de complexation</p>	
$\text{UO}_2 + 8/3 \text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2/3 \text{NO} + 4/3 \text{H}_2\text{O}$ (1)
$\text{UO}_2 + 4 \text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (2)
<p>• Dissolution de PuO₂ : réactions acido-basique (3), redox (4), et de complexation</p>	
$\text{PuO}_2 + 4 \text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (3)
$3 \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 3 \text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{HNO}_3 + 2 \text{NO}$ (4)
<p>• Dissolution des produits de fission (III) et des éléments transuraniens (III) : réactions acido-basiques et de complexation.</p>	
$\text{M}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{M}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (5)
<p>• Dissolution d'autres produits de fission : réactions redox</p>	
Tc	$\rightarrow \text{Tc}(\text{VII})$ (6)
I	$\rightarrow \text{I} \rightarrow \text{I}_2$ (7)

Lors de la dissolution des combustibles nucléaires usés par une solution concentrée d'acide nitrique, il se déroule donc un ensemble de réactions très complexes pour lesquelles on note une imbrication de nombreuses propriétés des espèces en présence : propriétés redox, acido-basiques et, finalement, de complexation des ions métalliques par les ions nitrate du milieu aqueux. Cette complexité des phénomènes est renforcée par :

- leur localisation initiale, située à l'interface solide-solution,

- les couplages nombreux, tels l'implication dans les réactions de la phase gazeuse, qui s'enrichit en vapeurs nitreuses ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), et de l'enthalpie des réactions.

Ceci se répercute sur la cinétique de dissolution du combustible et sur l'état final de certaines espèces en solution, dont, en particulier, l'iode et le plutonium. Le potentiel chimique de la solution imposé par le couple $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ est tel que les ions iodure se trouvent oxydés en iode moléculaire qui est ainsi « poussé » vers la phase gazeuse d'où on le piègera (c'est ce que l'on recherche). Lors de l'élimination de l'excès de vapeurs nitreuses après la fin de la dissolution du combustible, le potentiel chimique de la liqueur de dissolution s'accroît encore, ce qui peut induire, si l'on attend trop longtemps, une oxydation partielle des ions Pu(IV) en Pu(VI) (réaction 4 du *tableau III*), ce qu'il faut éviter car ceci conduirait à une « perte » de plutonium avec les déchets lors de la mise en œuvre ultérieure du premier cycle d'extraction (l'affinité du TBP pour Pu(VI) est inférieure à celle manifestée pour Pu(IV)). A l'issue de cette étape, l'essentiel de l'inventaire des combustibles usés en U, Pu, actinides mineurs se retrouve dans la liqueur de dissolution avec environ 80 % de l'inventaire en produits de fission, les 20 % restants se répartissant, comme noté ci-dessus, entre le flux gazeux (gaz rares, iode) et les « fines de dissolution » (Zr, Mo, Tc, Ru, autres platinoïdes).

On note donc que cette opération de dissolution en milieu nitrique des combustibles nucléaires usés met en jeu une

« palette » de réactions chimiques très « colorée », et on comprend bien donc pourquoi les raisonnements de la chimie analytique des solutions ont été fructueux pour définir les conditions de mise en œuvre de ces dissolutions permettant d'en maîtriser le déroulement.

Les cycles d'extraction

Généralités

Les performances de séparation escomptées des cycles d'extraction sont très élevées, comme on le note dans le *tableau IV* qui rappelle brièvement la composition d'une tonne de combustible de référence du procédé de La Hague et celles des flux d'uranium et de plutonium purifiés à l'issue des cycles d'extraction. Comme mentionné ci-dessus, les objectifs de rendement de séparation et de pureté des matières séparées U et Pu sont très grands.

Tableau IV - Performances escomptées des cycles d'extraction (données/tonne de U initial irradié).

Composant	Combustible utilisé	Flux d'U purifié	Flux de Pu purifié
U	955 kg	950 kg	/
Pu	9,7 kg	/	9,69 kg
Activité β, γ	26 PBq	18,5 GBq	1,5 GBq
Activité α	0,26 PBq	0,25 GBq	/
Impuretés	/	/	60 g

L'extractant employé pour extraire sélectivement les matières énergétiquement valorisables, U et Pu, des liqueurs de dissolution des combustibles est le phosphate de *tri-n-butyle* : $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$, le TBP, qui est un liquide immiscible à l'eau. Afin d'obtenir des propriétés hydrauliques satisfaisantes des émulsions formées entre la phase organique et les solutions aqueuses, le TBP est dilué dans un solvant aliphatique à la teneur de 30 % en volume.

L'extraction de sels métalliques par le TBP procède par un mécanisme de solvation, comme l'indique la réaction (8) suivante :



les molécules de TBP se liant à l'ion métallique M^{n+} via leur oxygène phosphorylé.

La maîtrise des concentrations d'ions nitrate en solution aqueuse et de TBP libre dans le solvant permet de contrôler le sens du transfert du sel métallique (extraction ou dés-extraction), mais aussi la pureté du nitrate de M^{n+} si celui-ci est un macrocomposant du système d'extraction (pour le cas qui nous concerne, l'uranium). Il convient d'observer qu'une réaction concurrente à la réaction (8) se manifeste toujours, et dont il faut bien sûr tenir compte. Il s'agit de l'extraction de l'acide nitrique qui est le soluté majeur des solutions aqueuses :



L'emploi du TBP pour réaliser les séparations requises pour le traitement chimique des combustibles nucléaires usés est idéal à cause de ses différences d'affinité pour les nitrates métalliques présents dans les liqueurs de dissolution.

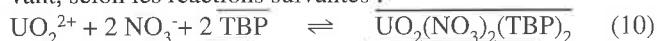
L'affinité du TBP pour les nitrates d'U(VI) et de Pu(IV) est grande tandis que celles relatives à la majorité des autres espèces métalliques présentes (PF et actinides mineurs) sont faibles, sauf pour les PF Zr et Tc, dont l'élimination des solvants requiert la mise en œuvre de lavages spécifiques du solvant chargé en espèces métalliques. Le *tableau V* rappelle les affinités du TBP pour les nitrates des actinides présents dans ces milieux. La connaissance de ces données est essentielle à la compréhension des cycles d'extraction décrits brièvement ci-après.

Tableau V - Aptitude à l'extraction des nitrates d'actinides selon leur degré d'oxydation.

Élément	État d'oxydation			
	III	IV	V	VI
U	/	+	/	++
Np	/	+	-	+
Pu	-	++	/	+
Am	-			
Cm	-			

+ : bien extrait ; ++ : très bien extrait ; - : pas extrait
/ : état d'oxydation n'intervenant pas dans les opérations du retraitement des combustibles.

Ainsi, l'uranium et le plutonium, qui se trouvent présents dans les liqueurs de dissolution des combustibles usés sous forme, respectivement, de nitrates d'U(VI) et de Pu(IV), se trouvent extraits, lors du contact des ces liqueurs avec le solvant, selon les réactions suivantes :



La différence d'affinité entre U(VI), Pu(IV) et les autres espèces métalliques présentes dans les liqueurs de dissolution des combustibles n'est pas telle qu'un seul contact entre ces liqueurs et le solvant suffise à obtenir les performances de séparation escomptées. Il est ainsi nécessaire de réaliser ces opérations d'extraction de manière multi-étagée à contre-courant. Un premier cycle d'extraction permettra, comme indiqué ci-dessus, la séparation « grossière » des trois flux de matière U, Pu et impuretés, tandis que des cycles de purification complémentaires seront mis en œuvre sur les flux d'U et Pu issus du premier cycle.

Intéressons-nous, à titre d'exemple, à la conception et la mise en œuvre de cycles d'extraction. Deux exemples ont été retenus qui peuvent être mis en œuvre pour un premier cycle d'extraction d'U et Pu : il s'agit d'un cycle simple de co-extraction et co-dés extraction U+Pu et de l'étape, plus complexe, de séparation U/Pu, intégrée à un premier cycle d'extraction de l'uranium et du plutonium.

Cycle de co-extraction et de co-dés extraction U+Pu

Le schéma de principe d'un tel cycle est reproduit à la *figure 2*. Ce cycle comprend plusieurs sections :

- la section d'**extraction** dans laquelle l'extraction de U et Pu est réalisée à contre-courant par mise en contact de la « charge » (liqueur de dissolution du combustible) avec le solvant,

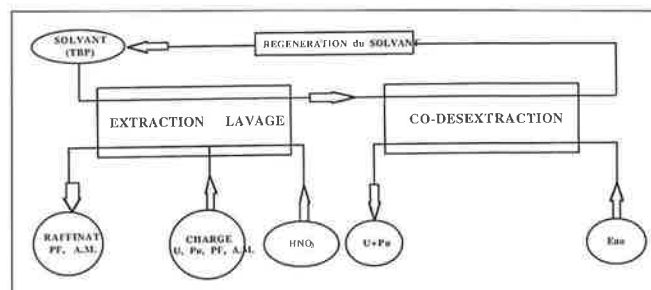


Figure 2 - Cycle de co-extraction/co-dés extraction.

- la section de **lavage** : le solvant chargé de nitrates métalliques (U(VI) et Pu(IV) principalement), issu de l'étage d'extraction où est introduite la charge, doit être lavé pour faire refluer en solution aqueuse les impuretés ayant accompagné U et Pu dans le solvant. Ceci est réalisé par mise en contact à contre-courant du solvant chargé en nitrates métalliques avec une solution aqueuse d'acide nitrique. Ce flot de solution de lavage rejoint le flot de charge et c'est ce mélange de flots qui, débarrassé de son contenu en U et Pu, constitue le raffinat de très haute activité qui contient la majorité des PF et la quasi-totalité des actinides mineurs. Le solvant qui sort de la section de lavage contient la quasi-totalité de U et Pu, déjà presque purs,

- la section de **co-dés extraction** dans laquelle le solvant se « décharge » en U et Pu, suite à sa mise en contact à contre-courant avec de l'eau (très légèrement acidulée),

- la section de **régénération du solvant** dans laquelle on élimine les impuretés métalliques résiduelles et les faibles quantités de produits de dégradation du solvant, dont la présence serait préjudiciable à un bon déroulement des opérations après recyclage du solvant. Ainsi, le solvant qui n'est que le « moyen » des séparations, « tourne-t-il en rond » dans ce cycle d'extraction où il se trouve à peine consommé. Ceci est aussi le cas pour les autres cycles d'extraction.

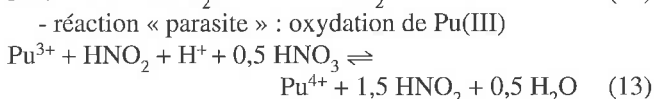
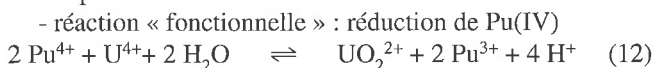
Ainsi, dans un cycle de co-extraction, co-dés extraction U+Pu, les réactions chimiques essentielles mises en jeu sont les réactions (10) et (11) que l'on module dans le sens de l'extraction ou de la dés extraction par la simple maîtrise de la concentration des ions nitrate des solutions aqueuses.

Un modèle informatique de ces opérations a été élaboré. Il est basé sur les équations d'extraction de U(VI), Pu(IV) et HNO₃ (équations (10), (11) et (9)) et sur une représentation simplifiée des isothermes d'extraction de ces solutés. Ce modèle permet le calcul prédictif des profils de concentrations des divers solutés dans les phases aqueuses et organiques qui circulent dans les cascades d'extracteurs, à la fois pour les conditions de régimes permanents et transitoires.

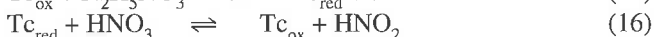
Cycle de séparation U/Pu

Il est possible de concevoir un cycle de séparation U/Pu en utilisant les propriétés redox et de partage entre les phases organiques et aqueuses des divers nitrates d'U et de Pu. Ainsi, l'emploi d'une solution d'U(IV) permet-elle la réduction de Pu(IV) en Pu(III), le plutonium étant en conséquence (voir *tableau V*) dés extrait du solvant. Par contre, l'excès d'U(IV) utilisé peut être extrait par le solvant. Un réactif chimique à base d'uranium (U(IV)) permet donc la

séparation U/Pu ! Les espèces U(IV) et Pu(III) étant métastables dans le milieu, car oxydables par les ions nitrate, il convient de les « protéger » par ajout de nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5NO_3$), dont le rôle est de garantir l'absence dans les solutions aqueuses d'acide nitreux, HNO_2 , dont la présence induirait l'oxydation catalytique réductrice d'U(IV) et de Pu(III) par l'acide nitrique. Il convient aussi, à cette étape, de garantir la non-occurrence de réactions parasites secondaires, telles celles dues à la présence du produit de fission technétium (Tc), qui induit la destruction du réactif protecteur : le nitrate d'hydrazinium. Les réactions redox essentielles se déroulant, ou susceptibles de se dérouler, à cette étape de séparation U/Pu par dés-extraction réductrice du plutonium du solvant « chargé » sous l'action d'U(IV) sont reproduites ci-dessous :



- réactions parasites « secondaires » : destruction du nitrate d'hydrazinium



Nota : les formes Tc_{ox} et Tc_{red} , formes oxydée(s) et réduite(s) du technétium, n'ont pas à ce jour été identifiées avec précision.

L'ensemble des données relatives à ces réactions très complexes ainsi que les données de partage entre les phases organiques et aqueuses des divers solutés en jeu ont été introduites comme banque de données d'un code informatique du procédé. Ce code, dénommé PAREX [3], permet, à l'aide d'une station de travail informatique, le calcul des profils de concentration des solutés dans les solutions organiques et aqueuses circulant le long de la cascade d'extracteurs, tant en régime permanent que transitoire. La figure 3 présente de tels profils de concentration (concentration du soluté en fonction du numéro de l'étage de la cascade d'extracteurs) en régime permanent dans les sections de séparation U/Pu et de lavage au solvant du flux aqueux de Pu(III) d'un cycle de séparation U/Pu. On observe que, bien que les phénomènes chimiques mis en jeu soient d'une extrême complexité, avec existence de très nombreux couplages, un excellent accord entre calcul (courbes) et expérience (points) est observé, ce qui prouve, là encore, la puissance des méthodes de la chimie analytique des solutions.

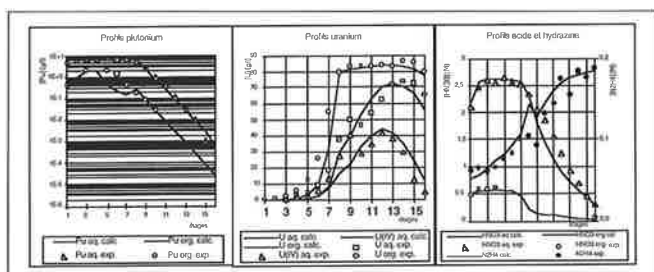


Figure 3 - Procédé PUREX : profils de concentration des solutés dans la cascade de mélangeurs-décanteurs lors de la séparation uranium/plutonium.

Vers une nouvelle gestion des combustibles nucléaires usés ?

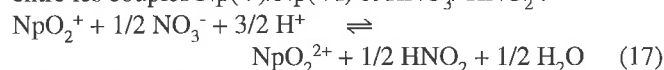
Généralités

La loi du 30 décembre 1991, dite loi Bataille, demande aux « acteurs du nucléaire », organismes de recherche et industriels, comme par exemple le CEA, le CNRS, la COGEMA, l'ANDRA et EDF, de considérer pendant une période de 15 ans (rendez-vous est pris en 2006) la gestion des déchets nucléaires issus des activités de production d'énergie électrique, en proposant, le moment venu, de nouvelles méthodes de gestion de ces déchets. Ainsi, l'axe 1 de la loi (qui en comprend 3) demande que des méthodes nouvelles soient définies permettant de séparer les déchets nucléaires (actuellement mélangés dans les déchets de haute activité soumis à la vitrification qui assure leur inertage) en deux catégories : les déchets comprenant des radionucléides à courtes périodes de demi-vie ($t_{1/2} \leq 30$ ans) toujours justifiables d'un conditionnement d'inertage, des déchets comprenant des radionucléides à plus longue vie, qui, après séparation, pourront faire, en particulier, l'objet d'une transmutation en radionucléides à vie courte ou bien encore en nucléides stables. La Direction du cycle du combustible du CEA est donc engagée dans le développement de procédés de séparation des éléments comprenant des radionucléides à longue période de demi-vie, parmi lesquels, en particulier, les actinides mineurs, Np, Am, Cm, et le césium. La stratégie de développement des recherches consiste ainsi, tout d'abord, à exploiter les potentialités du procédé PUREX pour des séparations complémentaires à celles de U et Pu actuellement opérées industriellement, puis à définir de nouvelles méthodes pour les éléments dont la séparation ne peut être envisagée avec le procédé PUREX, comme par exemple l'américium, le curium ou encore le césium. A ce jour, l'essentiel des efforts consentis a concerné le développement de procédés d'extraction liquide-liquide, renouvelant de la sorte l'importance de la chimie analytique des solutions [4].

Afin d'illustrer l'importance de ce mode de raisonnement à la résolution des nouveaux problèmes de séparation, j'ai retenu le cas de l'extraction du neptunium, que l'on peut envisager dans le cadre d'un procédé PUREX « aménagé ».

Extraction du neptunium selon le procédé PUREX

Le neptunium existe dans les liqueurs de dissolution des combustibles nucléaires sous forme Np(V), peu extractible par le TBP, et Np(VI), extractible par le TBP (voir tableau V). L'extraction quantitative du neptunium par le TBP nécessite donc son oxydation totale en Np(VI). La réaction chimique, clé de l'extraction quantitative du Np, est la réaction redox suivante se déroulant en phase aqueuse entre les couples Np(V)/Np(VI) et HNO_3/HNO_2 :



La maîtrise de cette réaction est délicate car :

- HNO_2 est le **catalyseur** dont la présence est nécessaire à l'oxydation rapide de Np(V),

- **trop de HNO_2 s'oppose à la quantitativité** de l'oxydation de Np(V) (déplacement de l'équilibre (17) vers la gauche),

- une « balance » subtile entre cinétique et thermodynamique de la réaction (17) est donc nécessaire.

Des études approfondies de la réaction (17) ont été réalisées ces dernières années au CEA/Marcoule, au cours desquelles ses aspects cinétiques et thermodynamiques ont été « revisités » (cette réaction a fait l'objet par le passé de nombreuses études, tant aux États-Unis, qu'en France, en Allemagne et au Japon) en prenant en compte de manière rigoureuse les phénomènes d'écart à l'idéalité thermodynamique [5]. Les résultats de ces études ont été utilisés pour interpréter les résultats de séparation du neptunium selon un schéma du procédé PUREX, obtenus au cours des années 70 au CEA/Fontenay-aux-Roses, à l'aide d'une version nouvelle du code informatique PAREX [6]. La figure 4 montre qu'il existe un excellent accord calcul/expérience pour les profils de concentration du neptunium dans les solutions organiques et aqueuses circulant dans les sections d'extraction et de lavage d'un cycle d'extraction réalisé en absence d'uranium. Ces résultats de calcul sont en très nets progrès par rapport à ceux du passé. Par contre, lorsque l'uranium (VI) est présent dans la solution contenant le neptunium, l'accord calcul/expérience est médiocre. En conséquence, des études de chimie analytique des solutions sont encore nécessaires pour identifier le ou les phénomènes responsables de cette mauvaise modélisation du neptunium lors de la réalisation d'un premier cycle d'extraction du procédé PUREX. Il ne fait par contre aucun doute, aux acteurs de cette recherche, que la solution aux problèmes identifiés viendra d'une compréhension plus fine de la chimie analytique de ces solutions complexes.

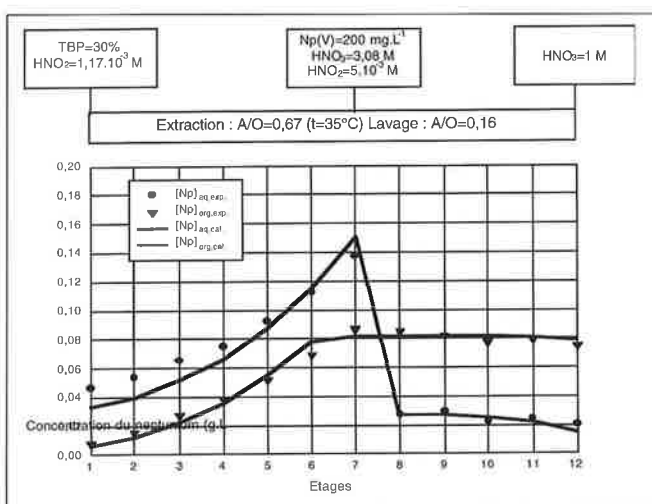


Figure 4 - Procédé PUREX : profil de concentration du neptunium dans la cascade de mélangeurs-décanteurs.

Conclusions

La chimie analytique des solutions, où s'est brillamment illustré le professeur Bernard Trémillon, s'est révélée une

discipline chimique essentielle à la conception et la maîtrise des opérations chimiques de traitement des combustibles nucléaires usés. Des progrès sont encore attendus dans la précision des prédictions du code informatique du procédé par la prise en compte des phénomènes d'écart à l'idéalité thermodynamique des solutés concernés, tant en phase aqueuse qu'en phase organique, ce dernier point étant encore à ce jour resté assez obscur.

Dans le futur, la gestion des combustibles nucléaires sera peut être confrontée à de nouveaux défis, tels ceux consistant en la séparation des éléments comprenant des radionucléides à longue période de demi-vie. De nombreuses recherches sont actuellement en cours dans ce domaine à la Direction du cycle du combustible du CEA, qui concernent le développement de procédés hydrométallurgiques de séparation, pour lesquels les raisonnements de la chimie analytique des solutions constituent toujours le cadre conceptuel en vue d'actions de recherche. Il est néanmoins clair qu'une association des méthodes de raisonnements de la chimie analytique des solutions avec celles d'autres domaines de la chimie, telles les chimies structurale, de coordination et de la modélisation moléculaire, permettra une approche plus rationnelle du développement de nouveaux procédés de séparation, dont la mise en œuvre industrielle sera peut-être requise dans le futur.

Remerciements

Je profite de l'occasion qui m'est donnée de remercier chaleureusement le professeur Trémillon, qui a été mon maître lors de la préparation de mes doctorats de 3^e cycle (1967) et d'État (1975), pour le soutien et la confiance qu'il m'a toujours accordés.

Références

- [1] Bourgeois M., Retraitement du combustible, *Techniques de l'ingénieur, Traité mécanique et chaleur*, 1994, B 3650, p. 1-36.
- [2] *Revue Générale Nucléaire*, numéro spécial, août 1998.
- [3] (a) Boullis B., Baron P., *Proceedings of Extraction'87, Downreay, (UK), June, 22-26, 1987*, I. CEM.E Symposium Series n° 103, Ed. Pergamon Press, 1987, p. 323-330 ; (b) Baron P., Duhamet J., *Proceedings of ISEC'88, Moscow (SSSR), July, 18-24, 1988*, p. 204-206 ; (c) Dinh B., Mauborgne B., Baron P., Mercier J.P., *Proceedings of the OECD/NEA CSNT Specialist Meeting on Safety and Risk Assessment in Fuel Cycle Facilities, Tokyo (Japan), October, 7-11, 1997* ; (d) Dinh B., Mauborgne B., Baron P., *Proceedings of ESCAPE2, Toulouse (France), October, 5-7, 1992*.
- [4] Boullis B., *Les déchets nucléaires. Un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1997, p. 69-92.
- [5] (a) Gaquer I., thèse de doctorat, université Paris XI, Orsay, 1996 ; (b) Gaquer I., Moisy Ph., Madic C., *Proceedings of NRC4, St Malo (France), September, 8-13, 1996* ; (c) Moisy Ph., Rapport scientifique CEA/DCC, 1997, p. 108-113.
- [6] Travail réalisé à Marcoule au CEA/DCC par B. Dinh, H. Roussel, C. Sorel et P. Baron. Je remercie B. Dinh de m'avoir fourni les informations présentées ici relatives aux cycles d'extraction du procédé PUREX.

Note

- 1 Dans le nouvel atelier R4 de La Hague, un seul cycle de purification du plutonium sera suffisant pour obtenir les performances requises.