

Le recyclage des actinides présents dans les combustibles nucléaires usés

Une contribution significative pour un nucléaire de 4^e génération durable

Christophe Poinssot et Dominique Warin

Résumé La renaissance de l'énergie nucléaire dans un contexte de développement durable nécessite d'optimiser les cycles nucléaires actuels et de recycler l'ensemble des matières valorisables encore présentes dans les combustibles nucléaires après leur première utilisation en réacteur. C'est le cas de l'ensemble des actinides : l'uranium et le plutonium en premier lieu, mais également des actinides mineurs qui contribuent largement à la toxicité des déchets nucléaires ultimes qui devront être stockés en milieu géologique. La R & D développe ainsi de nouveaux procédés chimiques basés sur l'extraction liquide/liquide à l'aide de molécules organiques possédant des affinités spécifiques pour les actinides. Cet article dresse un état des lieux des résultats récents et des développements en cours dans le cadre notamment de la loi française du 28 juin 2006 sur la gestion des matières et des déchets nucléaires.

Mots-clés **Énergie, nucléaire, actinides, séparation, génie chimique, extraction liquide/liquide, déchets nucléaires.**

Abstract **Recycling the spent nuclear fuel actinides: a major contribution to the sustainability of the 4th generation nuclear energy systems**

In line with the emerging objective of sustainable development, renaissance of nuclear energy requires optimizing current nuclear fuel cycles to recycle all the potentially energetic elements which are still present within the spent nuclear fuel after their first use in reactor. That concerns basically the actinides, first of all uranium and plutonium, but also the minor actinides, which represent the most significant part of the long term radiotoxicity of the nuclear waste to be disposed off deep underground. Current R&D aims to develop chemical processes based on liquid/liquid extraction using organic molecules presenting specific affinity for actinides. This paper aims to give an overview of the recent French results and the current developments which are performed within the framework of the French Waste Management Act from 28th June 2006.

Keywords **Energy, nuclear, actinides, separation, chemical engineering, liquid/liquid extraction, waste management.**

L'nergie nucléaire connaît dans de nombreux pays un renouveau certain depuis quelques années du fait de ses avantages avérés dans un contexte énergétique international dominé par la lutte contre le réchauffement climatique et les tensions sur les marchés pétroliers : le nucléaire permet en effet de produire de l'électricité pratiquement sans émettre de CO₂ et avec une très faible dépendance aux tensions géopolitiques. Les ressources en uranium sont en effet largement réparties à la surface du globe et son coût ne contribue qu'à 5 % du coût final de l'électricité.

Dans ce contexte de renaissance du nucléaire et de développement probable à moyen terme du parc de réacteurs existant, c'est un enjeu primordial que de développer des nouveaux cycles industriels qui répondent encore plus largement aux enjeux du développement durable, notamment en limitant la quantité et la nocivité des déchets nucléaires ultimes et en recyclant autant que faire se peut toutes les matières potentiellement valorisables [1]. C'est tout l'enjeu de la R & D sur le recyclage des combustibles nucléaires sur laquelle la communauté scientifique française est fortement investie.

Après quatre années en réacteur au cours desquelles ils produisent par leur fission de la chaleur génératrice

d'électricité, les combustibles nucléaires composés initialement de pastilles d'oxydes d'uranium (combustibles UOX) ou d'uranium et plutonium (combustibles MOX) présentent une composition chimique radicalement modifiée par les réactions nucléaires : près de 4 % de l'uranium initial a en effet fissionné, donnant naissance à des composés de masse atomique intermédiaire (les produits de fission, PF), alors que près de 1,1 % de composés de masse atomique supérieure, plutonium et actinides mineurs (AM : neptunium, américium, curium) ont été formés par capture de neutrons à partir d'uranium. Or, il s'avère que plutonium et actinides mineurs contribuent à l'essentiel de la toxicité radiologique des combustibles nucléaires usés, sur des durées allant jusqu'à des millions d'années comme le montre la *figure 1* [2].

D'autre part, le combustible nucléaire « usé » contient encore 95 % d'uranium réutilisable. Dans un contexte de nucléaire durable, il convient donc de diminuer le volume, la nocivité et la toxicité des déchets ultimes, ce qui suppose d'être capable de séparer ces actinides et de les recycler pour produire à nouveau de l'électricité. Cet article présente un état des lieux du recyclage et des recherches menées actuellement en France dans ce domaine.

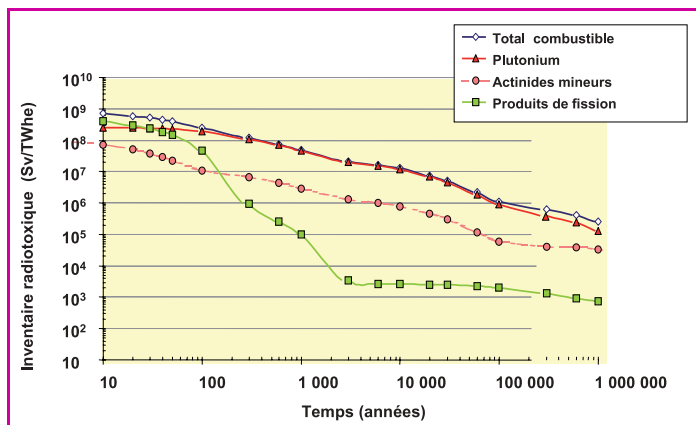


Figure 1 - Évolution relative de la radiotoxicité d'un combustible nucléaire utilisé sur un million d'années et contribution des différentes familles d'éléments (en sievert par térawattheure électrique). On voit clairement que le plutonium et les actinides mineurs contribuent à plus de 99,9 % de la radiotoxicité durant plusieurs centaines de milliers d'années.

Le recyclage de l'uranium et du plutonium

Le procédé PUREX

Le recyclage de l'uranium et du plutonium est réalisé industriellement depuis plusieurs décennies dans les usines de retraitement existantes, notamment à La Hague (AREVA, France), Sellafield (BNFL, Royaume-Uni) et Rokkasho-Mura (JNFL, Japon). Ces usines mettent en œuvre le procédé hydrométallurgique PUREX (« Plutonium and Uranium Refining by Extraction ») permettant de récupérer quantitativement l'uranium et le plutonium qui sont ensuite réutilisés dans de nouveaux combustibles nucléaires, respectivement les combustibles contenant de l'uranium de retraitement enrichi (URT) et les combustibles d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ (MOX).

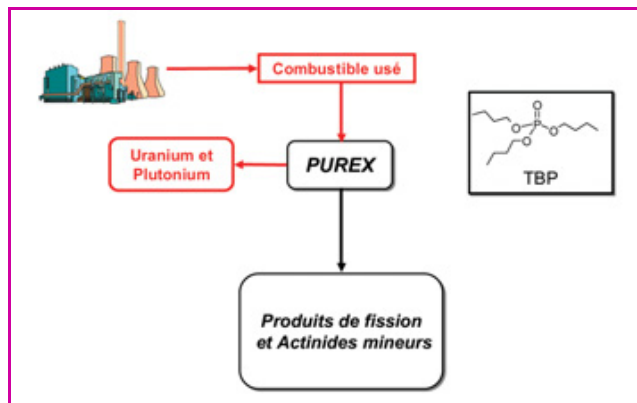


Figure 2 - Procédé PUREX permettant de récupérer sélectivement plus de 99,8 % de l'uranium et du plutonium présents dans les combustibles nucléaires usés. Il est mis en œuvre dans les usines actuelles de retraitement.

C'est un procédé d'extraction liquide/liquide basé sur l'extraction sélective de l'uranium et du plutonium par le composé organique phosphate de tributyl (TBP) dilué dans un solvant organique (coupe pétrolière légère). Le procédé consiste tout d'abord à mettre en solution dans de l'acide nitrique concentré, l'ensemble des éléments qui constituent le combustible usé, puis à extraire sélectivement l'uranium et le plutonium de cette solution en mettant à profit l'affinité

sélective du TBP envers ces éléments [3]. Ce dernier possède en effet la faculté d'extraire l'uranium et le plutonium respectivement hexavalent et tétravalent, mais sans extraire pour l'essentiel les AM et PF trivalents. D'autre part, l'extraction est réversible dans la mesure où il suffit de modifier certaines conditions chimiques pour dés-extraire sélectivement l'uranium ou le plutonium : diminution de la teneur en nitrates du milieu aqueux dans le cas de l'uranium, réduction à l'état d'oxydation + III pour le plutonium. De ce fait, le procédé PUREX met donc en œuvre des cycles successifs d'extraction et de dés-extraction de l'uranium et du plutonium pour aboutir à la récupération quantitative et à la purification de ces éléments comme le montre la figure 3.

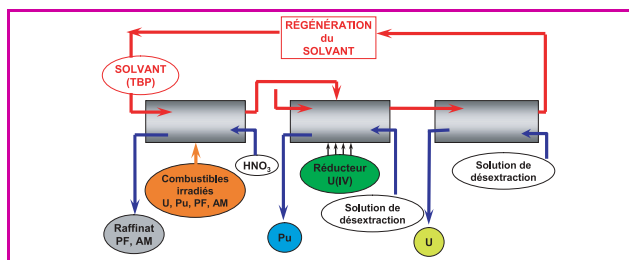


Figure 3 - Schéma de principe du procédé PUREX.

La solution de dissolution des combustibles irradiés est introduite dans un premier cycle d'extraction-lavage qui permet d'extraire sélectivement l'uranium et le plutonium dans la phase organique TBP et de concentrer les produits de fission (PF) et les actinides mineurs (AM) dans le raffinat. Le plutonium est ensuite dés-extrait de la phase organique en le réduisant grâce à l'ajout d'uranium (IV) au cours d'un cycle d'extraction-lavage. Enfin, le dernier cycle permet de dés-extraire l'uranium de la phase organique qui est alors recyclée.

La mise en œuvre de ces procédés est réalisée dans des extracteurs continus à contre-courant de type mélangeur-décanteur ou colonne pulsée.

L'uranium et le plutonium sont récupérés à plus de 99,8 % et ne présentent *in fine* qu'une contamination résiduelle très faible (facteurs d'épuration de l'ordre de 10⁷) en vue de leur recyclage. Les actinides mineurs et les produits de fission, qui constituent le déchet ultime actuel, peuvent alors être conditionnés dans des matrices vitreuses qui ont la particularité de se dégrader très lentement (la stabilité d'un colis de verre est estimée à plus de 300 000 ans dans les conditions d'un stockage géologique). Ce procédé est aujourd'hui parfaitement maîtrisé, comme l'atteste le retraitement de plus de 23 000 t de combustibles réalisé depuis 1976 dans les ateliers de La Hague.

Vers la cogestion uranium et plutonium : le procédé COEX™

Le développement à venir du nucléaire dans de nouveaux pays amène à renforcer encore plus les procédés actuels contre les risques de prolifération, c'est-à-dire d'utilisation à

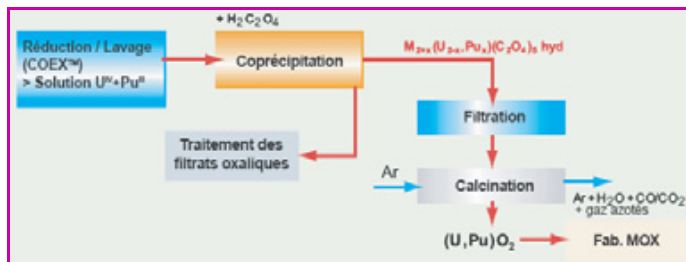


Figure 4 - Diagramme de procédé de la co-conversion oxalique de l'uranium et du plutonium en oxyde.

des fins non civiles des matières séparées, notamment le plutonium. C'est ainsi qu'a été développée par les équipes CEA et AREVA une évolution du procédé PUREX appelée COEXTM qui permet de gérer tout au long de l'usine conjointement uranium et plutonium, sans générer de plutonium séparé pur [4]. Le flux sortant (U,Pu) peut alors être directement converti en oxyde mixte (U,Pu)O₂ de façon similaire à la conversion oxalique utilisée depuis plus de cinquante ans pour convertir le Pu(IV) en PuO₂. Ce procédé permet ainsi d'obtenir un oxyde mixte (U,Pu)O₂ homogène à l'échelle cristalline, en déployant une technologie de génie chimique identique à celle d'aujourd'hui (précipitation d'oxalate en réacteur vortex suivie d'une calcination) [5].

Ce procédé évolutionnaire permettra ainsi d'améliorer la résistance à la prolifération des procédés de recyclage, tout en produisant des combustibles de microstructure homogène aux propriétés améliorées.

Le recyclage des actinides mineurs

Au-delà du recyclage déjà en cours de l'uranium et du plutonium, réduire la nocivité et le volume des déchets nécessite de pouvoir recycler aussi les actinides mineurs (cf. figure 1). C'est un domaine dans lequel la France a largement investi depuis plus de vingt ans dans le cadre des lois successives sur la gestion des déchets radioactifs et matières nucléaires. L'un des axes de la loi du 30 décembre 1991 consistait à étudier la faisabilité de la séparation poussée des éléments les plus radiotoxiques en vue de leur transmutation ; dans la continuité, la loi du 28 juin 2006⁽¹⁾ prévoit un nouveau rendez-vous majeur en 2012 pour évaluer la faisabilité industrielle d'une filière recyclant les actinides mineurs.

Dans ce domaine, la R & D française s'est essentiellement concentrée sur les procédés hydro-métallurgiques susceptibles d'être associés au procédé PUREX actuel en vue de recycler les actinides mineurs [6]. Différentes options peuvent être considérées :

- la séparation groupée de l'ensemble des actinides mineurs (« Grouped Actinides Extraction » : GANEX) en vue de leur recyclage homogène dans l'ensemble du parc de réacteurs ;
- la séparation poussée de chaque actinide en vue de les recycler spécifiquement dans des combustibles dédiés (ou cibles) utilisés dans quelques réacteurs du parc ou des

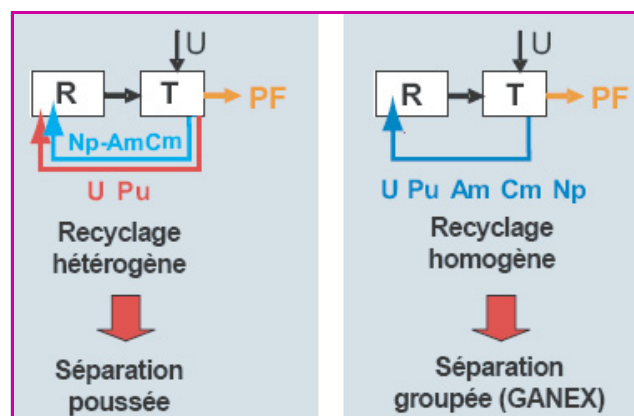


Figure 5 - Les deux grandes options de recyclage des actinides mineurs (Np, Am et Cm) dans les réacteurs de génération IV : séparation poussée permettant d'isoler les actinides mineurs et de les recycler séparément, ou séparation groupée permettant un recyclage homogène.

R : irradiation en réacteur ; T : traitement dans les usines de recyclage.

réacteurs assistés par des accélérateurs (« Accelerator Driven System »).

Définir un nouveau procédé nécessite à la fois de développer des molécules extractantes qui seraient susceptibles d'avoir un comportement spécifique à chaque actinide (chimie de coordination des actinides) et également de définir la manière de les mettre en œuvre (définition des procédés d'extraction, génie chimique) : ce sujet mobilise donc largement les compétences de la communauté scientifique chimique.

Cas spécifique du neptunium

Le neptunium a un comportement spécifique dans la mesure où il est susceptible d'être séparé quantitativement avec une modification minime du procédé PUREX actuel. Il est en effet présent dans la solution de dissolution nitrique sous les deux formes NpO₂⁺ et NpO₂²⁺. Or, le TBP présente une affinité plutôt élevée pour le NpO₂²⁺ et plutôt faible pour le NpO₂⁺. En favorisant l'oxydation du NpO₂⁺ en NpO₂²⁺ lors des étapes d'extraction, le neptunium est donc susceptible d'être facilement séparé. Il a ainsi été montré que le NpO₂⁺ pouvait être oxydé par une légère augmentation de la teneur en acide nitrique de la solution (catalysé par l'acide nitreux HNO₂). Ceci a permis de démontrer la faisabilité de la séparation du neptunium à 99,9 % lors d'essais menés au CEA sur des quantités significatives de combustible usé et donc la possibilité ultérieure de facilement le recycler en réacteur [7]. Pour autant, l'intérêt du recyclage du neptunium est limité dans la mesure où cet élément ne contribue que très faiblement à l'impact radiotoxique à long terme des déchets nucléaires.

Recherche de nouvelles molécules extractantes pour séparer les actinides trivalents

La récupération de l'américium et du curium en aval du procédé PUREX est beaucoup plus délicate et a focalisé d'importants efforts de recherche depuis le début des années 1990 [8-9]. L'extraction des ions Am³⁺ et Cm³⁺ de la solution de dissolution est en effet un véritable challenge dans la mesure où le TBP n'a que peu d'affinités pour ces ions et que l'on est donc amené à rechercher de nouvelles molécules extractantes qui soient non seulement sélectives, mais également résistantes aux agressions hydrolytiques et radiolytiques du milieu de traitement. La question de la sélectivité est d'autant plus délicate qu'une très large proportion des produits de fission présents en solution (et dont il convient de séparer américium et curium) sont des lanthanides aux propriétés très proches des actinides et en quantité près de cinquante fois supérieure ! La mise en œuvre d'extractants à atome donneur « dur », comme l'oxygène dans les groupements carboxyliques, bien adapté à la complexation d'ions « durs » tels que le sont les actinides trivalents par des liaisons de type « ionique », permet certes leur extraction, mais accompagnée de celle des ions lanthanides.

On peut penser tirer parti du caractère un peu moins « dur » des ions Am³⁺ et Cm³⁺ par comparaison aux ions Ln³⁺ (l'extension spatiale des 4f des lanthanides est moindre que celle des 5f des actinides, d'où une tendance légèrement plus forte à la covalence chez ces derniers). Cela conduit à rechercher des extractants à atome donneur mou, tels que l'azote (dans les motifs pyridinyl par exemple) ou le soufre. On peut obtenir des sélectivités intéressantes entre An³⁺ et Ln³⁺, mais on se heurte dans ce cas à un problème

de sélectivité vis-à-vis des éléments de transition et surtout vis-à-vis du proton, très abondant dans ces solutions très acides. Aussi, la plupart des équipes engagées dans ces recherches optent-elles aujourd'hui pour une stratégie en deux étapes : (i) une première étape mettant en œuvre des extractants donneurs « durs » qui permettent de coextraire les actinides et lanthanides du reste des produits de fission ; (ii) une seconde étape de séparation entre actinides et lanthanides où l'on met en œuvre des donneurs « mous » dans des conditions opératoires ajustées. Le cas échéant, une troisième étape de séparation Am/Cm peut être envisagée.

Après de nombreuses recherches, la famille des diamides a aujourd'hui été sélectionnée comme famille de référence pour ces procédés. Ces extractants bidendates présentent une forte affinité pour les actinides – et lanthanides – trivalents. Au terme d'un effort d'optimisation du motif moléculaire au regard des divers critères à considérer (affinité, sélectivité, mais aussi solubilité dans les diluants aliphatiques et stabilité chimique), la molécule de diméthyl-dioctyl-hexyléthoxy-malonamide (« DMDOHEMA ») a ainsi été sélectionnée parmi près d'une centaine de diamides synthétisés et expérimentés (figure 6). L'utilisation combinée d'approches spectroscopiques (spectroscopie de rayons X, XANES et EXAFS notamment) et de travaux de modélisation théorique (chimie quantique ou dynamique moléculaire notamment) permettent aujourd'hui de décrire la structure de ces assemblages supramoléculaires ainsi que leurs stabilités relatives qui gouvernent pour partie leurs propriétés extractantes sélectives.

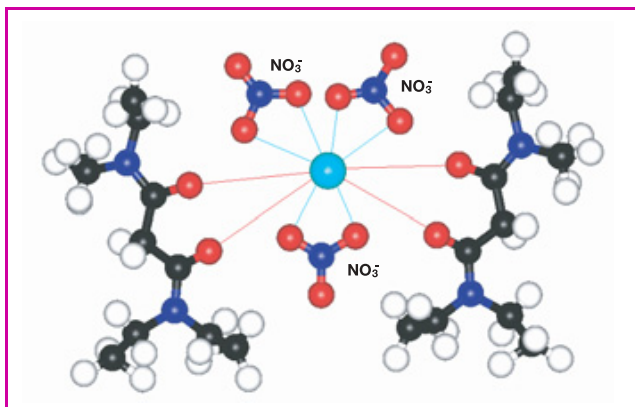


Figure 6 - Complexation de l'ion Am³⁺ par deux molécules de diamide DMDOHEMA en présence de nitrates.

Mise en œuvre dans des procédés de recyclage

La séparation poussée des actinides mineurs nécessite donc de mettre en place à l'issue des premières étapes de séparation de l'uranium et du plutonium réalisées par le procédé PUREX, des étapes supplémentaires de coextraction des actinides et lanthanides, de séparation des actinides et lanthanides, puis de séparation le cas échéant entre américium et curium, selon le schéma de la figure 7.

Chacune de ces étapes est mise en œuvre dans des procédés d'extraction continue à contre-courant similaires à ceux déployés pour le procédé PUREX. Depuis 2006, les équipes de chimiste du CEA mènent des travaux de R & D pour optimiser ces procédés et fournir ainsi à l'échéance 2012 des procédés qui pourraient être déployés dans une nouvelle usine de traitement/recyclage. Ces travaux d'optimisation doivent permettre, au-delà de l'étape d'extraction en elle-

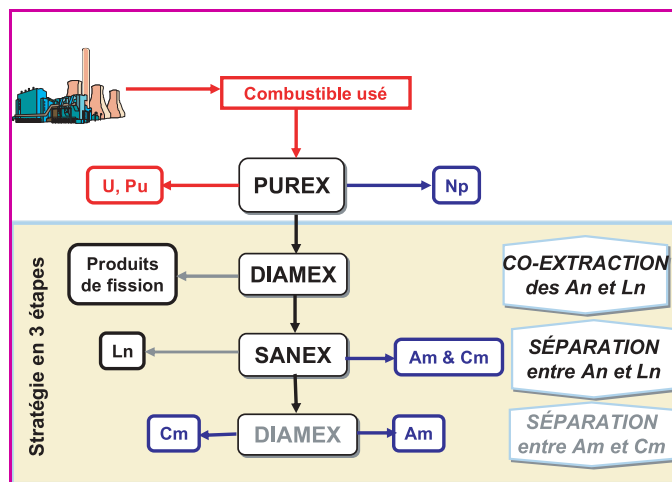


Figure 7 - Schéma de principe de la séparation des actinides mineurs à partir du procédé PUREX.

même qui constitue le cœur du procédé, d'étudier les technologies annexes à mettre en œuvre : (i) production des extractants en quantité industrielle (synthèse organique) ; (ii) stabilité des extractants sous l'influence de la radiolyse, de l'hydrolyse et développement de procédés de traitement du solvant ; (iii) développement de codes procédés capables de modéliser ces opérations de génie chimique. De plus, des travaux sont également menés sur l'optimisation des appareillages analytiques pour le suivi en ligne permettant le contrôle et le pilotage de ces procédés.

Conversion des actinides mineurs séparés

La séparation chimique décrite précédemment permet d'aboutir à des solutions d'acide nitrique ne contenant plus que le ou les actinides séparés. L'étape ultime consiste alors à convertir ces solutions en solides, en l'occurrence des oxydes (U,Pu,Am)O₂. Pour ce faire, la voie de référence en France est aujourd'hui la précipitation d'un solide intermédiaire, l'oxalate mixte (U,Pu,Am)C₂O₄, qui se décompose ensuite par calcination vers 750-800 °C en une solution solide parfaite d'oxyde [9-11].

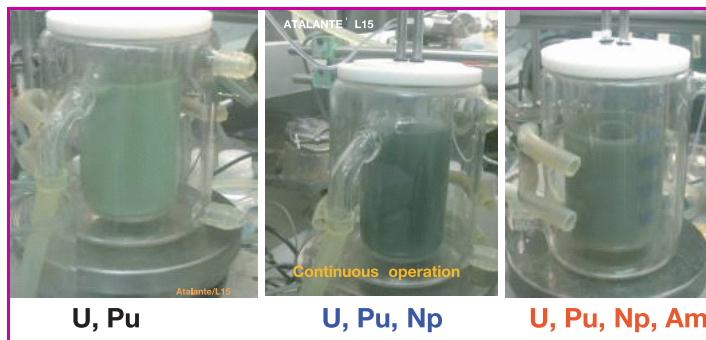


Figure 8 - Précipitation d'oxalates mixtes respectivement de (U,Pu), (U,Pu,Np) et (U,Pu,Np,Am) en réacteur Vortex lors d'essais réalisés au sein de l'installation Atalante du CEA.

Conclusion

L'industrie nucléaire française a développé depuis ses origines une compétence forte et originale dans le domaine du recyclage des matières valorisables présentes dans les

combustibles nucléaires usés déchargés des réacteurs nucléaires ; c'est ainsi qu'aujourd'hui, le plutonium et l'uranium sont séparés des déchets ultimes dans les usines AREVA de La Hague et sont recyclés respectivement dans les combustibles MOX et URT. Depuis plus d'une vingtaine d'années, la France a investi pour étendre cette logique au cas des actinides mineurs qui contribuent significativement aux volumes et à la radiotoxicité des déchets nucléaires ultimes appelés à être stockés dans un stockage géologique profond. La recherche a ainsi permis de s'intéresser à la compréhension des interactions entre les actinides et les molécules extractantes, de commencer à comprendre les origines de la sélectivité de certaines molécules organiques, et de développer un génie chimique spécifique basé sur l'extraction liquide/liquide continue à contre-courant. La France dispose ainsi de procédés dont la faisabilité scientifique a été prouvée à des échelles significatives (plusieurs kilogrammes de combustibles traités) et dont la faisabilité industrielle devrait être démontrée à l'échéance 2012. Ces développements menés en partenariat entre l'industriel AREVA, l'organisme de R & D CEA et la communauté académique française et européenne placent aujourd'hui la France en position de leadership incontesté dans ces domaines ; ils contribuent à proposer une industrie nucléaire future encore mieux économe des ressources naturelles, non proliférante et respectueuse de l'environnement.

Notes et références

- * Ndlr : les *Clefs CEA* cités ci-après sont accessibles en ligne en pdf sur www.cea.fr/le_cea/publications/clefs_cea
- (1) Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.
- [1] Bouchard J., Les enjeux d'une production durable d'énergie, *Clefs CEA**, 2007, 55, p. 4.
- [2] Boullis B., Des déchets ultimes moins radiotoxiques ?, *Clefs CEA**, 2005, 53, p. 80.

- [3] Dinh B., Baron P., Duhamet J., Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Le Moniteur/CEA, Monographie e-den, 2008.
- [4] Baron P., Dinh B., Masson M., Drain F., Emin J.-L., Procédé de retraitement d'un combustible nucléaire usé et de préparation d'un oxyde mixte d'uranium et de plutonium, Brevet FR 2901627, 2007.
- [5] Grandjean S., Bérés A., Rousselle J., Maillard C., Procédés de coprécipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides, Brevet WO 2005/119699, 2005.
- [6] Warin D., Status of the French research program on partitioning and transmutation, *J. of Nuclear Science and Technology*, 2007, 44(3), p. 410.
- [7] 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.
- [8] Rostaing C., Dinh B., Hill C., Guillauneux D., Miguiditchian M., Procédés hydrométallurgiques pour les cycles du combustible du futur, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, Le Moniteur/CEA, Monographie e-den, 2008.
- [9] Boullis B., Lecomte M., Fermer le cycle avec des réacteurs de 4^e génération, *Clefs CEA**, 2007, 55, p. 118.
- [10] Grandjean S., La conversion des actinides, *Le traitement recyclage du combustible nucléaire usé*, Le Moniteur/CEA, Monographie e-den, 2008.
- [11] Arab-Chapelet B., Grandjean S., Nowogrocki G., Abraham F., Synthesis and characterization of mixed An(IV)/An(III) oxalates (An(IV)=Th, Np, U or Pu and An(III)=Pu or Am), *J. Nucl. Mater.*, 2008, 373, p. 259.



D. Warin

Dominique Warin est chef de département au CEA* et **Christophe Poinsot** (auteur correspondant), chef de département adjoint, expert-senior « Stockage des déchets nucléaires », professeur INSTN.



C. Poinsot

- * CEA – Direction de l'Énergie nucléaire, Département RadioChimie & Procédés, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze.
Courriels : christophe.poinsot@cea.fr, dominique.warin@cea.fr



www.lactualitechimique.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?



Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4€)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !