

Compléments à l'article « Le plutonium, combustible pour l'énergie nucléaire du futur », Robert Guillaumont, Bernard Boullis, Christophe Poinssot et Philippe Moisy (*L'Act. Chim.*, 2016, 408-409, p. 100)

Valeurs énergétiques des combustibles nucléaires

La fission de tous les noyaux lourds ($Z > 90$) par les neutrons thermiques ou rapides libère 200 MeV. Pour maintenir dans un réacteur nucléaire une puissance de 1 GW, il faut entretenir, dans le combustible nucléaire, $3,125 \times 10^{19}$ fissions/seconde, et pour produire avec ce réacteur une énergie de 1 GWh, il faut contrôler la fission de $1,125 \times 10^{23}$ atomes, ce qui correspond à la fission de 0,187 mole de matière fissile. Ainsi l'énergie théorique contenue dans 50 g de matière fissile (U, Pu) est la même que celle contenue dans 86 tonnes de produits pétroliers.

Malgré l'énorme énergie potentielle du combustible nucléaire, l'énergie que l'on sait en extraire est drastiquement limitée. Pour des raisons de sûreté des réacteurs, il faut changer le combustible après un certain temps d'utilisation et bien avant que toute la matière fissile qu'il contient soit épuisée. Ainsi la matière fissile encore présente dans le combustible qui est périodiquement déchargé des réacteurs, que l'on appelle combustible usé (CU), peut-elle être recyclée si on la récupère.

Le taux de combustion moyen (TC) du combustible nucléaire, qui mesure la quantité d'énergie thermique qu'il a fournie sans distinguer les noyaux qui ont fissionné, est communément donné en GWj/t (1 GWj/t = 24 GWh = 4,488 moles). Autrement dit, une tonne de combustible brûlé à 1 GWj/t a fourni 24 GWh, soit 2 070 tep (1 GWj = 10^6 J x 1/3 600 Wh/J x 3 600 s x 24 h) et a consommé 1,053 kg de matière fissile (1 g de matière a disparu, $\Delta E = \Delta m c^2$).

Dans les réacteurs à neutrons thermiques (RNT) alimentés avec de l'uranium enrichi entre 2 et 4 % en ^{235}U (UOX), le TC est de l'ordre de 55/60 GWj/t.

Pour obtenir une tonne de UOX enrichi à 3,7 %, il faut environ 7,5 tonnes d'uranium naturel (enrichissement par diffusion). Si le taux de combustion de cette tonne d'uranium enrichi est de 45 GWj, on aura extrait 6 GWj par tonne d'uranium naturel. En tenant compte des quantités d'uranium naturel nécessaires pour obtenir un enrichissement donné, on peut dire, d'une façon générale, qu'avec les RNT on ne peut espérer extraire plus de 6 GWj par tonne d'uranium naturel (ce calcul ne tient pas compte de l'énergie électrique dépensée pour l'enrichissement, variable selon le procédé).

Typiquement pour un TC de 45 GWj/t dans chaque tonne de CU UOX initialement enrichi à 3,7 %, il y a 11,27 kg de Pu (12 % de ^{241}Pu et 52 % de ^{239}Pu) et il reste 929 kg de ^{238}U et 6,87 kg de ^{235}U . Cette composition isotopique caractérise le plutonium de première génération. On peut estimer en tenant compte des sections efficaces de fission et de cap-

ture de ^{235}U et ^{238}U que la fission de l'uranium fournit 58 % de l'énergie, pour ce TC, et que le complément à 100 % provient essentiellement de la fission du plutonium (et très peu des actinides mineurs).

Valeurs des sections efficaces de capture σ_c et de fission σ_f .

	RNT (UOX)		RNT (MOX)		RNR(MOX)	
	σ_c	σ_f	σ_c	σ_f	σ_c	σ_f
^{235}U	9	43	6	20	0,57	1,9
^{238}U	0,9	0,1	0,8	0,1	0,33	0,04

Le calcul est le suivant : ^{238}U ayant disparu = $(1\ 000 - 37) - 929 = 963 - 929 = 34$ kg ; ^{238}U ayant disparu par fission = $34 \times (\sigma_f/\sigma_c + \sigma_f) = 34 \times 0,1 = 3,4$ kg ; ^{235}U ayant disparu = $37 - 7,3 = 29,7$ kg ; ^{235}U ayant disparu par fission = $34 \times (\sigma_f/\sigma_c + \sigma_f) = 29,7 \times 0,826 = 24,53$ kg. Total de l'uranium fissionné = $3,4 + 24,53 = 27,93$ kg, soit 117,36 moles, énergie de fission fournie par l'uranium = $117,36/4,48 = 26,20$ GWj/t (1 GWj/t = 4,48 moles), pourcentage d'énergie fournie par la fission de l'uranium = $(26,20 \times 100)/45 = 58$ %.

Sur les 34 kg de ^{238}U qui ont été transformés, 90 % on donné du ^{239}Pu . À cette matière fissile, constituée d'isotopes de Pu et de U, il faut ajouter les 6,5 t d'uranium appauvri (0,25 % en ^{235}U) mis en réserve lors de l'enrichissement de l'uranium naturel.

Dans les RNT alimentés avec un combustible MOX constitué d'oxydes d'uranium appauvri (0,25 % en ^{235}U) et d'oxyde de plutonium à 8,28 % en plutonium de première génération, appelé combustible MOX (et désigné par MOX RNT pour dire qu'il est destiné aux RNT), le TC est aussi limité vers 55-60 GWj/t. Typiquement, pour un TC de 45 GWj/t dans chaque tonne de CU MOX RNT, il reste 57,48 kg de Pu (13 % de ^{241}Pu et 36 % de ^{239}Pu), 888 kg de ^{238}U et 1,163 kg de ^{235}U . Dans le MOX RNT, l'énergie provient à 90 % de la fission du plutonium ; l'uranium ne fournit que 8,5 %. Le recyclage du plutonium dans les MOX RNT permet d'économiser de l'uranium naturel. La quantité de plutonium résulte de celle qui a été fournie par ^{238}U (26 kg) et de celle qui a fissionné. Le plutonium contenu dans le MOX RNT est dit de deuxième génération. Sa composition isotopique est différente de celle du plutonium de première génération.

Dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR) alimentés avec un combustible MOX, oxyde mixte de U et Pu à 19,5 % en Pu, quelles que soient les origines de U et de Pu (première ou deuxième génération ou plus...), le TC est limité vers 150 GWj/t. Typiquement, pour un TC de 137 GWj/t dans

chaque tonne de CU MOX RNT préparé avec du plutonium de première génération et de l'uranium appauvri (0,25 %), il reste 177 kg de Pu (4,8 % de ^{241}Pu et 49,3 % de ^{239}Pu), 662 kg de ^{238}U et 80 g de ^{235}U . L'énergie provient à 90 % de la fission du plutonium, l'uranium ne contribuant que pour 12 %. Mais on tire 1,4 fois plus d'énergie du plutonium en RNR qu'en RNT.

L'énergie que l'on peut tirer de l'uranium naturel en passant d'un RNT à un RNR est donc considérable.

La quantité de CU UOX français en entreposage en 2030 sera de 13 000 t. À cette date, celle de CU MOX RNT également en entreposage sera de 4 000 t. La réserve de plutonium présente dans ces CU sera de l'ordre de 300 t. La quantité d'uranium appauvri sera de 410 000 t.

La quantité de combustible M (tonne) brûlé au taux TC (GWj/t) qu'il faut annuellement pour maintenir une puissance de P (GWe) pour un réacteur qui a un taux de charge K_p et un rendement thermodynamique R est :

$$M = 365 \times K_p \times P/R \times TC$$

Il fournit Q (TWh) = $7,85 K_p$. K_p caractérise le rendement global du réacteur (changement de combustible) ; $K_p = Q$ (TWh)/ $8,76 P$ (GWe). Par exemple, pour un REP classique ($P = 1$, $R = 0,33$, $K_p = 0,85$, $TC = 45$), $M = 21$ t pour $Q = 7,44$ TWh. Pour produire 1 TWh, il faut 3,5 t de combustible, soit 140 kg de ^{235}U si le combustible est à 3,7 % en ^{235}U . Pour un RNR classique ($P = 1$, $R = 0,5$, $K_p = 0,85$, $TC = 140$), $M = 5,2$ t pour $Q = 7,44$ TWh. Pour produire 1 TWh, il faut 0,7 t de combustible, soit environ 140 kg de plutonium si le combustible est à 20 % en Pu.

Comportement chimique de l'uranium et du plutonium et procédé Purex

La configuration électronique de plutonium ($[\text{Rn}]5f^67s^2$) lui permet d'exister, comme U, Np et Am, sous de nombreux degrés d'oxydation (do) : 3 à 7 pour Pu, Np et Am, 3 à 6 pour U. Les oxydes de Pu et U présentent des possibilités de non-stœchiométrie entre Pu_2O_3 et PuO_2 et entre U_3O_8 et UO_2 , ce qui rend leur chimie à l'état solide compliquée. Les oxydes simples MO_2 ou mixte $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ sont rarement stœchiométriques. En solutions aqueuses, les do de Pu de 3 à 7 sont connus et tous les ions aquo sont identifiés (structure, possibilités de coordination de 8 à 12). Il existe de nombreux équilibres de dismutation (do 4, 5 et 6) et de remutation (do 4 et 5) aux concentrations élevées en Pu qui dépendent de l'acidité et de la complexation des ions aquo. Ces ions sont des acides de Pearson très durs. Il en est de même pour U aux do 4 et 6. Dans l'acide nitrique, Pu est stable ou métastable aux do 3 à 6, mais c'est Pu(IV) le plus commun tandis que U(VI) est la forme stable de U. Les ions aquo présentent donc des interactions ioniques très fortes avec les molécules ou ions contenant des atomes donneurs durs comme l'oxygène et dans une moindre mesure l'azote qui peut induire un faible degré de covalence [14]. L'ordre des complexes nitriques de Pu^{4+} et U^{4+} peut aller jusqu'à 6 (HNO_3 concentré) et est limité vers 3 pour Pu^{3+} ou UO_2^{2+} . Le do influe également beaucoup sur la solubilité des oxydes, notamment de

Pu qui est mille fois plus importante pour les do 6 que pour les do 4. L'oxyde mixte $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ n'est plus soluble dans HNO_3 concentré si le % de Pu est supérieur à 35 %.

Le procédé Purex repose sur la capacité du n-tributylphosphate (TBP) à extraire sélectivement en phase organique les éléments aux do 4 et 6 de la solution nitrique résultant de la dissolution du CU dans HNO_3 (8 M 80 °C). Les PF restent essentiellement en phase aqueuse. En fait, le partage des éléments du CU dans le système biphasé est d'une complexité extrême et est encore à l'étude (nombreuses réactions redox impliquant HNO_3 , U, Pu et PF). Cet acide a été choisi car les nitrates sont des sels très solubles et que la spéciation redox du milieu (équilibre entre HNO_2 et les oxydes d'azote (NOx) : NO et NO_2) permet d'imposer un potentiel de l'ordre de 1 V/ENH. Ainsi les solutions sont peu corrosives et offrent la possibilité de moduler les propriétés redox du plutonium, qui est un paramètre clé pour sa séparation. En effet, le retour en phase aqueuse du plutonium à partir des espèces $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ a lieu en réduisant Pu(IV) par U(IV) ou le nitrate d'hydroxylammonium (NHA), ce qui le sépare de U(VI) qui reste en phase organique sous forme solvatée. Pour obtenir une bonne efficacité de séparation, il faut effectuer un grand nombre de cycles successifs d'extractions-désextractions.

Après purification, le plutonium est transformé en oxalate de Pu(IV) précurseur de PuO_2 . Le combustible MOX RNT ou MOX RNR est préparé par mélange des poudres de UO_2 et PuO_2 . C'est une opération délicate et complexe car il est important pour le fonctionnement en réacteur, et aussi pour les opérations de recyclage (dissolution), que la distribution de PuO_2 soit très homogène au sein du combustible. L'élaboration d'une pastille de combustible qui est la brique élémentaire est réalisée grâce à des traitements thermiques de frittage qui lui confèrent ses propriétés de céramique.

L'augmentation de la quantité de plutonium dans le CU MOX RNR conduit à envisager un nouveau procédé plus compact que le Purex, plus économe en réactifs et plus facile à contrôler. De nouveaux extractants pourraient remplacer le TBP. Afin d'obtenir une meilleure homogénéité de PuO_2 dans la pastille combustible, de nouveaux procédés de préparation du MOX sont aussi à l'étude.

Quantités annuelles de matières pour deux parcs de réacteurs : parc actuel de RNT et parc potentiel de RNR

Le parc français de réacteurs nécessite un apport annuel d'uranium naturel qui est enrichi pour fabriquer le combustible UOX. Il recycle le plutonium et une partie d'uranium qu'il produit dans le combustible UOX. La fabrication du MOX RNT pour alimenter les 22 réacteurs de 900 MWe utilise aussi de l'uranium appauvri. En revanche, un parc de RNR ne nécessiterait pour fonctionner qu'un apport d'uranium appauvri. Tout le combustible utilisé du parc serait multirecyclé. Il n'y aurait plus de problème d'approvisionnement en uranium. De plus, il pourrait transmuter les actinides mineurs.

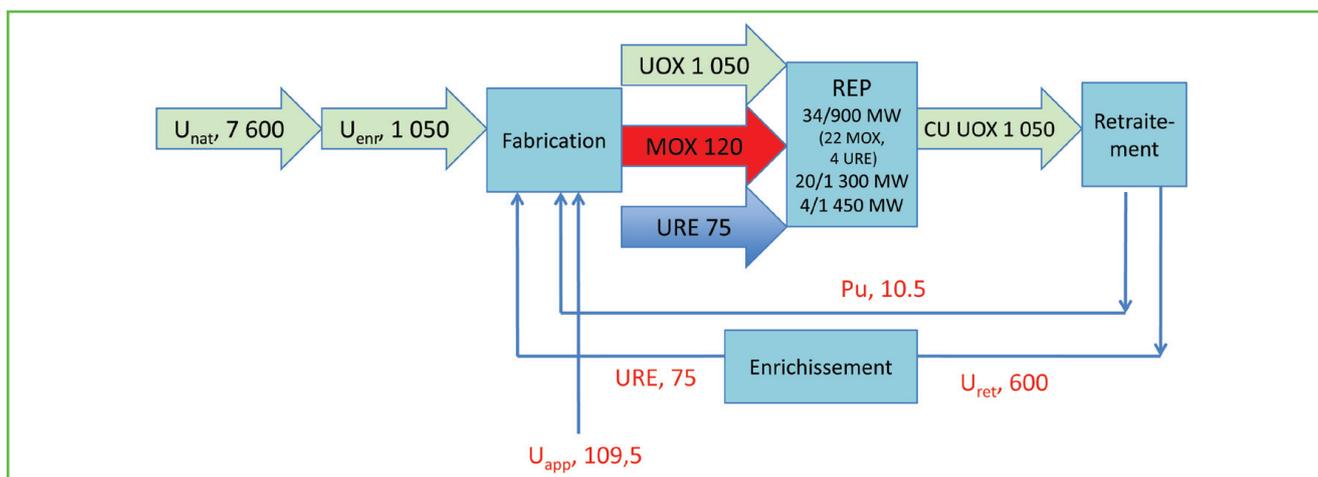


Figure A - Flux annuel des matières nucléaires (tonnes) circulant dans le parc français actuel. Toutes les matières qui manquent dans les bilans (U_{app} : 6 650 t ; CU MOX : 120 t ; URE : 75 t) vont en entreposage. URE est le combustible de recyclage de l'uranium de retraitement (U_{ret}), qui est extrait du CU UOX puis enrichi (pour l'instant). Le retraitement a lieu quatre à cinq ans après le déchargement des réacteurs. Les déchets à vie longue sont entreposés en attente de stockage géologique (adapté de [5]).

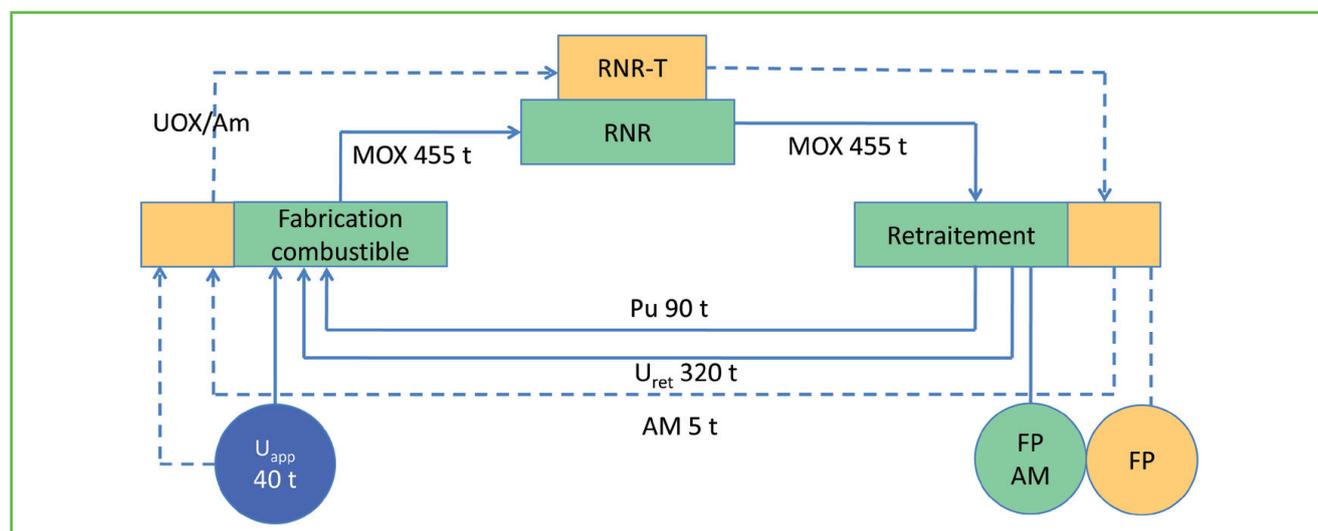


Figure B - Flux annuel des matières nucléaires (tonnes) dans un parc français de 60 GW à l'équilibre, produisant 440 TWh/an et isogénérateur en plutonium. En jaune : cycle additionnel pour des RNR transmutateurs d'américium (adapté de [5]).