

Séparation de l'américium

Développement d'un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide

Cécile Marie, Vincent Pacary, Marie-Christine Charbonnel et Manuel Miguiditchian

Résumé La séparation-transmutation des actinides mineurs des combustibles nucléaires irradiés permettrait de réduire significativement la radiotoxicité et la puissance thermique à long terme des déchets de haute activité. Une des stratégies considérée consisterait à recycler l'américium en laissant le curium avec les produits de fission vitrifiés. Dans ce contexte, le procédé d'extraction liquide-liquide EXAm, présenté dans cet article, a été développé pour séparer l'américium seul du curium et des produits de fission (dont les lanthanides). Cette séparation est difficile car l'américium et le curium ont des propriétés physico-chimiques très similaires.

Mots-clés Retraitement, combustible nucléaire usé, américium, curium, lanthanides, extraction liquide-liquide.

Abstract **Separation of americium: development of a new liquid-liquid extraction process**

The separation of minor actinides from spent nuclear fuels would allow to significantly reduce the long-term radiotoxicity and heat power of vitrified high activity waste. One strategy would consider the recycling of americium alone, leaving curium in final waste with fission products. In this framework, a liquid-liquid extraction process called EXAm (Extraction of Americium), presented in this paper, was developed to separate americium alone from curium and other fission products (especially lanthanides). This separation is challenging considering very similar physico-chemical properties of americium and curium.

Keywords Reprocessing, spent nuclear fuel, americium, curium, lanthanides, liquid-liquid extraction.

Après irradiation en réacteur, un combustible nucléaire contient environ 96 % d'uranium, 1 % de plutonium, 3 à 4 % de produits de fission et d'activation, et moins de 0,1 % d'actinides mineurs (neptunium, américium et curium). En France, l'uranium et le plutonium sont recyclés des combustibles nucléaires usés grâce au procédé PUREX, mis en œuvre industriellement à l'usine de La Hague en Normandie. Ce procédé d'extraction liquide-liquide utilise la molécule TBP (tri-*n*-butylphosphate) pour co-extraire sélectivement l'uranium et le plutonium en phase organique, tandis que les produits de fission et les actinides mineurs restent dissous dans la phase aqueuse acide. Le plutonium peut ensuite être recyclé sous forme d'un nouveau combustible MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium). Les produits de fission et les actinides mineurs présents dans les raffinats d'extraction sont actuellement confinés dans une matrice de verre coulé dans un conteneur en acier.

L'une des stratégies envisagée aujourd'hui consisterait à recycler également l'américium (et laisser le curium avec les produits de fission). En effet, après environ cent ans, l'américium devient le principal contributeur aux émissions de chaleur dans les déchets ultimes. Séparer cet élément permettrait donc de réduire l'impact thermique des déchets sur l'environnement, et donc de réduire la surface nécessaire à un futur stockage géologique profond [1]. De plus, le curium est un fort émetteur neutronique et son recyclage nécessiterait la mise en place de barrières biologiques importantes à toutes les étapes du procédé de refabrication

du combustible. Il a donc été nécessaire de réfléchir à un nouveau procédé de séparation qui permettrait de récupérer l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX (solution hautement radioactive de produits de fission déjà débarrassée de l'uranium, du plutonium et du neptunium).

Il existe deux difficultés majeures pour la mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération de l'américium seul : la séparation américium/curium et américium/lanthanides. En effet, ces éléments ont des propriétés physico-chimiques très semblables (rayons ioniques proches, acides durs selon la théorie HSAB, degré d'oxydation stable +III en solution, etc.), en particulier l'américium et le curium puisqu'ils sont voisins dans le tableau périodique.

L'américium présente la singularité d'être oxydable aux états d'oxydation (V) et (VI). À ces degrés d'oxydation supérieurs à (III), l'américium peut être sélectivement extrait et séparé des cations trivalents [2-4]. Néanmoins, ces procédés sont contraints par la difficulté de stabiliser ces états d'oxydation en phase organique, ce qui ne permettrait pas d'atteindre des taux de récupération élevés en un nombre limité d'étapes. Le procédé LUCA a également été développé pour récupérer l'américium(III) grâce à la sélection d'un extractant de type acide dithiophosphonique [5]. Au CEA, le choix s'est porté sur un mélange d'extractants en phase organique utilisé en combinaison avec une molécule complexe en phase aqueuse nécessaire pour atteindre des facteurs de séparation Am/Cm intéressants. La chimie du procédé EXAm est détaillée dans cet article.

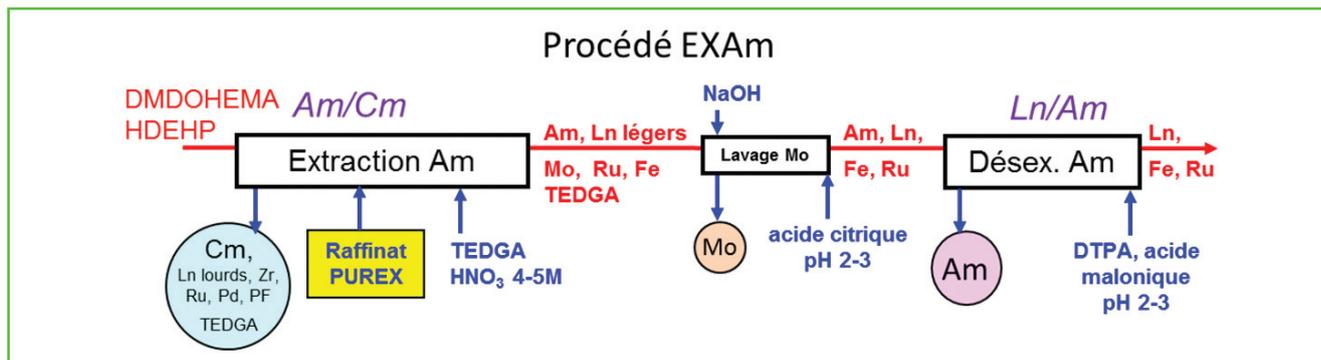


Figure 1 - Schéma simplifié du procédé EXAm.

Développement du procédé EXAm

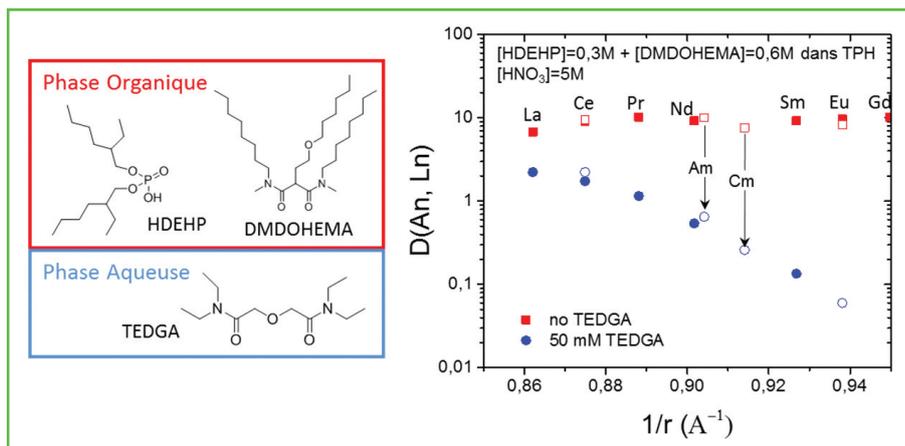
Description du procédé

Dans le procédé EXAm (EXtraction de l'Américium) [6], le solvant est constitué d'un mélange de deux extractants : un extractant neutre de type malonamide, le DMDOHEMA (*N,N'*-diméthyl *N,N'*-dioctyl hexyl oxyéthyl malonamide), et un échangeur cationique, le HDEHP (acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique), solubilisés dans le diluant aliphatique TPH (tétrapropylène hydrogéné). Le principe du procédé EXAm repose sur deux étapes successives principales (figure 1) :

- la co-extraction de l'américium et des lanthanides légers (La, Ce, Pr et Nd) par le DMDOHEMA en phase organique à partir du raffinat PUREX à forte concentration d'acide nitrique, étape qui permet de séparer l'américium du curium qui reste en phase aqueuse avec les produits de fission (PF) dont les lanthanides lourds (*séparation Am/Cm*) grâce à l'ajout du complexant hydrophile TEDGA (*N,N,N',N'*-tétraéthylidiglycolamide) ;
- la dés extraction sélective de l'américium du solvant chargé par complexation en phase aqueuse avec un acide polyaminocarboxylique (DTPA) à faible acidité (*séparation Ln/Am*). Le DMDOHEMA n'extrait plus les lanthanides à faible acidité ; il est donc relayé par l'échangeur cationique HDEHP qui permet de maintenir les lanthanides en phase organique, tandis que l'américium est dés extrait en phase aqueuse.

Avant d'effectuer l'étape de dés extraction de l'américium, il est préalablement nécessaire de dés extraire le molybdène qui a été co-extrait avec l'américium dans le solvant. Sans cette étape, la présence du molybdène occasionnerait une forte consommation du complexant DTPA, ainsi qu'une pollution de la solution d'américium. Cette étape supplémentaire est introduite entre la partie « extraction » et la « dés extraction Am » en utilisant l'acide citrique en tant qu'agent complexant et tampon afin de maintenir le pH proche de 3. Cette étape intermédiaire est également mise à profit pour neutraliser l'acide extrait dans le solvant et assurer la transition d'un milieu fortement acide (HNO_3 4-5 M) à un milieu pH 2-3 par ajout de soude.

Au cours de l'étape clé du procédé (« extraction Am »), la sélectivité Am/Cm est améliorée grâce à l'ajout du complexant TEDGA en phase aqueuse, qui permet d'augmenter

Figure 2 - À gauche : structures des molécules complexantes et extractantes utilisées dans le procédé EXAm. À droite : coefficients de distribution des lanthanides et actinides avec et sans complexant TEDGA en phase aqueuse [7]. r : rayon ionique (Å).

le facteur de séparation Am/Cm de 1,6 à 2,5. Cette sélectivité plus élevée permet de réduire de 33 % le nombre d'étages théoriques nécessaires à la séparation Am/Cm. Sur la figure 2 sont représentés les coefficients de distribution (D) des lanthanides et actinides(III) en fonction de leur rayon ionique. En l'absence de TEDGA, le solvant {HDEHP + DMDOHEMA dans TPH} extrait quantitativement tous les lanthanides, américium et curium sans sélectivité marquée (*i.e.* les coefficients de distribution de ces éléments sont proches). L'ajout de l'agent complexant TEDGA en phase aqueuse permet d'y retenir préférentiellement les lanthanides lourds et le curium, alors que les lanthanides légers et l'américium sont préférentiellement extraits en phase organique par le DMDOHEMA.

Spéciation en phase aqueuse

Des études de spéciation en phase aqueuse ont permis de caractériser les espèces formées entre le ligand TEDGA et les cations trivalents lanthanide et actinide en phase aqueuse acide nitrique grâce à plusieurs techniques : spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS), spectrophotométrie UV-visible, microcalorimétrie, spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) et calculs de dynamique moléculaire [7]. Ces études ont démontré que le ligand peut former trois complexes avec les lanthanides et actinides(III) avec une à trois molécules de TEDGA par cation (stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3). Avec les lanthanides légers comme le lanthane, les complexes 1:1 et 1:2 sont stables tandis que les lanthanides lourds forment préférentiellement

des complexes 1:3, ce qui a été mis en évidence par la détermination des constantes thermodynamiques de complexation associées [7]. Ces résultats confirment que le pouvoir complexant du TEDGA augmente avec le numéro atomique le long de la série des lanthanides (du lanthane au dysprosium). Par analogie avec les lanthanides, le curium formerait également plus de complexes 1:3 avec le TEDGA que l'américium.

Ces données ont permis de décrire de manière réaliste la spéciation du TEDGA en phase aqueuse dans le procédé EXAm.

Mécanismes d'extraction et sélectivité Am/Cm

Des expériences d'extraction ont par ailleurs été menées à l'échelle du millilitre (en tube à essais) afin de comprendre le comportement et l'impact du TEDGA sur le système extractant {DMDOHEMA + HDEHP}. Bien que la molécule de TEDGA soit soluble en phase aqueuse, elle est partiellement transférée en phase organique au cours de l'extraction des cations lanthanide et américium (son coefficient de distribution varie entre 0,02 et 0,2). Le partage du TEDGA augmente en présence de cations, ce qui peut s'expliquer par la co-extraction de certains complexes $[Ln-TEDGA_n]^{3+}$. En effet, les complexes 1:3 formés préférentiellement avec les lanthanides lourds et le curium ne seraient pas extractibles en phase organique alors que les complexes de stœchiométries 1:1 et 1:2 peuvent être extraits par le solvant. Le TEDGA serait ainsi extrait sous la forme de complexes ternaires en phase organique avec le DMDOHEMA. Cette spéciation particulière des cations lanthanide est aussi transposable à l'américium et au curium. L'américium a un comportement intermédiaire entre les lanthanides lourds et les légers et peut former les trois complexes de stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3, tandis que le curium formerait peu de complexes 1:1 et plus de complexes 1:3, ce qui le rendrait moins extractible et pourrait expliquer l'impact favorable du TEDGA sur la sélectivité Am/Cm.

La chimie du procédé EXAm est particulièrement complexe. Pour pouvoir modéliser le comportement de tous les cations à l'étape clé d'extraction à forte acidité, une cinquantaine d'équilibres ont été pris en compte pour construire un modèle thermodynamique le plus représentatif possible [8].

La faisabilité de ce procédé a été démontrée en 2010 au cours d'essais pilotes réalisés en mélangeurs-décanteurs sur solutions simulées puis réelles de haute activité dans l'installation ATALANTE au CEA Marcoule [9]. Plus de 98 % de l'américium a pu être récupéré à partir d'une solution réelle de raffinat PUREX avec d'excellents facteurs de décontamination vis-à-vis du curium et des produits de fission. Des études d'optimisation ont depuis été poursuivies afin d'améliorer la compacité du procédé en l'adaptant au traitement d'un raffinat PUREX plus concentré [6].

Conclusion

La récupération de l'élément américium à partir d'un raffinat PUREX est une des stratégies envisagées afin d'optimiser le cycle du combustible dans un futur parc nucléaire (génération IV). Dans ce contexte, de nouveaux procédés de séparation par voie hydrométallurgique sont en cours d'élaboration pour évaluer la faisabilité et le coût d'une telle séparation.

La faisabilité du procédé EXAm a été démontrée au CEA au cours d'essais haute activité à partir d'un raffinat PUREX réel. L'étape clé est la séparation américium/curium, particulièrement difficile à atteindre aux vues des propriétés

physico-chimiques très semblables de ces deux éléments. L'américium est co-extrait avec les lanthanides légers par le mélange de deux extractants (DMDOHEMA et HDEHP) et la sélectivité Am/Cm est améliorée grâce à un complexant aquo-soluble de type diglycolamide (TEDGA). La spéciation du TEDGA dans les deux phases du procédé EXAm a été étudiée et montre que le TEDGA peut se partager entre la phase aqueuse et la phase organique en formant des espèces de stœchiométries variées. Cette chimie est complexe à modéliser mais peut être responsable de la sélectivité Am/Cm.

Un procédé alternatif est également en cours de développement dans le cadre d'une collaboration européenne (Euro-EXAm) [10]. L'américium est dans ce cas co-extrait avec tous les lanthanides et le curium par l'extractant TODGA (*N,N,N',N'*-tétraoctyldiglycolamide), puis il est séparé du curium par désorption sélective avec le complexant TPAEN (*N,N,N',N'*-tétrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]-éthylènediamine) en milieu faiblement acide. Cette molécule est particulièrement intéressante car elle présente une très forte affinité pour l'américium et elle ne se partage pas entre les deux phases. Des essais pilotes sont prévus prochainement et permettront de statuer sur les gains potentiels de ce nouveau procédé.

Références

- [1] Poinssot C., Rostaing C., Grandjean S., Boullis B., Recycling the actinides, the cornerstone of any sustainable nuclear fuel cycles, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 349.
- [2] Chartier D., Donnet L., Adnet J.M., Electrochemical oxidation of Am(III) with lacunary heteropolyanions and silver nitrate, *Radiochim. Acta*, **1998**, 83, p. 129.
- [3] Mincher B.J., Schmitt N.C., Tillotson R.D., Elias G., White B.M., Law J.D., Characterizing diamylamylphosphonate (DAAAP) as an americium ligand for nuclear fuel-cycle applications, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2014**, 32(2), p. 153.
- [4] Runde W.H., Mincher B.J., Higher oxidation states of americium: preparation, characterization and use for separations, *Chem. Rev.*, **2011**, 111(9), p. 5723.
- [5] Modolo G., Kluxen P., Geist A., Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate, *Radiochim. Acta*, **2010**, 98, p. 193.
- [6] Marie C., Duchesne M.-T., Pacary V., Vanel V., Montuir M., Rudloff D., Bertrand M., Miguiditchian M., Separation of americium from a concentrated raffinate by liquid-liquid extraction, *Proceedings ISEC Conference*, Würzburg (All.), **2014**, p. 105.
- [7] Charbonnel M.C., Berthon C., Berthon L., Boubals N., Burdet F., Duchesne M.T., Guilbaud P., Mabile N., Petit S., Zorz N., Complexation of Ln(III) and Am(III) with the hydro-soluble TEDGA: speciation and thermodynamics studies, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 20.
- [8] Pacary V., Burdet F., Duchesne M.-T., Experimental and modeling of extraction of lanthanides in system HNO_3 -TEDGA-{DMDOHEMA-HDEHP}, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 328.
- [9] Bollesteros M.-J., Calor J.-N.I., Costenoble S., Montuir M., Pacary V., Sorel C., Burdet F., Espinoux D., Heres X., Eysseric C., Implementation of americium separation from a PUREX raffinate, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, p. 178.
- [10] Marie C., Duchesne M.-T., Russello E., Kaufholz P., Wilden A., Modolo G., Casnati A., Miguiditchian M., Development of a selective americium separation process using TPAEN as a water-soluble stripping agent, *Proceedings of Global 2015*, Paris (France), **2015**.



C. Marie



V. Pacary



M.-C. Charbonnel



M. Miguiditchian

Cécile Marie et **Vincent Pacary** sont ingénieurs de recherche, **Marie-Christine Charbonnel**, directrice adjointe du service SMCS (Service de Modélisation et Chimie des Procédés de Séparation), et **Manuel Miguiditchian**, chef du laboratoire LCPE (Laboratoire de Conception des Procédés d'Extraction), au CEA, Département de RadioChimie et Procédés, Centre de Marcoule*.

* Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, Direction de l'Énergie Nucléaire, Département de RadioChimie et Procédés, Centre de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.
Courriels : cecile.marie@cea.fr ; vincent.pacary@cea.fr ; marie-christine.charbonnel@cea.fr ; manuel.miguiditchian@cea.fr