

Généralités sur les procédés de traitement

Historique

Même si le premier but du traitement du combustible nucléaire usé est actuellement l'économie de matière première, il n'en a pas toujours été ainsi : à l'origine, les procédés de retraitement (mot généralement utilisé pour l'expression « traitement des combustibles irradiés ») ont été développés pour la production de plutonium à usage militaire.

Un point de vocabulaire plus important qu'il n'y paraît : « traitement, retraitement »

Le terme employé historiquement était « retraitement » (en anglais : « reprocessing »).

La définition officielle tirée du vocabulaire de l'ingénierie nucléaire est la suivante : « retraitement » : traitement des combustibles usés pour en extraire les matières fissiles et fertiles, de façon à permettre leur réutilisation et pour conditionner les différents déchets sous une forme apte au stockage. Comme on le voit, ce mot recouvrait plusieurs significations : traitement chimique pour la séparation des matières, associé au recyclage des matières valorisables, à des fins civiles ou pour les besoins de la défense ; associé également à la gestion des déchets. Depuis les années 2000, on parle désormais de « traitement », afin de bien distinguer cette opération de l'usage qu'on fait ensuite des matières ainsi traitées : recyclage (optionnel) et **conditionnement*** des déchets. C'est ce nouveau vocable qui sera employé dans la suite de cette monographie.

Le premier procédé utilisé a été le procédé au phosphate de bismuth mis en œuvre dans l'usine de Hanford aux États-Unis dès 1945, soit moins de cinq ans après la découverte du plu-

tonium par G.T. Seaborg. Il consistait à former, au sein de la solution nitrique de dissolution un précipité de phosphate de bismuth entraînant avec lui le plutonium. Le précipité était ensuite séparé par centrifugation. Cette opération discontinue devait être répétée plusieurs fois pour obtenir la pureté requise. Ce procédé n'était pas le plus efficace du point de vue industriel, mais son choix avait été dicté par l'urgence et par une prise de risque technique minimale.

Après la guerre, l'utilisation de l'extraction par solvant comme méthode séparative a marqué un tournant décisif. En effet, cette méthode autorise des opérations continues permettant d'obtenir des facteurs de séparation élevés en peu d'étapes. La plupart des solvants organiques disponibles à cette époque ont été testés et de nouvelles usines utilisant ces procédés furent mises en service (tableau 2).

Le procédé TRIGLY développé au Canada et en Grande-Bretagne utilisait le dichlorotriéthylèneglycol (triglycodichlorure, d'où son nom). Il fut utilisé à une échelle semi-industrielle à Chalk River au Canada dès 1949, mais fut abandonné en 1954 à cause de sa complexité.

Le procédé REDOX a utilisé l'hexone ou méthylisobutylcétone et mettait en œuvre des réactions d'oxydation-réduction (d'où son nom). Une usine a fonctionné à Hanford aux États-Unis de 1952 à 1960.

Le procédé BUTEX utilisé par les Anglais dans leur première usine de Windscale entre 1952 et 1964 était basé sur l'emploi du dibutylcarbitol nom commercial du $\beta\beta'$ -dibutoxydiéthyléther.

Tableau 2.

Procédés industriels de traitement				
Nom du procédé	Produit principal d'extraction	Formule chimique	Usine	Mise en service
Phosphate de bismuth	Phosphate de bismuth (*)	BiPO_4	Hanford (États-Unis)	1945
TRIGLY	dichlorotriéthylèneglycol	$\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	Chalk River (+) (Canada)	1949
REDOX	méthylisobutylcétone	$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	Hanford (États-Unis)	1952
BUTEX	dibutylcarbitol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$	Windscale (Grande-Bretagne)	1954
PUREX	TriButylPhosphate	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_7)_3$	Savannah River (États-Unis)	1954
			Hanford (États-Unis)	1956
			UP1 (France)	1958
			Windscale (Grande-Bretagne)	1964

(*) Méthode par précipitation (+) Échelle semi-industrielle

Le procédé PUREX (acronyme de *Plutonium Uranium Refining by EXtraction*), mis au point dès 1945 fut mis en service industriel pour la première fois en 1954 à l'usine de Savannah River aux États-Unis. Il a été adopté à Hanford en 1956, et à Windscale en 1964. En France, c'est le seul qui a été exploité industriellement. Ce procédé qui fait appel au phosphate tributylque (plus connu sous le nom anglais TBP : TriButylPhosphate) dilué dans une coupe pétrolière (kérosène, dodécane...) s'est rapidement imposé et a supplanté tous les autres procédés.

Situation française

Le premier milligramme de plutonium français a été extrait en 1949 dans les laboratoires de l'usine du Bouchet, à partir d'un combustible irradié dans la pile ZOE de Fontenay-aux-Roses. Un premier pilote utilisant déjà le procédé PUREX a été mis en service en 1954 au Fort de Châtillon (Fontenay-aux-Roses). Il a permis de valider les options retenues pour la première usine UP1.

La première usine industrielle française UP1, destinée à l'origine au traitement des combustibles des réacteurs plutonigènes graphite-gaz G1, G2 et G3, a démarré sa production à Marcoule en 1958. D'une capacité de 800 t/an, elle a continué à être exploitée, en particulier pour le traitement des combustibles **UNGG*** des réacteurs électrogènes d'EDF jusqu'en 1997. En 1966, entre en service sur le site de La Hague, la deuxième usine industrielle française baptisée UP2. Destinée à l'origine au traitement des combustibles UNGG, elle a été équipée en 1976 d'un nouvel atelier de « tête », le HAO (Haute Activité Oxyde) permettant de retraiter, à hauteur de 400 t/an, les combustibles issus de réacteurs à eau ordinaire, d'où son nom d'UP2-400. Jusqu'en 1987, date à laquelle le traitement des combustibles métalliques a été repris exclusivement par l'usine UP1 de Marcoule, elle a fonctionné par campagnes alternées avec des combustibles métalliques (UNGG) et oxydes (**UOX*** et **MOX***). De 1988 à 1994, UP2-400 a été exclusivement dédiée au traitement de combustibles oxydes. À partir de 1990 entre en exploitation sur le site de La Hague l'usine UP3 d'une capacité de 800 t/an, affectée pendant les dix premières années au traitement des combustibles (**REP*** ou **REB***) des clients étrangers. En 1994, la capacité

de l'usine UP2 a été portée à 800 tMLi/an, par l'adjonction de nouveaux ateliers (usine rebaptisée UP2-800) pour traiter les combustibles des centrales à eau pressurisée EDF. À partir de 2001, les deux usines UP3 et UP2-800, à l'origine totalement indépendantes, ont été partiellement connectées pour ne former qu'un seul complexe industriel. Au terme des décrets de janvier 2003, la capacité nominale individuelle de chacune des deux usines a été portée à 1 000 t/an, la capacité totale des deux usines restant limitée à 1 700 t/an.

À côté de ces installations industrielles de grande capacité, deux ateliers pilotes (ATI et APM) ont vu le jour (tableau 3). L'atelier ATI (Atelier de Traitement des combustibles Irradiés) d'une capacité de 1 kg/j, a traité, à titre expérimental, de 1969 à 1978, les premiers combustibles oxydes de la filière à neutrons rapides (provenant essentiellement du réacteur Rapsodie). L'APM (Atelier Pilote de Marcoule), mis en service en 1962, a connu pendant ses trente-cinq ans d'exploitation (de 1962 à 1997) trois grandes périodes. La première (de 1962 à 1973) est marquée par des opérations très diversifiées, campagne de traitement de combustibles UNGG/EDF, campagnes sur combustibles PuAl et UAl très hautement irradiés, campagne de traitement de combustibles au thorium... La seconde période (1974-1994) est consacrée exclusivement au traitement de combustibles oxydes, soit de la filière des réacteurs à neutrons rapides (principalement du réacteur Phénix), soit de la filière des réacteurs à eau légère (campagne UOX et MOX en support au démarrage des usines UP3 et UP2-800). La dernière période (1994-1997) correspond au traitement de combustibles CEA « sans emploi » (couvertures axiales et radiales du réacteur Rapsodie, combustibles de réacteurs de recherche sous forme de plaques...).

Principe et objectifs du procédé PUREX

Le procédé PUREX, tel qu'il est utilisé aujourd'hui, a pour objectifs de récupérer avec les rendements les plus élevés possibles le plutonium et l'uranium contenus dans les combustibles irradiés et de les purifier de manière à permettre leur réutilisation, de conditionner les différents déchets sous une forme compatible avec un stockage, tout en ayant l'impact le plus faible possible sur l'environnement.

Tableau 3.

Installations de traitement françaises						
Usine	Site	Exploitant	Capacité	Démarrage	Combustibles	Arrêt
UP1	Marcoule	AREVA	800 t/an	1958	métalliques	1997
APM	Marcoule	CEA	5 t/an	1962	métalliques, oxydes	1997
UP2	La Hague	AREVA	800 t/an	1966	métalliques	1987
AT1	La Hague	CEA	1 kg/j	1969	oxydes (rapides)	1978
UP2-400	La Hague	AREVA	400 t/an	1976	oxydes	1994
UP3	La Hague	AREVA	800 t/an	1990	oxydes	–
UP2-800	La Hague	AREVA	800 t/an	1994	oxydes	–

Dans les usines françaises actuellement en exploitation, l'uranium de traitement (**URT***) est livré généralement sous la forme d'une solution concentrée (300 à 400 g/l) de nitrate d'uranyle, ce qui permet sa **conversion*** ultérieure en oxydes (UO_2 ou U_3O_8) ou en fluorures (UF_4 , UF_6) selon sa destination (entreposage, fabrication de combustible ou réenrichissement isotopique). Le plutonium est livré par les usines à l'état de dioxyde solide (PuO_2) afin de permettre son transport.

Le procédé PUREX consiste en une première étape de mise en solution nitrique de l'uranium, du plutonium (ainsi que des autres actinides et de la majeure partie des produits de fission), suivie d'une séparation et d'une purification de l'uranium et du plutonium par des techniques d'extraction liquide-liquide utilisant comme **extractant*** le TBP dilué dans un solvant organique, le TPH (TétraPropylèneHydrogéné) dans les usines françaises. À ces opérations principales sont associées des opérations permettant de recycler l'acide nitrique et le solvant (TBP et TPH), de traiter les **effluents*** liquides, gazeux et les déchets solides. Les principales étapes du procédé schématisées par la figure 17, comprennent :

- les opérations de tête de procédé qui permettent, à partir de l'assemblage combustible, d'aboutir à une solution nitrique claire contenant la quasi totalité de l'uranium et du plutonium ;

- les opérations de cœur de procédé qui, à l'aide de cycles d'extraction-dés extraction permettent d'aboutir à du nitrate d'uranyle et du nitrate de plutonium purifié (dans cette partie sont généralement incluses les opérations de recyclage de l'acide nitrique et du solvant) ;

- les opérations de conversion, généralement limitées à la conversion du nitrate de plutonium en oxyde ;

- des opérations annexes de traitements des différents effluents liquides, gazeux ou solides produits au cours des opérations principales. On trouve notamment dans ces opérations, la **vitrification*** des produits de fission et le compactage des déchets de structure.

Mise en œuvre du procédé PUREX

Dans les actuelles usines de La Hague, UP3 et UP2-800, l'obtention des grandes capacités de traitement a nécessité le développement d'appareils à fonctionnement continu ou séquentiel. Cela a été particulièrement le cas pour :

- la dissolution avec le dissolvant rotatif à roue ;
- les opérations d'extraction par solvant avec l'utilisation des colonnes pulsées pour le premier cycle d'extraction (l'utilisation d'une géométrie annulaire a permis d'éviter les risques

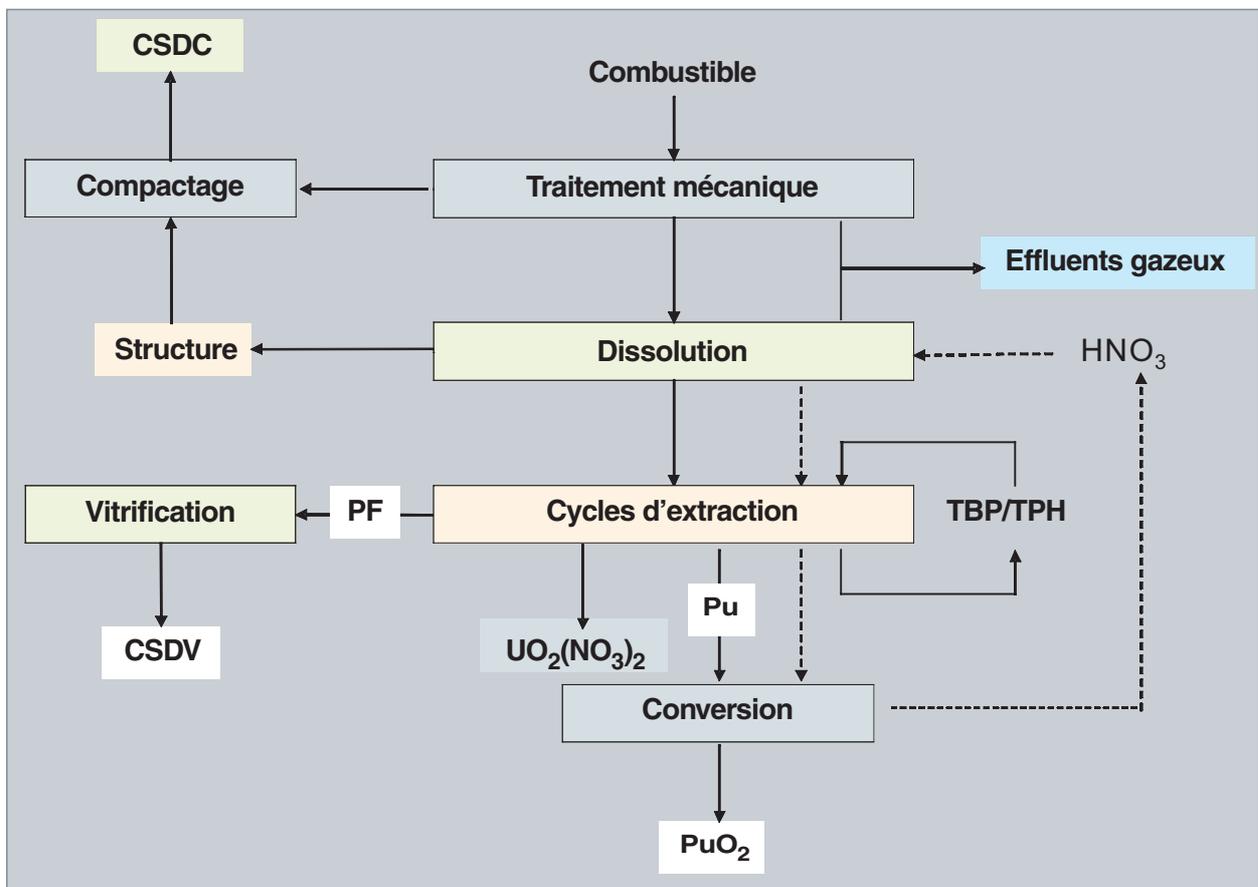


Fig. 17. Principales étapes du procédé PUREX.

de **criticité***) et des extracteurs centrifuges sur un cycle de purification du plutonium (ces appareils de géométrie **sous-critique*** permettent d'éviter le risque de criticité, et limiter par leur très faible temps de séjour la dégradation du solvant).

Dans ces usines, la réduction du nombre de cycles de purification a pu être obtenue en réalisant la séparation de l'uranium et du plutonium (partition) dès le premier cycle d'extraction. Cela permet de plus de découpler au plus tôt les contraintes de sûreté-criticité dues au plutonium de celles imposées par le flux important d'uranium à traiter.

Bilan de fonctionnement du procédé PUREX

À la fin du 1^{er} semestre 2007, les quantités totales de combustibles traités dans les installations françaises s'élevaient à environ :

- 23 500 tonnes de combustibles UNGG, la plus grande partie dans UP1 ;
- 23 300 tonnes de combustibles UOX provenant de réacteurs de puissance à eau ordinaire (environ 4400 t à UP2-400, 9 900 t à UP3 et 9 000 t à UP2-800) ;
- 22,3 tonnes de combustibles MOX provenant de réacteurs de puissance à eau ordinaire (9,6 t à UP2-400, 2,1 t à l'APM et 10,6 t à UP2-800) ;
- 27 tonnes de combustibles MOX issus des réacteurs à neutron rapide (environ 1 t à AT1, 10 t à UP2-400 et 16 t à l'APM).

Le procédé PUREX, permet dans les actuelles usines de La Hague :

- d'obtenir des produits recyclables, uranium et plutonium, avec un degré de pureté très élevé (**facteur de décontamination*** de l'ordre de 10^7 à 10^8) et des rendements de récupération importants (supérieurs à 99,8 %) ;
- de conditionner sous un faible volume la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs dans des matrices vitreuses ;
- de conditionner sous un faible volume, après compactage, les déchets de structure et les déchets technologiques de plus hautes activités associés à la mise en œuvre du procédé.

Perspectives d'évolution

Depuis sa première mise en œuvre, le procédé PUREX n'a cessé d'évoluer tout en conservant ses grandes lignes. Cette évolution est principalement liée :

- à l'évolution des combustibles avec l'accroissement constant des taux de combustion et l'introduction croissante des combustibles MOX ;
- à la volonté de réduire le plus possible le volume de déchets et les rejets dans l'environnement ;
- au souci permanent d'améliorer la sûreté ;
- à l'objectif, comme dans toute industrie, de tirer le meilleur parti possible des installations pour diminuer les coûts de fonctionnement.

Aimé VAUDANO,
Département radiochimie et procédés

Quelques caractéristiques des combustibles nucléaires, intéressant leur traitement

Pour plus de détails, on pourra se référer à la monographie DEN « Les combustibles nucléaires ».

Les combustibles neufs

Les combustibles des réacteurs de puissance à eau ordinaire sous pression (REP) ou bouillante (REB), utilisent la matière fissile sous forme d'oxyde, oxyde d'uranium (combustible UOX) ou oxyde mixte d'uranium et plutonium (combustible MOX). Ces oxydes, sous forme de pastilles **frittées*** (hauteur et diamètre de l'ordre du centimètre), sont empilés dans une gaine métallique destinée à confiner les éléments radioactifs, à assurer le maintien mécanique des pastilles, et à évacuer vers le caloporteur la chaleur produite par les réactions nucléaires. L'ensemble, appelé « crayon combustible », a une longueur d'environ 4 m pour un diamètre de l'ordre d'un cm

(fig. 18). Le matériau de la gaine est un alliage de zirconium, choisi pour sa transparence aux neutrons, ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Ces crayons sont regroupés pour former un « **assemblage*** combustible » dans lequel ils sont arrangés en réseau à maille carré dans une structure assurant notamment leur maintien mécanique (fig. 19). Cette structure comprend un pied, une tête (appelés « embout inférieur » et « embout supérieur ») et des tubes guides (destinés à recevoir les crayons absorbants des grappes de contrôle) sur lesquels sont fixées les grilles de maintien des crayons combustibles. L'arrangement en maille permet la circulation de l'eau entre les crayons et l'évacuation de la chaleur produite par les réactions nucléaires. Dans un réacteur REP, la structure est ouverte (fig. 18), et l'eau peut circuler transversalement aux assemblages. À l'opposé dans un réacteur REB, la structure de l'assemblage est fermée, chaque faisceau est enfermé dans un boîtier interdisant les échanges transversaux (fig. 20).

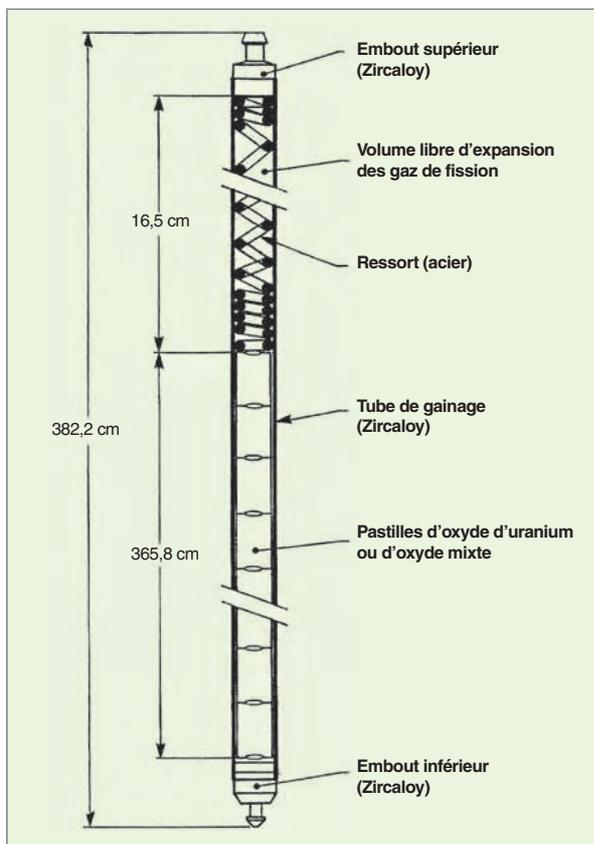


Fig. 18. Schéma d'un crayon combustible (avec les dimensions d'un crayon REP-EDF 900 MW).

Les combustibles des réacteurs de type **RNR*** (Réacteur à Neutrons Rapides) à sodium se présentent comme les précédents sous forme de faisceau d'aiguilles (crayons combustibles), mais de section hexagonale. Chaque aiguille fissile en acier inoxydable contient généralement un empilement de pastilles combustibles d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (zone **fissile***), en sandwich entre deux empilements de pastilles de dioxyde d'uranium (zones **fertiles***). Le faisceau d'aiguilles est maintenu emprisonné dans un boîtier en acier appelé tube hexagonal (fig. 21). L'écart entre aiguilles, nécessaire au passage du fluide caloporteur (sodium), est assuré soit par des grilles, soit par des fils espaceurs (fil hélicoïdal enroulé autour de chaque aiguille). À côté de ces assemblages fissiles, il peut exister, à la périphérie du cœur (couverture radiale), des assemblages fertiles de même conception que les assemblages fissiles, mais constitués uniquement d'oxyde d'uranium.

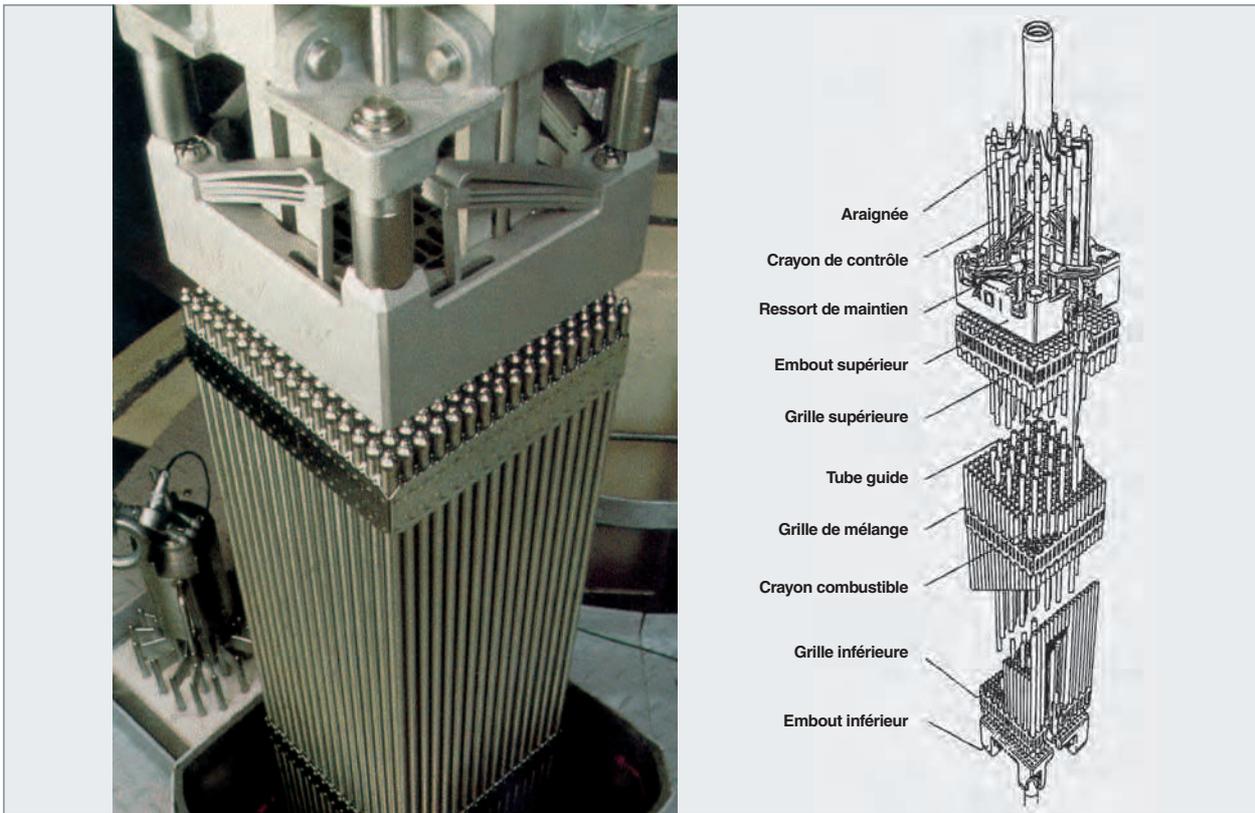


Fig. 19. Schéma (et photo) d'un assemblage combustible REP 17x17 et d'une grappe de contrôle.

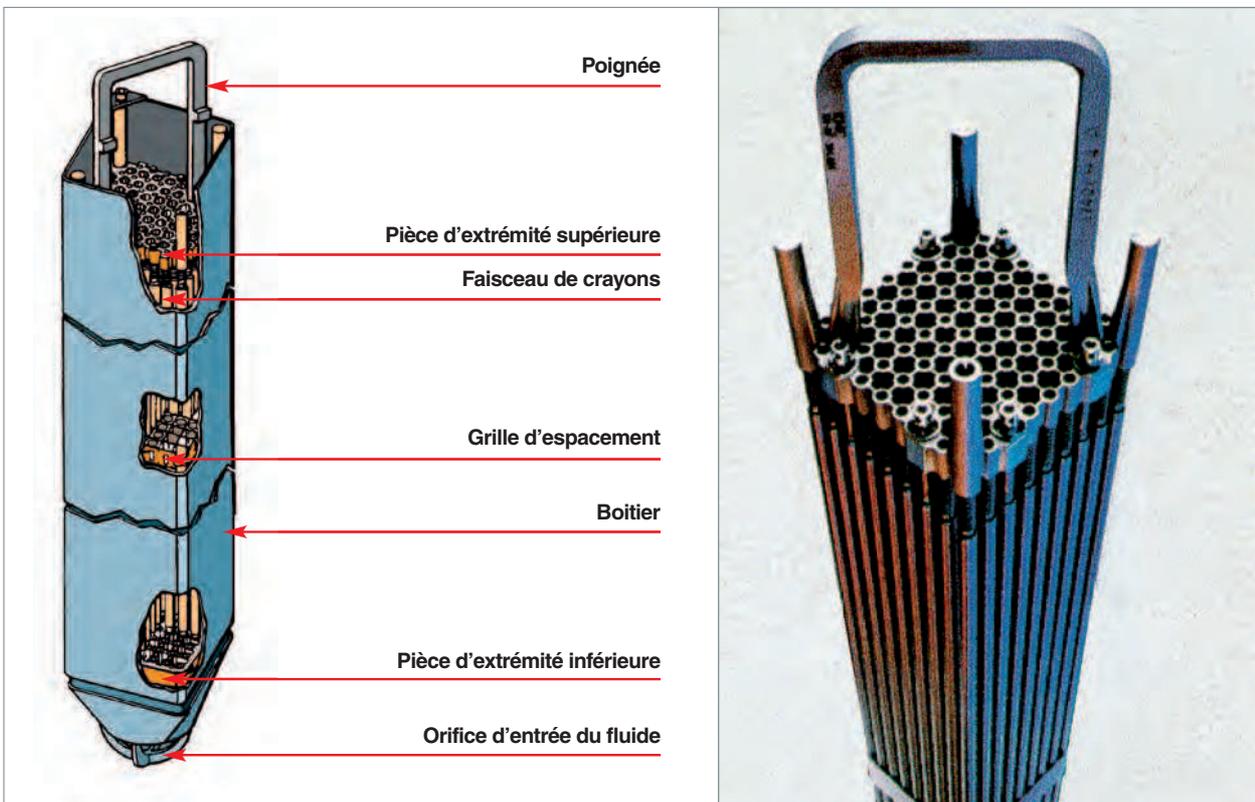


Fig. 20. Schéma (et photo) d'un assemblage REB.

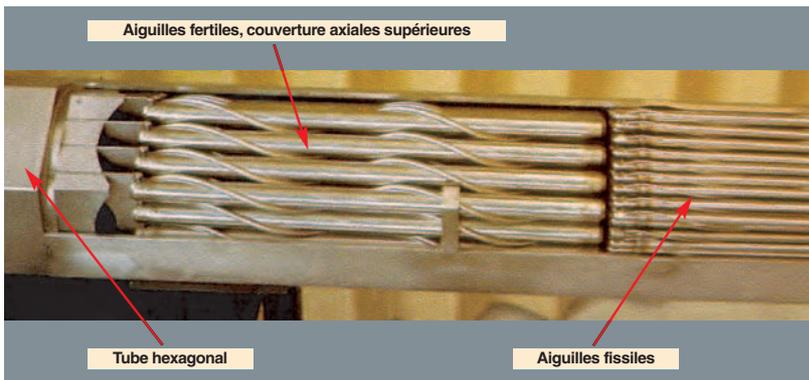


Fig. 21. Aiguilles et assemblage réacteur RNR PHÉNIX.

Les combustibles irradiés

Durant son séjour en réacteur, le crayon combustible est l'objet de phénomènes d'origines neutronique, thermique, et mécanique qui vont modifier de façon plus ou moins importante l'état physicochimique du combustible et de sa gaine.

L'évolution de la composition chimique des combustibles (tableau 4), résulte :

- de la fission des isotopes de l'uranium et du plutonium, suivant les composantes thermique et rapide du flux neutronique, qui va donner naissance à près de quarante éléments de la classification périodique, du germanium aux lanthanides (fig. 22), auxquels il faut ajouter le tritium formé au cours de fissions ternaires. À la sortie du réacteur c'est plus de 400 nucléides (radioactifs ou non) qui sont présents, parmi lesquels plus de 100 subsistent après quelques années de refroidissement ;

- de séries de **captures neutroniques*** et de désintégrations de noyaux lourds, qui vont contribuer à l'apparition d'actinides autres que ceux initialement présents (uranium et plutonium dans le cas des combustibles MOX) : neptunium, américium, curium, appelés **actinides mineurs*** et à la modification du vecteur isotopiques de l'uranium et du plutonium par consommation des isotopes fissiles (U 235, Pu 239...) et créations de nouveaux isotopes (U 236, Pu 240, Pu 241...);

- de captures neutroniques par les matériaux de gainage et de structure, et par les éléments non radioactifs du combustible (oxygène et impuretés) qui vont donner naissance aux **produits d'activation***.

Actuellement, pour les réacteurs de puissance de la filière eau-légère, la tendance est d'augmenter la combustion massique des combustibles, ce qui est rendu possible pour les combustibles UOX par l'**enrichissement*** de l'uranium (jusqu'à 4,95 % en U 235), et pour les combustibles MOX par l'augmentation de la teneur en plutonium (généralement jusqu'à environ 10 %). De ce fait, à production électrique constante, les quantités de combustibles usés sont corrélativement diminuées, avec, en contrepartie, une augmentation des quantités de produits de fission, d'actinides mineurs, et à temps de refroidissement égal, de l'activité et de la puissance spécifique.

Tableau 4.

Les différentes familles des constituants chimiques d'un combustible UOX ou MOX irradié

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun								

Lanthanides	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 Noyaux lourds (capture neutronique)	 Produits d'activation
 Produits de fission	 Produits de fission et d'activation

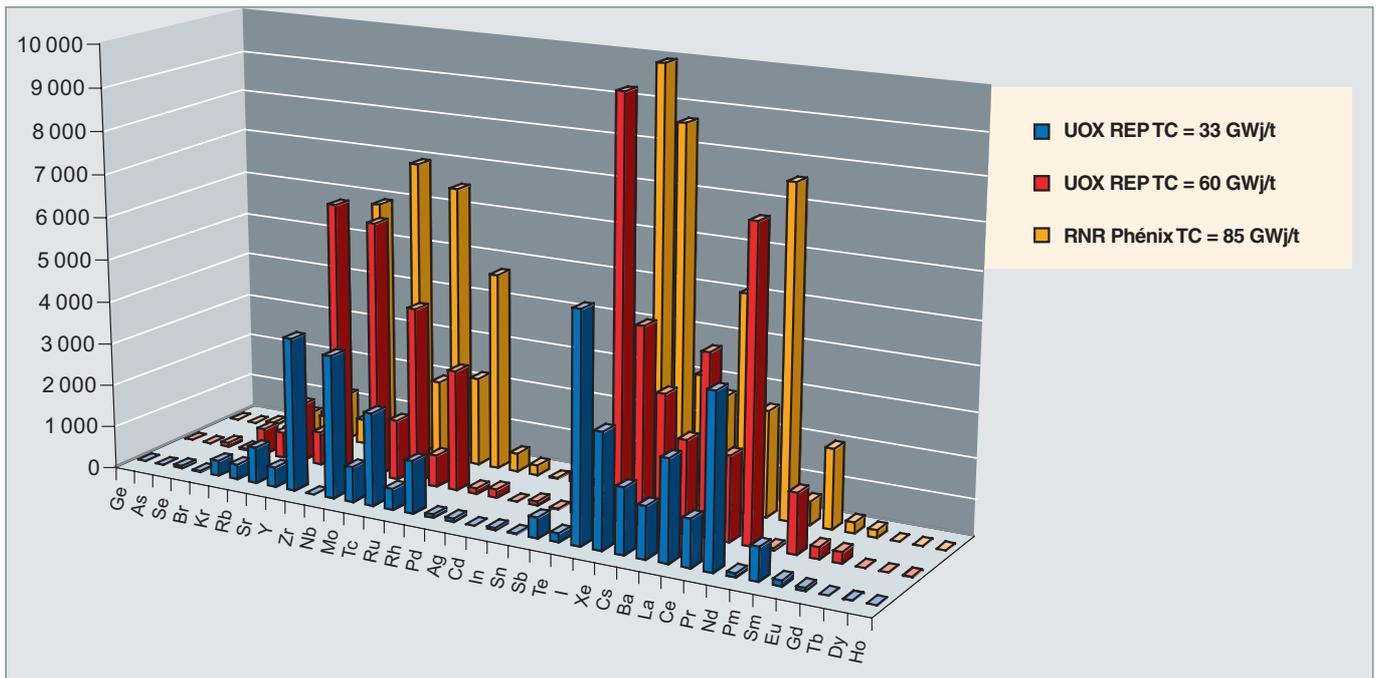


Fig. 22. Évolution de la masse (g) de produits de fission* formés pour différents types de combustibles.

Pour les combustibles des réacteurs à eau légère, on peut noter comme transformations physicochimiques les plus importantes :

- la fracturation radiale et axiale des pastilles liées au comportement mécanique des oxydes (qui sont des céramiques), soumis au gradient thermique entre le centre et la périphérie des pastilles. La figure 23 montre un exemple de fissuration radiale d'une pastille en début de vie ;
- parmi les produits de fission, la présence de produits gazeux comme les gaz rares (Kr et Xe) dont une partie est relâchée dans les espaces vides du crayon (fig. 24) ;
- pour les **taux de combustion*** supérieurs à 45 GWj/t, la disparition de la structure granulaire initiale et la création, en périphérie de la pastille, d'une zone restructurée avec des grains de petite taille et une grande porosité fermée ;
- pour les combustibles UOX, une concentration de plutonium en périphérie des pastilles plus importante (fig. 25), avec un accroissement local important du taux de combustion ;
- l'endommagement de la gaine en zirconium lié à l'irradiation et sa double corrosion, externe sous l'influence de l'eau du circuit primaire du réacteur et interne sous l'influence du combustible (au cours de l'irradiation, un ensemble de phénomènes contribuent à la fermeture progressive du jeu entre pastilles et gaine et l'établissement d'une zone de contact entre eux).

Pour les combustibles de la filière RNR, la puissance spécifique très élevée en fonctionnement nominal (2 kW/cm³ pour Phénix, 1,3 kW/cm³ pour SuperPhénix, à comparer à des valeurs de l'ordre de 0,2 kW/cm³ pour un REP) conduit, en plus du fractionnement des pastilles, à des transformations beaucoup plus accentuées :

- il se produit une restructuration du combustible dans sa partie centrale, qui est provoquée par une migration vers le



Fig. 23. Fissures dans une pastille de combustible REP-UOX en début de vie.

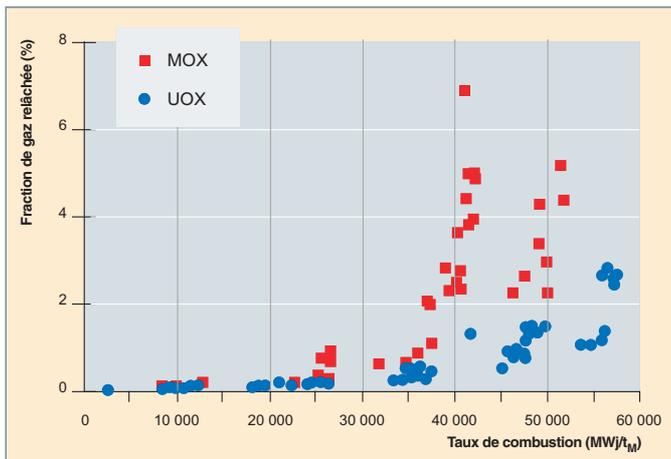


Fig. 24. Évolution en fonction du taux de combustion de la fraction de gaz de fission relâchée pour des combustibles REP UOX et MOX.

centre de la porosité de fabrication et par la guérison des fissures, avec la formation de grains colonnaires et (pour un combustible de type PHÉNIX) d'une cavité centrale (fig. 26). Cette restructuration s'accompagne d'une redistribution notable de la concentration de plutonium se traduisant par une augmentation significative en zone centrale (fig. 27) ;

- pour les produits de fission gazeux (Kr et Xe), la majorité est relâchée dans le volume libre de l'aiguille. Le taux de relâchement peut atteindre 90 % de la production (fig. 28) ;
- aux forts taux de combustion (> 8 % FIMA) une partie des produits de fission volatils (Cs, I, Te) ou métalliques (Mo) migrent et finissent par constituer un joint oxyde-gaine entre la périphérie de la pastille et la gaine en acier inoxydable, avec apparition d'une corrosion interne de la gaine.

Aimé VAUDANO,

Département radiochimie et procédés

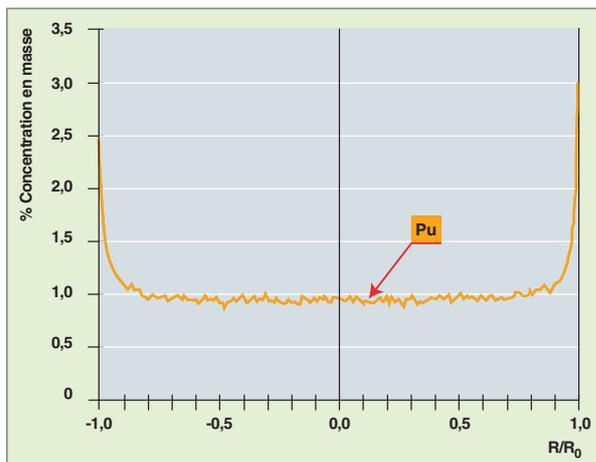


Fig. 25. Distribution radiale de la teneur en plutonium dans une pastille REP-UOX irradiée quatre cycles.



Fig. 26. Coupe transversale d'une aiguille PHÉNIX.

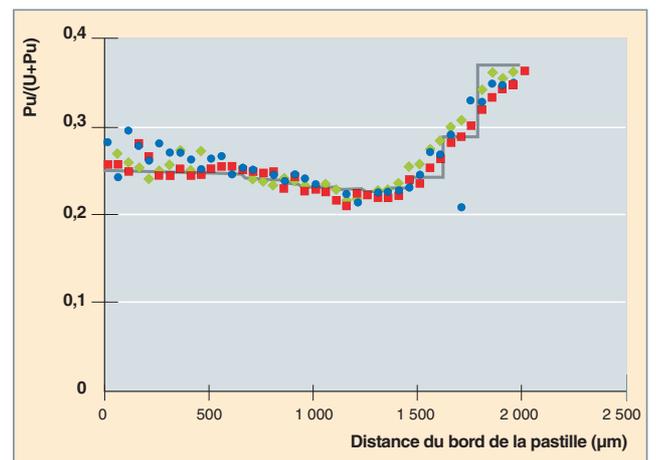


Fig. 27. Distribution radiale de la teneur en plutonium dans une pastille RNR Phénix irradiée à un taux de 15,8 % FIMA*.

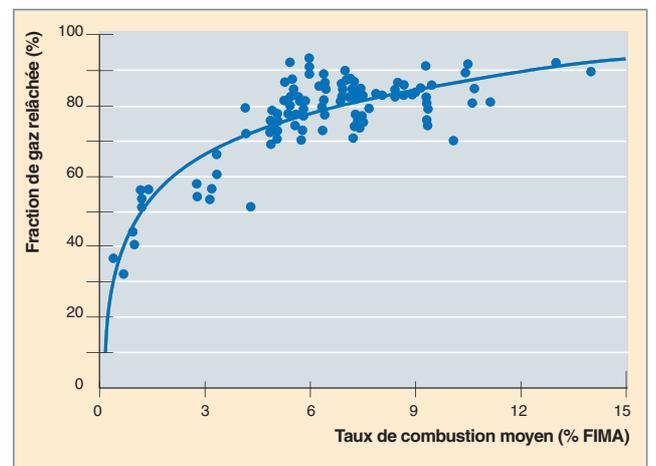


Fig. 28. Évolution en fonction du taux de combustion de la fraction de gaz de fission relâchée pour un combustible RNR PHÉNIX.

Objectifs techniques et contraintes spécifiques du procédé de traitement PUREX

Spécifications des produits finis

Les produits finis que sont l'uranium et le plutonium doivent répondre à des spécifications définies, pour la France, par les normes UNIREP (*UNited REProcessors*).

L'uranium produit sous forme de nitrate d'uranyle, doit répondre en particulier aux spécifications radiochimiques suivantes :

- somme des activités des produits de fission (Zr 95, Nb 95, Ru 103, Ru 106, Cs 137, Ce 144) inférieure à $0,18 \cdot 10^5$ Bq/gU ;
- somme des activités *alpha* (Am, Cm, Np, Pu) inférieure à 250 Bq/gU.

Le réenrichissement de l'uranium impose de plus des limitations en impuretés chimiques draconiennes (moins de 3 000 ppm de composés non volatils à 850 °C...)

Le plutonium, doit répondre en particulier aux spécifications radiochimiques suivantes :

- somme des activités des produits de fission (Zr 95, Nb 95, Ru 103, Ru 106, Cs 137, Ce 144) inférieure à $0,37 \cdot 10^5$ Bq/gPu ;
- teneur en autres émetteurs *alpha* (hors Am) inférieure à 5 000 ppm.

Produites sous forme de dioxyde, les poudres de plutonium doivent respecter de plus des spécifications sur leurs caractéristiques physiques (homogénéité, taille des particules, surface spécifique) et en impuretés chimiques (limitées à 6 000 ppm dans l'oxyde).

L'obtention de produits finis aux spécifications, nécessite la réalisation de **facteurs de décontamination*** (ou de purification) très élevés. Les facteurs de décontamination globaux (ceux-ci dépendent en fait du combustible et des isotopes considérés) sont de l'ordre de 10^7 pour l'uranium et de 10^8 pour le plutonium, c'est-à-dire des facteurs de purification parmi les plus élevés de ceux rencontrés dans l'industrie chimique.

Limitation des rejets dans l'environnement

Comme toute installation nucléaire, les sites de traitement sont soumis à des autorisations de rejets liquides et gazeux dans l'environnement. On observe une évolution à la baisse (tableaux 5a et 5b) des autorisations de rejet du site de La Hague avec, depuis l'arrêté de 2003, des clauses de rendez-vous pour la réduction de l'impact des substances chimiques et radiochimiques répondant aux objectifs définis dans le cadre de la convention OSPAR.

Tableau 5a.

Limites de rejets liquides autorisés sur le site de La Hague			
Rejets liquides (TBq/an)	Arrêté de 1984	Arrêté de 2003	Arrêté de 2007
Tritium	37 000	18 500	18 500
Iodes	/	2,6	2,6
Carbone 14	/	42	42
Strontium 90	220	12	11
Césium 137		8	8
Ruthénium 106	/	15	15
Cobalt 60	/	1,5	1,4
Césium 134	/	2	0,5
Autres émetteurs β et γ	1 700	60	60
Emetteurs α	1,7	0,17	0,14

Tableau 5b.

Limites de rejets gazeux autorisés sur le site de La Hague			
Rejets gazeux (TBq/an)	Arrêté de 1984	Arrêté de 2003	Arrêté de 2007
Tritium	2200	150	150
Iodes	0,11 (halogènes)	0,02	0,018
Gaz rares dont krypton 85	480 000	470 000	470 000
Carbone 14		28	28
Autres émetteurs β et γ	0,074	0,001	0,001
Émetteurs α	(aérosols émetteurs β et γ)	0,000 01	0,000 01

Conditionnement des déchets

Tous les déchets produits au cours des opérations de traitement (déchets de procédé), ainsi que ceux résultant des opérations de maintenance, de réparation ou de démantèlement (déchets technologiques), doivent être conditionnés sous la forme la plus stable et la plus sûre possible en vue de leur entreposage et leur stockage définitif. C'est d'ailleurs la contrainte sur la quantité de radioéléments à vie longue dans les déchets, plus que les contraintes économiques et contractuelles, qui conduit aux taux de récupération du plutonium et de l'uranium élevés demandés au procédé PUREX.

Contraintes spécifiques

Pour la conception et l'exploitation des installations de traitement, des contraintes spécifiques doivent être prises en compte :

- pour éviter tout risque d'irradiation du personnel (protections biologiques), de contamination (étanchéité des installations) et de criticité (limitation par la géométrie ou la masse), liées à la mise en œuvre de matériaux très radioactifs dont certains sont de plus fissiles ;
- pour prévenir tout risque de détournement de matières fissiles (protection physique, comptabilité rigoureuse et permanente) ;
- pour prévenir tout risque lié aux phénomènes de **radiolyse*** des éléments manipulés (formation d'hydrogène...) sous l'action des rayonnements *alpha*, *bêta*, *gamma* et neutron.

Aimé VAUDANO,

Département radiochimie et procédés

Les opérations de tête du procédé PUREX

La tête de procédé (*head-end* en anglais) couvre l'ensemble des opérations qui, du combustible irradié, permettent d'aboutir à une solution claire contenant le plus quantitativement possible l'uranium et le plutonium avec les caractéristiques permettant la séparation et la purification de ces éléments par extraction au moyen d'un solvant. Elle regroupe notamment le cisailage des gaines des combustibles, la dissolution des matières nucléaires, le traitement des effluents gazeux de dissolution, le rinçage des déchets de gainage et de structure, la clarification des solutions de dissolution, la détermination des matières nucléaires à l'entrée de l'usine et l'ajustage des solutions.

Le cisailage des gaines de combustibles

Les combustibles comportent une gaine étanche jouant le rôle de barrière de confinement pour la matière nucléaire qu'elle renferme, insoluble en milieu nitrique. La première étape du procédé consiste à rompre ou à éliminer cette barrière pour permettre un contact entre le combustible et la solution nitrique d'attaque. Cette opération est réalisée presque exclusivement

par des procédés mécaniques à l'aide de cisailles d'où le nom de « cisailage ».

La dissolution chimique de la gaine (dégainage chimique) est une autre voie qui, pour ces combustibles gainés en alliage de zirconium ou en acier, n'a jamais été mis en œuvre industriellement du fait des problèmes de corrosion soulevés par les réactifs utilisés et de la difficulté de traitement des effluents liquides générés.

Combustible eau légère

Dans les actuelles usines de La Hague (comme, d'ailleurs, dans toutes les usines de forte capacité traitant des combustibles des réacteurs à eau légère), le principe adopté est de cisailier en bloc l'assemblage combustible entier en tronçons de quelques centimètres (environ 3 cm) de longueur dirigés ensuite vers un dissolvant. Le cisailage est assuré par une lame actionnée hydrauliquement, perpendiculairement au faisceau de crayon, celui-ci étant maintenu fortement appuyé sur une contre-lame à l'aide de serre-flans (schéma de principe donné dans la figure 29). La première et la dernière coupe séparent respectivement l'embout de pied et de tête qui sont

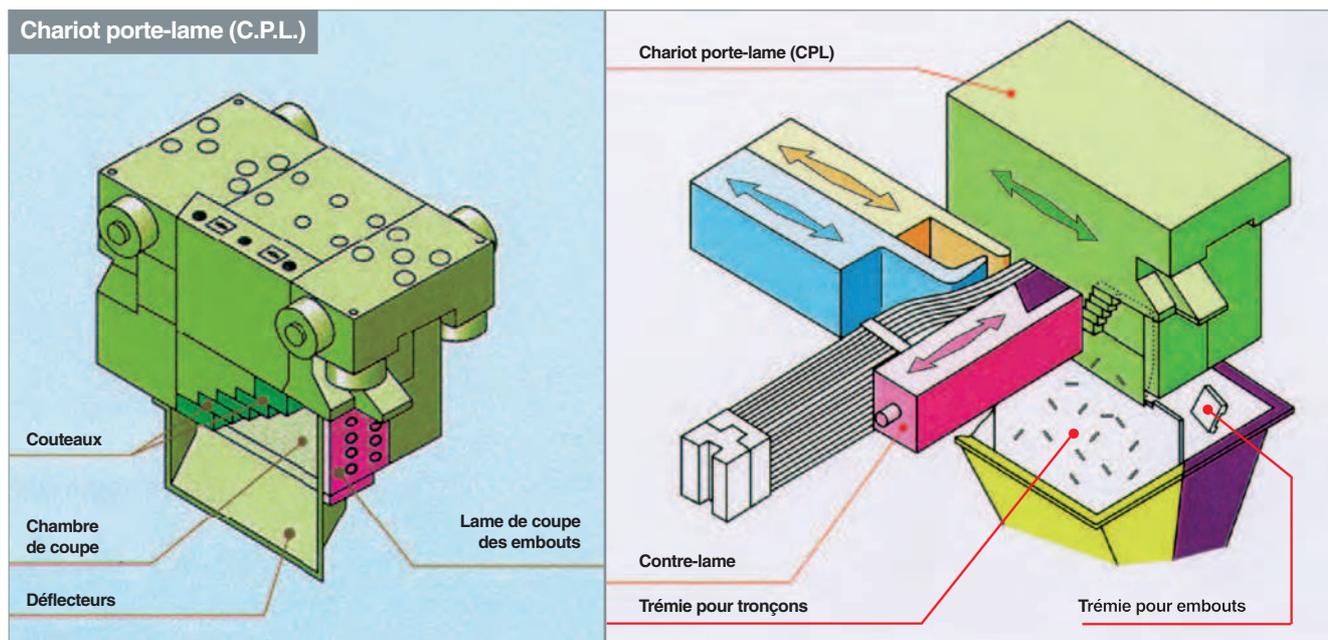


Fig. 29. Principe de fonctionnement d'une cisaille industrielle de type La Hague.



Fig. 30. Photographie des éléments métalliques récupérés à l'usine UP3 de La Hague après cisailage et dissolution d'un combustible REP-UOX.

orientés vers une ligne de traitement spécifique de ces pièces d'extrémités.

Dans des installations pilotes de plus faible capacité (telle que l'APM), les crayons sont coupés en tronçons, un par un généralement, par une cisaille rotative (ou en grappe par une cisaille à guillotine), après démantèlement de l'assemblage.

Pour ces combustibles gainés en alliage de zirconium, le corps de la cisaille (et les liaisons avec la ligne de dissolution et de traitement des embouts) sont balayés par de l'azote pour prévenir tout risque lié à la **pyrophoricité*** des fines particules de zirconium formées pendant le cisailage et pour entraîner vers le dissolvant les poudres de combustible. Industriellement, compte tenu des cisailles utilisées et de l'évolution des propriétés mécaniques du matériau de gainage pendant l'irradiation, cette opération s'apparente, en effet, davantage à un broyage-cisailage qu'à une découpe et produit des quantités importantes de débris métalliques (la figure 30 présente une photo des éléments métalliques prélevés à La Hague après dissolution) et de poudres de combustibles.

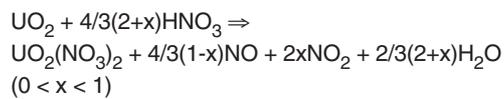
Combustible rapide

Pour les combustibles des réacteurs à neutrons rapides, la présence d'un tube hexagonal (TH) très épais rend difficilement réalisable le cisailage entier tel que pratiqué pour les combustibles des réacteurs à eau. Les aiguilles sont donc cisailées une par une ou en grappe (pour le traitement de combustible PHÉNIX dans l'usine UP2-400, les aiguilles ont été directement cisailées dans leur étui de transport à l'aide de la cisaille utilisée pour les assemblages des réacteurs à eau) après ouverture du TH et démantèlement de l'assemblage.

La dissolution du combustible

Étape clef du procédé, la dissolution a pour objectif de faire passer en solution nitrique le plus complètement possible l'uranium et le plutonium contenus dans les combustibles irradiés. La dissolution s'opère en milieu liquide, à chaud, avec comme réactif l'acide nitrique.

Le dioxyde d'uranium qui constitue la matrice du combustible irradié se dissout rapidement dans l'acide nitrique chaud en donnant naissance à du nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ et à un dégagement d'oxydes d'azote gazeux dont la quantité et la composition dépendent de la concentration d'acide nitrique et d'ions de nitrates selon la réaction ci-dessous.



Pour les faibles acidités (inférieures à 3 M) la réaction conduit à produire préférentiellement du NO. Aux plus fortes acidités (supérieures à 8 M) le NO_2 est préférentiellement formé.

Le dioxyde de plutonium est, par contre, pratiquement insoluble dans l'acide nitrique, même concentré. Seules les solutions solides d'oxydes mixtes de plutonium et d'uranium peuvent se dissoudre dans l'acide nitrique. Aux faibles teneurs en oxyde de plutonium, les solutions solides idéales d'oxydes d'uranium et de plutonium se dissolvent dans l'acide nitrique, avec cependant une cinétique plus lente que l'oxyde d'uranium. Dans les conditions de dissolution généralement mises en œuvre pour la dissolution des combustibles irradiés, dès que la teneur massique en plutonium (Pu/U+Pu) atteint 35 % environ, la fraction de plutonium insoluble augmente brutale-

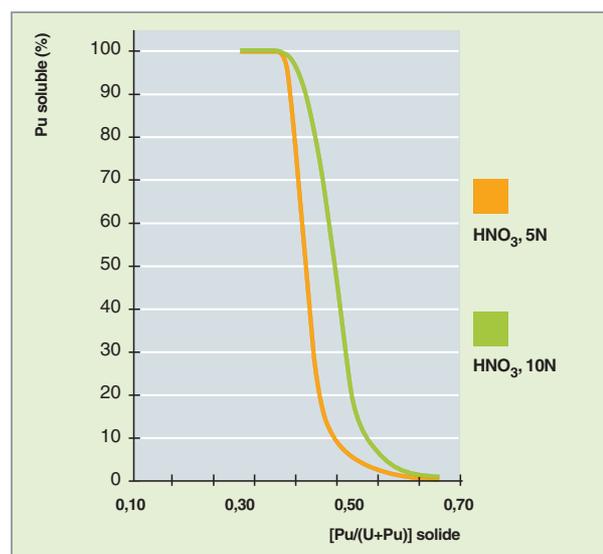


Fig. 31. Solubilité de l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium, en fonction de la teneur en plutonium, dans l'acide nitrique (5M et 10M) à l'ébullition pendant six heures.

ment pour atteindre 100 % lorsque la teneur en plutonium de l'oxyde mixte est de l'ordre de 60 à 70 %, comme l'illustre la figure 31. La dissolution des combustibles MOX (RNR ou REP) ne devrait pas poser de problème dans la mesure où les teneurs en plutonium de l'oxyde restent inférieures à 30 % (généralement inférieure à 10 % pour les combustibles REP et inférieure à 30 % pour les combustibles RNR). Cependant certains modes de fabrication des oxydes mixtes peuvent produire une certaine hétérogénéité se traduisant par la présence d'îlots de teneur supérieure à la moyenne. Bien que le frittage et le séjour en réacteur permettent d'effacer une partie des hétérogénéités, la mise en solution quantitative du plutonium des oxydes mixtes U-Pu est la raison principale qui conduit à « durcir », par rapport à la dissolution de l'oxyde d'uranium, les conditions de dissolution.

Les conditions de dissolution sont choisies en fonction de la nature du combustible (UOX ou MOX), de son origine (REP ou RNR), de ses conditions d'irradiation (taux de combustion) et du type de dissolution (discontinu ou continu), pour permettre la dissolution la plus complète et la plus rapide possible des matériaux combustibles, tout en évitant la solubilisation des éléments de structure (comme le fer et le chrome, dans le cas des combustibles RNR gainés en acier).

Industriellement, la dissolution des combustibles UOX s'effectue à chaud (température supérieure à 90 °C) à une acidité de 3 à 4 N, avec un temps de dissolution supérieur à 2 heures, en visant une concentration finale d'uranium de 200 à 250 g/l. Dans ces conditions les taux de récupération de l'uranium et du plutonium restent élevés (supérieurs à 99,9 %) et les quantités de fines de dissolution limitées. Pour des combustibles MOX de la filière eau-légère, la dissolution s'effectue à chaud (température supérieure à 90 °C) à une acidité (4 à 5 N) et un temps de dissolution (4 à 6 heures) plus élevés que pour les combustibles UOX, en visant des concentrations en uranium de l'ordre de 200 g/l. Dans ces conditions, les pertes de plutonium dans les fines de dissolution restent généralement inférieures à 0,1 %. Pour les combustibles MOX de la filière RNR (irradié jusqu'à 100 GWj/tMLi) les pertes de plutonium sont généralement plus élevées, de l'ordre de 0,1 %, malgré des conditions de dissolution plus « dures » (dissolution à l'ébullition, acidité supérieure à 5 N, durée supérieure à six heures, concentration d'uranium de 150 à 200 g/l) et restent très dépendantes de la teneur initiale en plutonium du combustible, du mode de fabrication de l'oxyde et des conditions d'irradiation.

L'oxyde de plutonium peut toutefois être dissous en utilisant soit de l'acide fluorhydrique en faible concentration dans l'acide nitrique, soit des ions très oxydants comme Ce(IV), Co(III) ou Ag(II) [le procédé à l'argent II est utilisé à La Hague pour le recyclage des lots de PuO₂ hors normes]. L'application de tels procédés pour des combustibles irradiés pose de nombreux problèmes, de corrosion, de recyclage de réactifs, et, pour les procédés « oxydants », de consommation des ions

oxydants par des produits de fission comme le ruthénium (qui donne naissance au composé volatil RuO₄) qui, pour l'instant, n'ont pas permis leur industrialisation.

Fines de dissolution

Le terme « fines de dissolution » regroupe l'ensemble des solides de faible granulométrie restant après dissolution du combustible irradié. Ces produits entraînés avec la solution de dissolution sont d'origines diverses :

- Inclusions métalliques présentes dans le combustible irradié (essentiellement des éléments de la famille des platinoïdes tels que Ru, Rh... associés ou non à du combustible, à d'autres produits de fission ou sous forme de solution solide), qui sont insolubles en milieu nitrique ;
- des fragments de gaine ou de pièce de structure très finement divisés (dépendant de la qualité du cisailage) ;
- d'oxyde mixte insoluble (principalement au cours du traitement d'oxydes mixtes UO₂-PuO₂) ;
- d'impuretés présentes dans le combustible ;
- de produits de fission instables ou peu solubles en milieu nitrique tel que Mo et Zr, qui peuvent précipiter en incluant d'autres éléments comme le plutonium.

La masse des fines de dissolution évolue avec l'origine du combustible et son taux d'irradiation :

- pour un combustible à base d'oxyde d'uranium d'un réacteur à eau légère irradié à 33 GWj/t, elles représentent moins de 3 kg/tMLi. Pour les combustibles MOX/REP, la masse est estimée pour un taux de combustion de 33 GWj/t¹ à environ 4 à 5 kg/tMLi /t. Dans le cas de combustible RNR comme Phénix, irradié à 100 GWj/t¹, la quantité de fines est plus élevée, de l'ordre de 15 kg/tMLi.

La technologie des dissolvants

La principale fonction d'un dissolvant est de maintenir le combustible (préalablement cisailé dans le cas des combustibles gainés avec un matériau insoluble) immergé le temps nécessaire à sa dissolution dans le milieu liquide d'attaque. Une fois la dissolution terminée, il doit permettre de récupérer, d'une part, la solution de dissolution et, d'autre part les éléments de gainage insolubles.

Les appareils peuvent être de deux types :

- discontinu, historiquement les plus anciens et généralement utilisés pour les faibles capacités de traitement ;
- continu, pour les plus récents, afin d'accéder à des capacités de traitement plus élevées.

Dissolveurs de type discontinu

L'opération de dissolution est certainement une de celles pour laquelle la sûreté-criticité est la plus complexe à assurer (présence simultanée de matière fissile sous forme solide et en solution dans un milieu aqueux). Pour rendre cette opération « géométriquement sûre », la forme qui s'est imposée pour les dissolveurs discontinus est le dissolveur thermosiphon à tube (contenant un panier dans lequel est emprisonné le combustible), associé à une cuve « plate » sous-critique contenant la réserve d'acide nécessaire à la dissolution (fig. 32).

Pour ce type de dissolveur (un tube associé à une cuve plate), les capacités peuvent varier :

- de quelques dizaines de litres pour les dissolveurs les plus petits tel le dissolveur de l'atelier ATI pour lequel le réservoir d'acide était limité à un tube (fig. 33).
- à quelques centaines de litres pour les dissolveurs les plus gros tels que ceux de l'APM (le dernier, d'un volume utile de 300 litres pouvait traiter des charges de plusieurs dizaines de kilogrammes de combustibles).

La volonté d'accroître la capacité de ces types de dissolveurs s'est traduite par une multiplication des tubes de dissolution toujours associés à une seule cuve plate (de géométrie plane ou annulaire), comme, par exemple, les dissolveurs de l'usine UP2-400 constitués de deux tubes associés à une cuve annulaire (fig. 34).

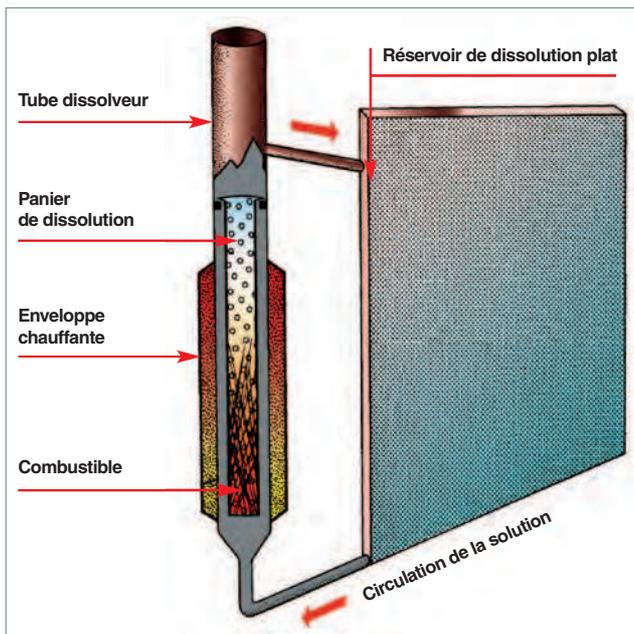


Fig. 32. Schéma de principe d'un dissolveur thermosiphon à tube, géométriquement sûr.

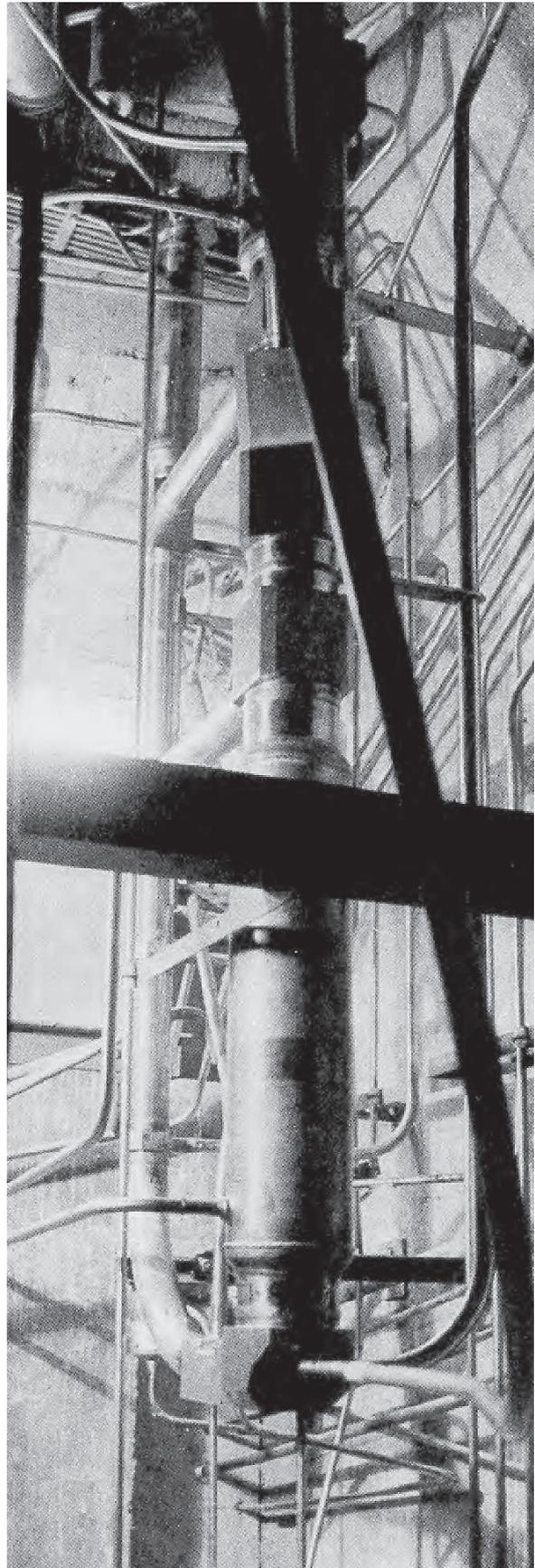


Fig. 33. Dissolveur de l'atelier AT1 de La Hague.

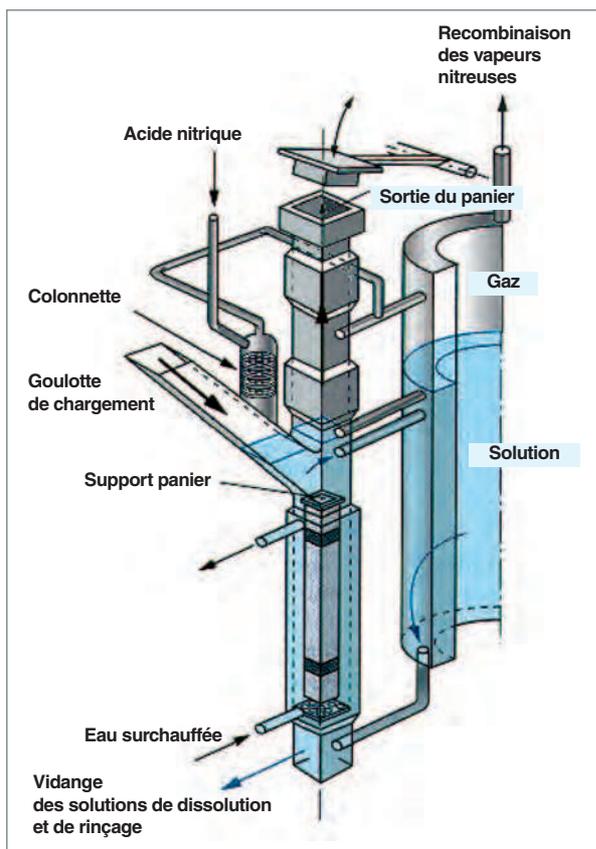


Fig. 34. Schéma des dissolvants de l'usine UP2-400 de La Hague.

Dissolvants de type continu

Dans ce mode de dissolution, la principale difficulté réside dans la réalisation d'un système permettant la sortie en continu des solides (coques et débris de cisailage). Dès les années 50 de nombreux concepts ont été envisagés, comme, par exemple, les dissolvants vibrants horizontaux ou verticaux à convoyeur hélicoïdal, les dissolvants cylindriques rotatifs horizontaux (ou inclinés), les dissolvants mécaniques à paniers mobiles, les dissolvants rotatifs à roue, ou des dissolvants sans pièce mécanique mobile comme les dissolvants pulsés à échelle, ou à *air-lift*.

Le seul qui a toutefois été mis en service industriel est le dissolvant rotatif à roue. Dans les usines UP3 et UP2-800 de La Hague, le type utilisé, schématisé par la figure 35, est un dissolvant rotatif comportant une roue munie de douze godets tournant dans une cuve plate sous-critique chauffée contenant la solution de dissolution, et alimentée en continu par l'acide nitrique. L'ensemble supportant la roue par l'intermédiaire de galets de roulement est fixé sur le couvercle de la cuve. Le chargement des godets se fait roue arrêtée par l'intermédiaire d'une goulotte reliée à la cisaille, les tronçons de combustible délivrés par la cisaille tombant par gravité dans un godet immergé dans la solution. La roue tourne ensuite d'un douzième de tour. La vitesse de rotation est choisie de manière à garantir un temps de séjour minimal des tronçons dans la solution. Les godets sont vidangés en partie haute de la cuve par gravité via une goulotte reliée à un rinceur. Un pul-

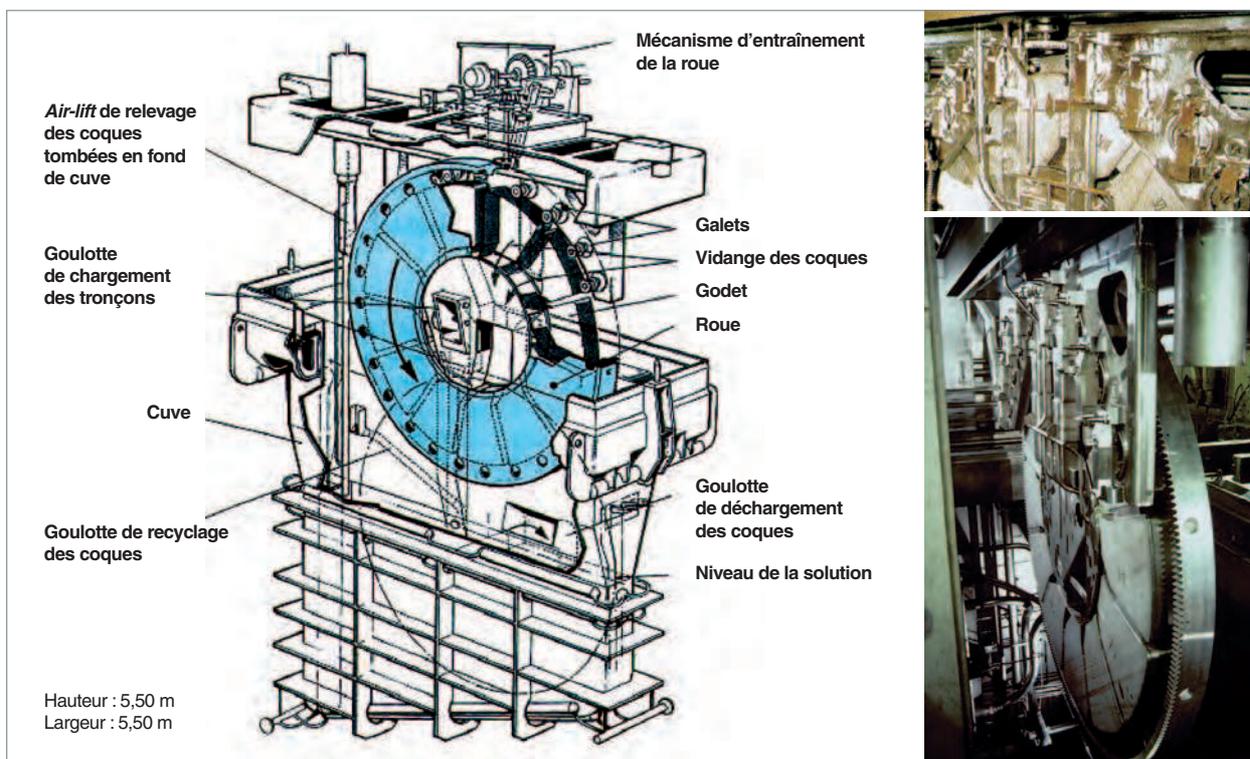


Fig. 35. Schéma et photographie des dissolvants à roue des usines UP3 et UP2-800 de La Hague.

seur positionné en fond de cuve et un *air-lift* de relevage permettent d'éliminer les débris tombés en fond de cuve en les recyclant dans le godet en chargement. Le couvercle et les parties mobiles fabriqués en acier inoxydable peuvent être remplacés. La cuve fixe, non remplaçable, est réalisée en zirconium, matériau offrant une meilleure résistance à la corrosion dans les conditions de dissolution retenues.

Ensemble de dissolution des usines de La Hague

Trois lignes de dissolution d'une capacité unitaire nominale de 4 t/j équipent les actuelles usines de La Hague (UP3 et UP2-800). Elles sont chacune équipées (fig. 36) :

- d'une cisaille horizontale bi-lame pour la découpe des embouts et le cisailage des crayons, dotée de deux trémies permettant de diriger les pièces d'extrémités vers une ligne de traitement spécifique (rinceurs à embouts) ;
- d'un dissolvant à roue ;
- de deux rinceurs à embouts permettant un premier rinçage à l'acide nitrique chaud suivi d'un rinçage final à l'eau ;
- d'un rinceur continu à coques directement issus des études sur le dissolvant continu hélicoïdal (DCH) conçu pour le traitement des combustibles de la filière RNR ;

- d'un désorbeur à iode destiné à éliminer l'iode résiduel des solutions de dissolution ;
- d'un ensemble de traitement des gaz issus du dissolvant et du désorbeur à iode, comportant notamment une unité de recombinaison des vapeurs nitreuses et de piègeage de l'iode.

La stabilité des solutions de dissolution

L'un des paramètres à prendre en compte dans les appareils de dissolution industriels fonctionnant en mode continu est l'encrassement par des dépôts de Mo-Zr provenant de l'instabilité des solutions mixtes de zirconium et de molybdène (produits de fission parmi les plus abondants) dans les conditions de dissolution usuellement retenues. Le fonctionnement des actuels dissolvants et désorbeurs à iode des usines de La Hague nécessite la prise en compte de la présence de dépôts solides. Les caractérisations réalisées sur des dépôts industriels prélevés à La Hague ont mis en évidence qu'il s'agissait de produits composés en grande partie de fines et éclats métalliques de gainage formés pendant le cisailage des combustibles et de molybdate de zirconium constituant un liant (fig. 37). Le molybdate de zirconium lui-même a la particula-

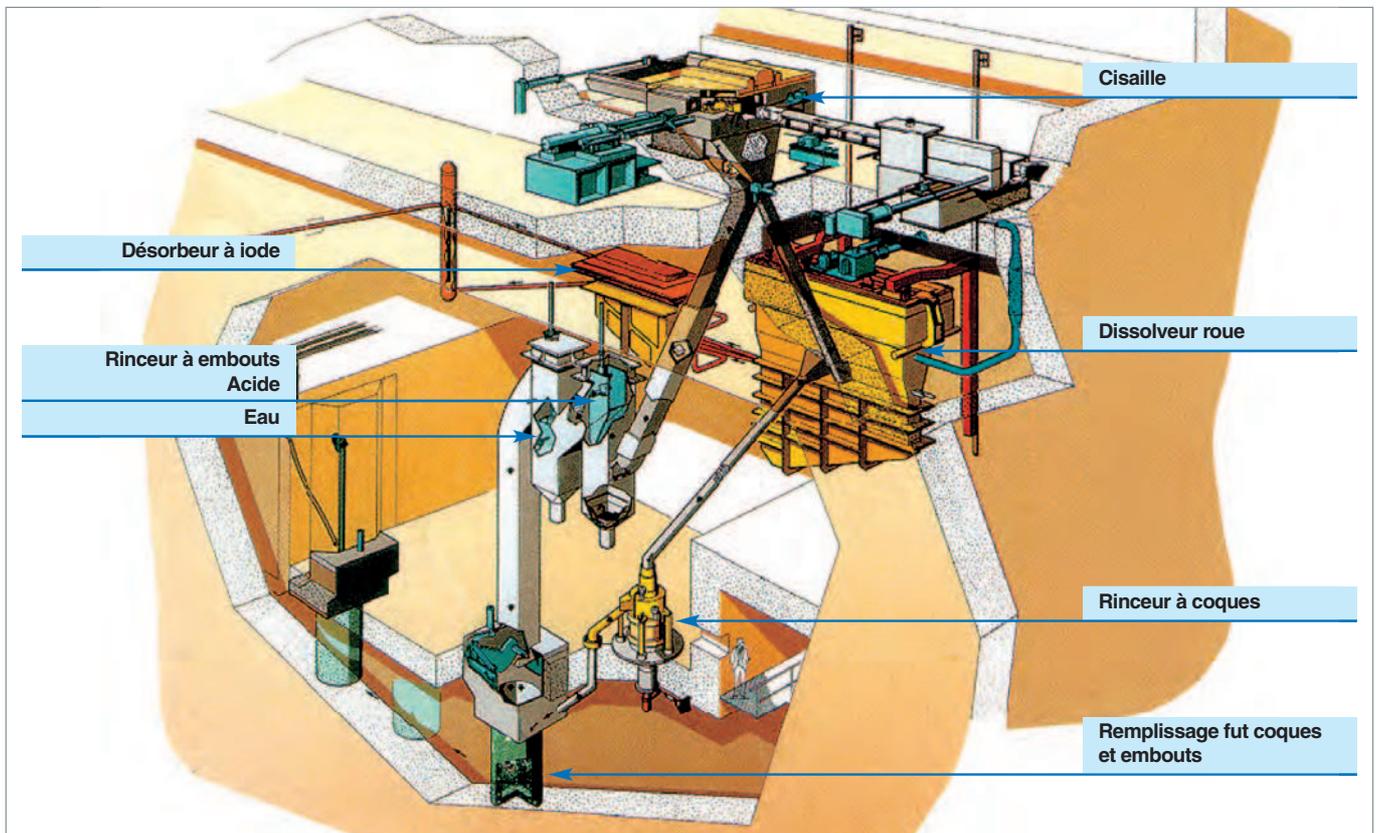


Fig. 36. Principaux équipements des lignes de dissolution des usines UP3 et UP2-800 de La Hague.



Fig. 37. Dépôts de Mo-Zr prélevés sur un dissolvant de l'usine UP3 de La Hague.

rité de renfermer d'autres éléments, dont le plutonium. La formule la plus couramment admise pour ce molybdate de zirconium est la suivante :



Comprendre et éviter la formation de dépôts

Le diagramme de stabilité des solutions mixtes de molybdène et de zirconium établi au CEA montre que les conditions de dissolution se situent dans une zone de métastabilité [1], zone où le dépôt particulaire et la croissance cristalline sur des pré-

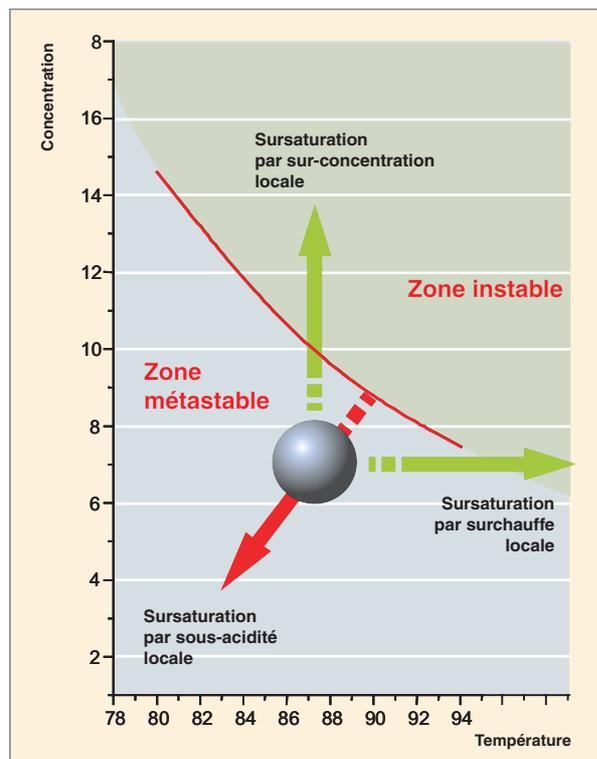


Fig. 38. Diagramme de stabilité Mo-Zr en milieu nitrique concentré et chaud, évolutions locales du domaine de fonctionnement.

cipités déjà formés ou des surfaces métalliques conduit à un encrassement des appareils. De plus en raison de leur conception, les appareils industriels peuvent accentuer localement les risques d'encrassement (augmentation de la température ou de la concentration, diminution de l'acidité) et faire passer certaines zones de conditions métastables à instables (fig. 38).

L'évolution de la croissance cristalline du molybdate de zirconium, en fonction des différents paramètres opératoires de dissolution, peut être schématisée par le tableau 6 :

- une élévation de température conduit à un accroissement exponentiel de la cinétique de croissance ;
- une augmentation des concentrations de Mo et Zr conduit à une augmentation de la cinétique de croissance ; deux zones différentes sont observées : aux plus faibles concentrations en Mo, jusqu'à une sursaturation de 7, l'ordre de la réaction est de 1,6 ; par contre, aux plus fortes concentrations de Mo la croissance s'accélère avec un ordre de la réaction de 3,5 ;
- l'augmentation de l'acidité du milieu diminue la cinétique de croissance. En absence de plutonium, l'ordre de la réaction est assez élevé de l'ordre de 6,5 ;
- la présence d'un élément d'inclusion comme le plutonium (au degré d'oxydation IV), tend à réduire les cinétiques de croissance [2]. Cette tendance est liée à l'augmentation de la solubilité du précipité avec le taux d'inclusion de Pu (mise en évidence par un diagramme de Lippmann). Le diagramme de Lippmann (fig. 39) permet de prévoir à partir de la composition de la solution (*solutus*), la composition (*solidus*) et la solubilité de la phase solide pouvant se former. Pour les précipités de Mo-Zr, une ségrégation de phase a lieu pour les teneurs les plus élevées en plutonium, pouvant conduire à la formation de précipités de type molybdate de plutonium qui, toutefois, demeurent plus solubles que le molybdate de zirconium.

Tableau 6.

Évolution de la croissance cristalline des dépôts Mo-Zr en fonction des paramètres opératoires de dissolution.	
Paramètre	Cinétique de croissance
Température	« Exponentiel »
Acidité	« Puissance 6,5 »
Concentration Mo Zr	« Puissance 1,6 à 3,5* »
Concentration Pu	Lié au taux d'inclusion Pu

*Fonction de la sursaturation en Mo.

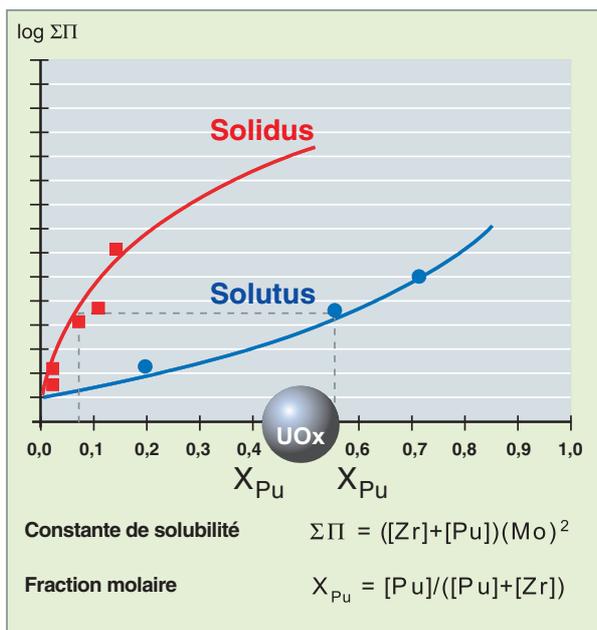


Fig. 39. Diagramme de Lippmann pour du molybdate mixte Zr/Pu (Points expérimentaux : acide nitrique 3N, température 87 °C).

Ce phénomène d'encrassement a conduit dans les usines existantes :

- à faire évoluer, dans le respect des contraintes imposées par la sûreté et les impératifs de production, les conditions d'exploitation avec comme tendance :
 - une réduction de la concentration d'uranium des solutions de dissolution, afin de réduire les concentrations de Mo et Zr, et en conséquence la cinétique de croissance,
 - une augmentation de l'acidité nitrique qui provoque à la fois un abaissement de la cinétique de croissance et du taux d'inclusion de Pu, mais qui doit rester compatible avec les contraintes de corrosion des appareils et les spécifications des solutions pour les opérations aval (cycle d'extraction),
 - un abaissement de la température, afin de réduire la cinétique de croissance. Un compromis doit toutefois être trouvé entre cinétique de croissance des précipités Mo-Zr et cinétique de dissolution du combustible.
 - à réaliser périodiquement des nettoyages mécaniques et des rinçages chimiques des appareils.

Le traitement des gaz de dissolution

La dissolution des combustibles irradiés produit des effluents gazeux qui ne peuvent être directement rejetés à l'atmosphère. Ces effluents contiennent notamment les oxydes d'azote NO et NO₂ formés par réaction de l'acide nitrique avec le combustible, les produits de fission gazeux ou volatils (krypton, xénon, iode), du carbone 14 (sous forme principalement de CO₂), des aérosols radioactifs. Ces gaz sont traités dans des unités spécifiques avant leur rejet par la cheminée de l'usine. Dans les usines françaises, les traitements consistent à recombinaison des oxydes d'azote pour reformer de l'acide nitrique qui est recyclé, à piéger l'iode et les aérosols et à filtrer les gaz avant leur rejet.

Le principal effort d'épuration des produits de fission gazeux porte sur l'iode 129, radionucléide à vie longue (période radioactive de 1,6 10⁷ années). Actuellement, lors de la dissolution, l'iode présent dans le combustible irradié, principalement sous forme d'iodure de césium, est en majeure partie désorbé et entraîné dans les gaz de dissolution. La quantité désorbée est directement liée au mode de dissolution et aux conditions de dissolution (température, rapport gaz/liquide). L'iode résiduel restant en solution risque d'être véhiculé dans tout le reste de l'usine et désorbé dans les différents ateliers. Afin de ne pas multiplier les pièges à iode sur tous les événements de l'usine, l'option a été prise de limiter au maximum la quantité d'iode résiduel en solution. C'est pourquoi il est réalisé une étape de désorption complémentaire de l'iode sur la solution de dissolution.

Aujourd'hui dans les usines de La Hague, plus de 97 % de l'iode présent dans le combustible suit les gaz de dissolution. L'iode présent dans ces gaz est piégé quasi quantitativement, après recombinaison des vapeurs nitreuses, sous forme d'iodure de sodium par un lavage sodique et rejeté en mer. Une seconde barrière de piégeage par adsorption sur des supports solides (support minéral à base de silice ou d'alumine imprégné de nitrate d'argent) assure une épuration complémentaire des gaz. Deux autres unités de piégeage d'iode sur supports solides (de même type que ceux présents sur les gaz de dissolution) assurent l'immobilisation de l'iode désorbant dans les ateliers en aval de la dissolution. Grâce à ces ensembles de piégeage, moins de 0,5 % de l'iode 129 présent dans le combustible est rejeté dans l'atmosphère.

Proposer des solutions pour immobiliser l'iode

Concernant l'iode piégé par les supports solides sous forme d'AgI et d'AgIO₃, un procédé de décontamination en iode par voie aqueuse a été développé au CEA [3] pour permettre le déclassement du support et, par conséquent, son stockage en surface, et le rejet en mer de l'iode récupéré (par l'actuel exutoire prévu pour l'iode 129). Le procédé qui consiste en des lavages successifs du matériau de piégeage par des solu-

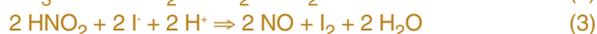


Fig. 40. Sorbant solide chargé en iode (jaune), prélevé sur un filtre industriel de l'usine UP3 de La Hague après six ans de fonctionnement.

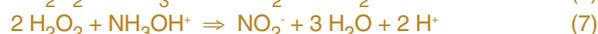
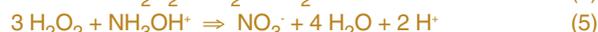
tions sodiques réductrices (ascorbate de sodium), acides, et par de l'eau a été testé avec succès sur des échantillons (fig. 40) en provenance de filtres industriels en service pendant près de six ans.

La voie de gestion actuellement mise en œuvre à La Hague est le rejet en mer. D'autres voies de gestion que sont la transmutation ou le conditionnement spécifique de l'iode en vue d'un entreposage/stockage sont à l'étude. Elles nécessitent une séparation poussée de l'iode. Parmi les voies possibles de récupération de l'iode (et du carbone 14), l'une d'entre elles a été particulièrement étudiée [4], elle comporte trois étapes successives (fig. 41) :

1. Un lavage réducteur des gaz de dissolution par une solution de nitrate d'hydroxylammonium (NHA) en milieu acide, qui assure à la fois la récupération de l'iode 129 et sa séparation du carbone 14. Le NHA réagit à la fois avec l'iode moléculaire présent dans les gaz pour le réduire sous forme d'iodure suivant la réaction (1), mais aussi suivant la réaction (2) avec l'acide nitreux provenant de la recombinaison des vapeurs nitreuses en milieu acide. Le choix des conditions opératoires doit être optimisé pour favoriser le piégeage de l'iode et éviter, entre autre, la réoxydation parasite des iodures en iode élémentaire suivant la réaction (3).



2. Une étape de désorption sélective de l'iode suite à son oxydation par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) suivant la réaction (4), qui permet, en outre, sa purification vis-à-vis des autres radiocontaminants $\beta\gamma$. Pendant cette étape l'excès de NHA est simultanément oxydé par l'eau oxygénée suivant un ensemble de réactions (5, 6, 7), ce qui permet par la suite de diriger la solution vers l'unité de concentration et de vitrification des produits de fission.



3. La conversion de l'iode désorbé en une forme solide. Un des candidats pour cette immobilisation pourrait être le plomb (sous forme de nitrate en présence d'un réducteur tel que l'hydrazine) conduisant, selon la réaction (8), à la formation d'iodure de plomb (PbI_2).

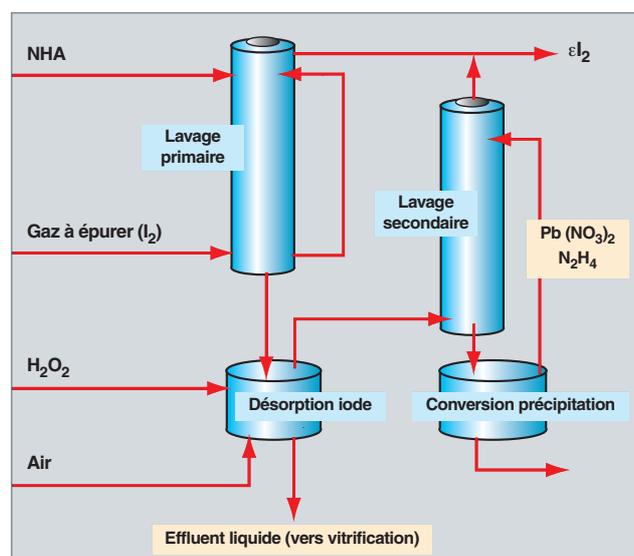


Fig. 41. Schéma d'un procédé NHA- H_2O_2 qui permettrait la récupération sélective de l'iode et son immobilisation.

La clarification des solutions de dissolution

La clarification des solutions de dissolution est une étape indispensable, avant leur envoi vers l'aval du procédé, pour éviter notamment les risques de bouchage des équipements et la dégradation du solvant lié à l'accumulation de crasses aux interfaces. Cette opération peut s'effectuer par différentes techniques : décantation, filtration, centrifugation...

La décantation n'a pas été utilisée industriellement, du fait de son efficacité faible liée à la très petite taille d'une partie des fines de dissolution.

La filtration, qui est une technique efficace, n'a été utilisée que de façon très limitée ; filtre à sable sur l'usine UP1 et filtre pulsé (toiles ou bougies filtrantes, décolmatées périodiquement en faisant passer une partie de la solution clarifiée en sens inverse) sur ATI et à l'APM. Son emploi s'est généralement trouvé limité par l'encrassement des filtres et la difficulté de

les décolmater. D'autres techniques, telles de la filtration électromagnétique, la filtration tangentielle... n'ont pas dépassé, pour l'instant, le stade du laboratoire.

La centrifugation est la technique qui a été la plus utilisée industriellement à l'APM (DPC-140), à l'usine UP2-400 (DPC-800) et dans les usines UP3 et UP2-800 (DPC-900). Cette opération réalisée à l'aide d'une décanteuse pendulaire centrifuge (DPC, le chiffre indiquant le diamètre du bol en mm) consiste à centrifuger la solution dans un bol cylindrique, le solide plaqué sur les parois du bol étant ensuite rincé par de l'acide nitrique puis décolmaté pour être transféré vers une cuve spécifique. Les actuelles centrifugeuses des usines de La Hague (DPC-900) présentent comme caractéristique particulière de disposer d'un bol de recueil (fig. 42) permettant de rincer le « gâteau » centrifugé par un volume minimum d'acide et limiter la dilution des solutions de dissolution avant leur envoi vers les opérations aval d'extraction. L'efficacité de clarification de ces appareils, bien que limitée (de l'ordre de 70 %), reste suffisante pour s'affranchir de problème dans l'aval du procédé.

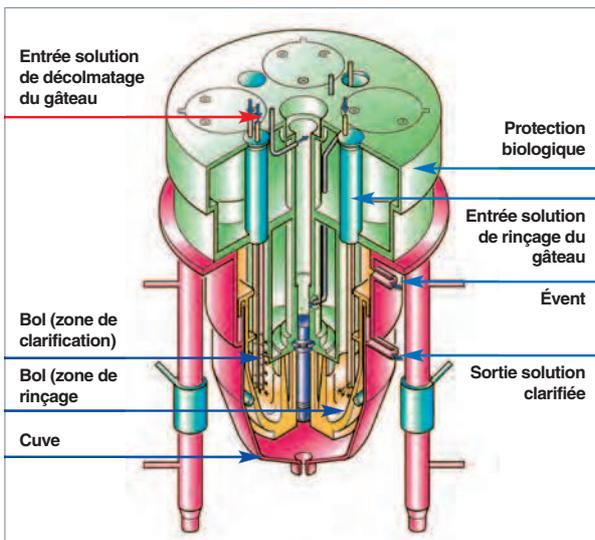


Fig. 42. Schéma d'une décanteuse centrifuge pendulaire DPC-900.

► Références

- [1] E. ESBELIN, « Étude de la complexation et de la précipitation du molybdène (VI) par le zirconium (IV) en milieu très acide. Application à la dissolution du combustible nucléaire irradié » CEA-R-5872.
- [2] E. BREUNER, « Étude de l'inclusion d'ions métalliques dans les cristaux de molybdates de zirconium et son impact sur les cinétiques de formation ». Thèse de doctorat de l'université Paris VI (décembre 2005).
- [3] F. DEVISME, A. JUVENELLE, E. TOURON, « *Strategy and current state of research on enhanced iodine separation during spent fuel reprocessing by the PUREX process* ». GLOBAL 2001 International Conference on « Back-end of the fuel cycle » Paris 9-13 septembre 2001.
- [4] C. CAU dit COUMES, « Potentialités du nitrate d'hydroxylamine et du peroxyde d'hydrogène comme réactifs de traitement des gaz de dissolution du combustible irradié » Thèse de doctorat de l'université Paris VI (soutenue le 30 septembre 1998).

► Bibliographie

- BOURGEOIS (M.), « Retraitement du combustible ». *Techniques de l'ingénieur*, B-3650.
- RAPIN (M.), « Historique des grandes décisions concernant le cycle du combustible nucléaire en France ». Colloque KTG/SFEN : Évolution comparée du cycle du combustible nucléaire en France 20-21 novembre 1989, Karlsruhe.
- SAUTERON (J.) « *Les combustibles nucléaires* », éd. Herman, Paris 1965.
- BAILLY (H.) et al., « *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides. Conception et comportement* », éd. Eyrolles, 1996.
- DEHAUDT (P.), « Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs ». Rapport CEA-R-5929 (2000).

Aimé VAUDANO,
Département radiochimie et procédés

Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX

Les cycles d'extraction

Les opérations d'**extraction*** de l'uranium et du plutonium par le TBP (fig. 43) constituent le cœur du procédé PUREX. Dans la solution nitrique de dissolution, les éléments se trouvent sous les formes suivantes (tableau 7) :

- l'uranium est présent au degré d'oxydation + VI sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} ;
- le plutonium est présent essentiellement au degré d'oxydation +IV ;
- les actinides mineurs, neptunium, américium et curium, sont présents à différents degré d'oxydation : +V et +VI pour Np, +III pour Am et Cm ;
- les produits de fission de la famille des lanthanides sont au degré d'oxydation +III, les alcalins (Cs, Rb) sont au degré d'oxydation +I, les alcalino-terreux (Sr, Ba) au degré +II, le zirconium est au degré +IV, le molybdène et le technétium sont sous forme anionique respectivement aux degrés d'oxydation +VI et +VII.

Le défi est de séparer tout cela !

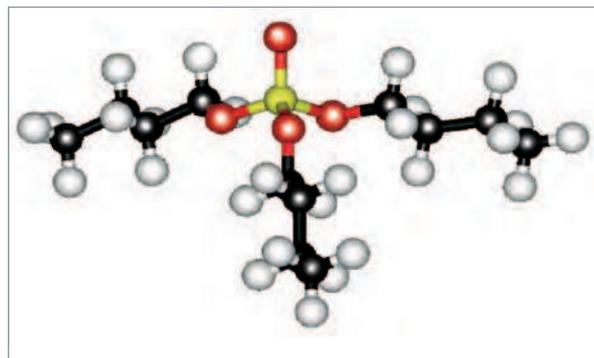


Fig. 43. La molécule de phosphate de tri-n-butyle $[(C_4H_9O)_3PO]$.

Le TBP est très peu miscible à une solution aqueuse. Il présente, via l'atome d'oxygène de la fonction phosphoryle, la propriété d'engager certains cations métalliques par une liaison de type ionique dans un complexe de coordination.

Le mécanisme d'extraction est de type solvation d'un complexe non chargé (fig. 44) :



où M est l'élément métallique extrait et A⁻ l'anion co-extrait, généralement l'ion nitrate largement présent dans le milieu.

Le TBP s'avère, d'une façon générale, présenter une affinité beaucoup plus élevée envers les éléments au degré d'oxydation +IV et +VI qu'envers les éléments aux autres degrés

Tableau 7.

		Degré d'oxydation					
		I	II	III	IV	V	VI
Actinides majeurs	Uranium				●		●
	Plutonium				●		
Actinides mineurs	Neptunium					●	●
	Américium			●			
	Curium			●			
Produits de fission	Césium	●					
	Strontium		●				
	Lanthanides			●			
	Zirconium				●		

■ Espèces extractibles par le TBP
■ Espèces non extractibles par le TBP

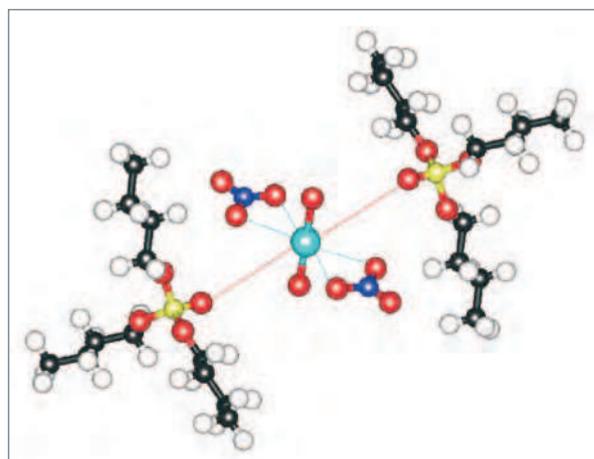
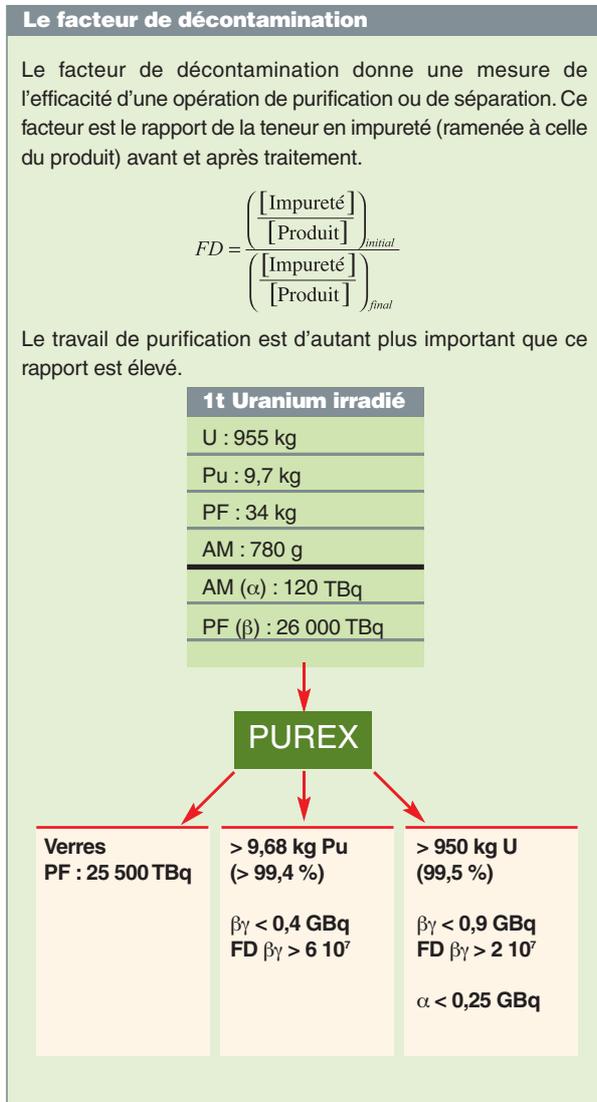


Fig. 44. Le complexe formé lors de l'extraction par le TBP de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) complexé par les anions nitrate (NO_3^-).

Tableau 8.
Rendements de récupération de l'uranium et du plutonium et facteurs de décontamination des flux uranium et plutonium vis-à-vis des émetteurs $\beta\gamma$.



d'oxydation. Ainsi, l'ion uranyle (U(VI)) et l'ion plutonium au degré d'oxydation +IV seront significativement extraits, tandis que l'extraction des actinides mineurs (au degré d'oxydation +III et +V) et des produits de fission sera très limitée, voire négligeable pour certains.

Les ateliers de traitement de La Hague ont pour fonction de récupérer la quasi-totalité de l'uranium et du plutonium résiduels dans le combustible usé et de produire des flux d'uranium et de plutonium avec un haut degré de purification, notamment vis-à-vis des produits de fission. Ce haut degré de performances requis est peu commun, car dans les industries de récupération de métaux classiques, on privilégie le rendement de récupération au détriment de la pureté, ou vice-versa.

Ce travail de récupération et de purification est obtenu par la mise en œuvre d'une succession de cycles d'extraction et de dés extraction liquide-liquide, comportant les opérations suivantes :

- l'**extraction*** / lavage ;
- la **dés extraction*** du plutonium et de l'uranium ;
- la régénération du solvant.

Le premier cycle comprend une zone d'extraction, où l'on cherche à co-extraire en phase organique les éléments métalliques d'intérêt comme l'uranium et le plutonium, en maintenant les impuretés dans la phase aqueuse, appelée « raffinat de l'extraction ». Dans ce premier cycle, on dés extrait ensuite les éléments métalliques du solvant dans une autre phase aqueuse, qui constitue le flux de production du cycle. Le solvant déchargé des espèces métalliques subit des traitements pour éliminer les produits de dégradation formés au cours des opérations précédentes. Cette étape correspond à la régénération ou traitement du solvant, qui est réutilisé dans le cycle. Enfin, les flux d'uranium et de plutonium sont eux-mêmes purifiés dans des nouveaux cycles fondés sur les mêmes principes.

On mesure les performances de purification par la notion de « **facteur de décontamination*** », exprimé pour un soluté, vis-à-vis d'une impureté (voir encadré ci-avant). Pour obtenir le degré de pureté requis, plusieurs cycles d'extraction peuvent être mis en œuvre.

Sur le site de La Hague, deux usines de traitement sont en exploitation. La première UP3, mise en service en 1989, d'une capacité de 800 t/an, était dédiée initialement au traitement des combustibles usés étrangers. Une seconde usine UP2-800, dédiée au traitement du combustible usé des réacteurs nucléaires français, a été mise en service en 1994.

Les deux usines comportent un premier cycle d'extraction avec partition des flux uranium et plutonium et un cycle de purification pour l'uranium. Pour le flux de production plutonium, l'usine UP3 comporte deux cycles de purification, alors que l'usine UP2-800, plus récente, n'en comporte qu'un seul.

Pour obtenir une capacité de traitement conséquente, toutes les opérations d'extraction liquide-liquide élémentaires sont mises en œuvre en continu. Les contacteurs utilisés pour ces opérations sont des appareils dans lesquels les phases aqueuse et organique circulent à contre-courant. Cela permet d'obtenir un effet cumulatif de séparation réalisé dans chacun des étages (voir encadré sur le « facteur d'extraction »).

Les différentes tâches élémentaires peuvent être décrites étape par étape, de la façon suivante.

L'extraction liquide-liquide et le « facteur d'extraction »

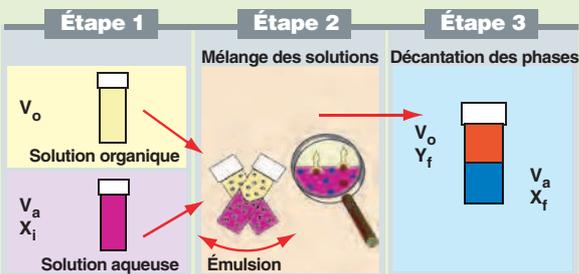


Fig. 46. principe de l'extraction liquide-liquide.

Facteur d'extraction

Considérons une phase aqueuse de volume V_a contenant un cation métallique d'une concentration initiale X_i , que l'on met en contact avec un volume V_o de phase organique. Après mélange intime des deux phases, les concentrations à l'équilibre thermodynamique de ce cation sont respectivement notées dans les phases aqueuse et organique X_f et Y_f , et sont liées par la relation :

$$Y_f = D \cdot X_f,$$

D étant le **coefficient de distribution*** de ce cation. Le bilan matière de cette opération s'écrit :

$$V_a \cdot X_i = V_a \cdot X_f + V_o \cdot Y_f$$

En faisant apparaître le rapport X_i / X_f , témoin du travail d'extraction réalisé, en fonction du facteur d'extraction E

$$E = D \cdot (V_o / V_a)$$

$$X_i / X_f = 1 + E$$

On constate ainsi que l'épuisement de la phase aqueuse est d'autant plus important que le facteur d'extraction est élevé.

On démontre facilement la loi de Kremser qui, pour une opération continue à contre-courant réalisant n étages théoriques (l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque étage), donne le rapport X_i / X_f en fonction du facteur d'extraction et du nombre d'étages :

$$X_i / X_f = (E^{n+1} - 1) / (E - 1)$$

Les paramètres opératoires déterminant d'une opération d'extraction sont donc, les conditions chimiques qui fixent la valeur du coefficient de distribution et le rapport des débits de phase aqueuse et organique. Le facteur d'extraction est choisi supérieur à 1 pour les opérations où l'on cherche à extraire en phase solvant et inférieur à 1 lorsque c'est l'opération inverse que l'on veut réaliser.

Extraction / Lavage

La zone d'extraction comporte en fait deux opérations élémentaires (fig. 47), la première dite « opération d'extraction », est dédiée à l'extraction proprement dite de l'uranium et du plutonium dans la phase organique. La seconde, dite « opération de lavage », est destinée à désextraire les produits de fission ou éléments métalliques présents dans la phase organique comme impureté. En effet, l'affinité privilégiée de la phase organique pour U(VI) et Pu(IV), mise à profit pour décontaminer le flux U ou Pu en produits de fission, ne se fait que sur l'étape d'introduction de la phase aqueuse. L'opération de lavage doit donc parfaire cette séparation. La phase aqueuse sortant de cette opération de lavage contient de l'uranium et du plutonium, et est naturellement dirigée vers l'opération d'extraction.

Pour l'extraction de l'uranium et du plutonium, on opère à température ambiante et en milieu fortement acide (3 à 4 M). Le débit de solvant doit être en léger excès par rapport à la quantité de métal à extraire, mais cet excès doit être modéré pour limiter l'extraction des impuretés. On opère à partir d'une solution d'alimentation concentrée en U+Pu, ce qui permet d'obtenir des rapports de débits favorables. Dans l'opération de lavage, la composition de la solution de lavage est choisie pour favoriser la dés extraction des impuretés. La diversité de ces éléments fait que c'est souvent un compromis. Dans le cas présent, on sait par expérience qu'un lavage très acide favorise la dés extraction du ruthénium, toutefois celle-ci doit être modérée sous-peine d'extraire trop de zirconium.

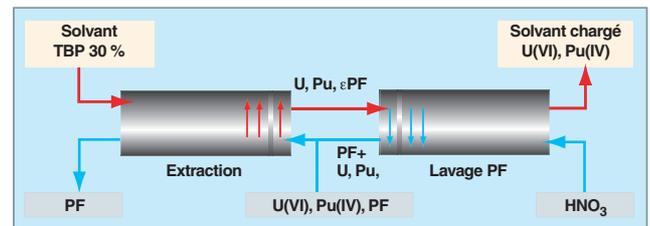


Fig. 47. Opérations d'extraction-lavage (chaque rectangle gris symbolise une opération continue d'extraction liquide-liquide à contre courant nécessitant plusieurs étages-en général de 8 à 10).

D'une manière générale, la zone d'extraction comporte au moins ces deux opérations fortement couplées (fig. 47), la première ayant plutôt la fonction d'assurer un rendement d'extraction correct et la seconde celle d'éliminer les éléments indésirables.

Il peut arriver que plusieurs opérations de lavage soient nécessaires pour éliminer les espèces gênantes. Dans le premier cycle des usines de La Hague, c'est le cas du technétium, élément qui est d'une part un contaminant du plutonium et d'autre part surtout gênant pour l'opération de dés extraction sélective du plutonium.

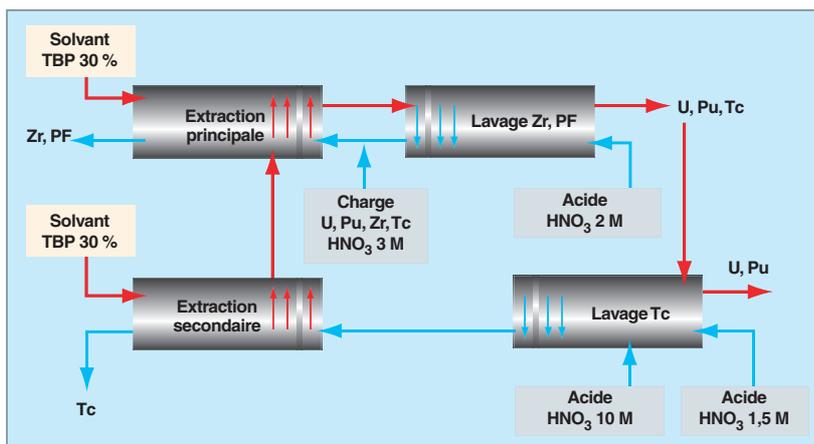


Fig. 48. Le schéma du lavage technétium.

En fait, l'ion pertechnétate TcO_4^- , qui a la faculté de former un complexe mixte avec le zirconium, en se substituant à un anion nitrate, est extrait en quasi totalité en phase organique. Lors de la dés extraction du zirconium dans l'opération de lavage, le technétium s'associe alors avec l'uranium et le plutonium et reste ainsi dans la phase solvant. Ainsi, afin de limiter l'extraction de cet élément, ce solvant subit une opération de lavage supplémentaire, dite « lavage technétium », dans laquelle il est mis en contact avec une solution d'acide nitrique à forte concentration. La phase aqueuse effluente qui contient le technétium subit alors une opération d'extraction dite « extraction complémentaire » pour récupérer l'uranium et le plutonium. Le solvant issu de cette opération d'extraction complémentaire est réutilisé afin de ne pas augmenter le flux de solvant nécessaire à la coextraction de l'uranium et du plutonium.

Dés extraction du plutonium

La dés extraction sélective du plutonium est obtenue en réduisant le plutonium de l'état d'oxydation +IV à +III. Compte tenu du faible coefficient de distribution de Pu(III) [de l'ordre de quelque 10^{-2}], le Pu(III) est donc beaucoup moins extractible par le TBP que Pu(IV). Ainsi, il est possible de dés extraire le plutonium en phase aqueuse, tout en le concentrant. C'est un des avantages de ce type d'opération, car cette propriété permet d'éviter des opérations de concentration par évaporation du flux plutonium produit.

L'agent réducteur utilisé est l'uranium(IV), et la réaction de réduction est rapide à température ambiante. Le plutonium +III est cependant une espèce instable, susceptible de se ré-oxider en plutonium +IV en milieu nitrique, en présence d'acide nitreux. Cette réaction peut rapidement conduire à la réoxydation totale du plutonium car elle a un caractère auto-catalytique dans la mesure où elle produit plus d'acide nitreux, qu'elle n'en consomme. Un agent antinitreux, le nitrate d'hydrazinium, est ainsi utilisé pour stabiliser l'opération en détruisant l'acide nitreux. La présence de technétium, qui est un

catalyseur de l'oxydation du nitrate d'hydrazinium, doit être prise en considération pour déterminer la quantité d'agent stabilisant à introduire afin d'obtenir un fonctionnement efficace et stable au regard du risque de réoxydation du plutonium.

Le flux de plutonium sortant de l'opération de dés extraction sélective du plutonium contient encore de l'uranium dans les conditions de mise en œuvre. Ainsi, comme pour l'opération d'extraction, il est traité dans une opération de lavage, dite « lavage uranium », pour obtenir un flux de plutonium exempt

d'uranium. La phase organique effluente de cette opération qui contient de l'uranium et du plutonium est dirigée vers l'opération de dés extraction. Le choix des conditions opératoires de cette fonction résulte, là encore, d'un compromis. On doit alors parfaire la purification du plutonium vis-à-vis de l'uranium mais aussi veiller à ne pas renvoyer des quantités excessives de plutonium et d'acide nitrique via le solvant, pour le bon fonctionnement de l'opération de dés extraction du plutonium (fig. 49).

Le solvant sortant de l'opération de dés extraction du plutonium est traité dans une opération de dés extraction du plutonium complémentaire appelée « barrage plutonium » qui fonctionne sur le même principe. La phase aqueuse effluente de cette opération, qui contient potentiellement du plutonium est redirigée vers l'opération de dés extraction plutonium. Cette opération permet de s'assurer que la teneur résiduelle en plutonium dans le solvant chargé en uranium est quasi-nulle. À ce stade, seul l'uranium est présent en phase organique et l'opération de « dés extraction uranium » consiste à dés extraire en phase aqueuse l'uranium. Pour ce faire, la phase solvant est mise en contact avec une phase aqueuse peu acide (0,01M), à température élevée (50 °C), avec un rapport de débits de phase aqueux/organique légèrement supérieur à 1.

L'ensemble des opérations du premier cycle d'extraction et de partition est résumé sur la figure 50. À l'issue de ces opérations, on a déjà atteint des facteurs de décontamination des

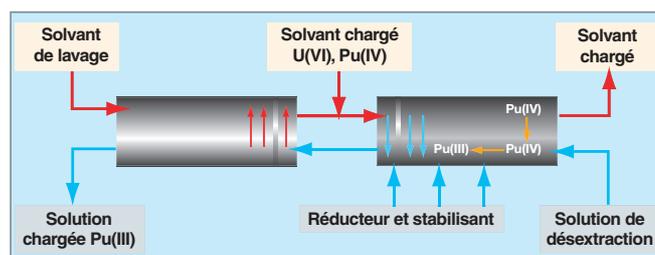


Fig. 49. Opération de dés extraction sélective du plutonium et de lavage uranium.

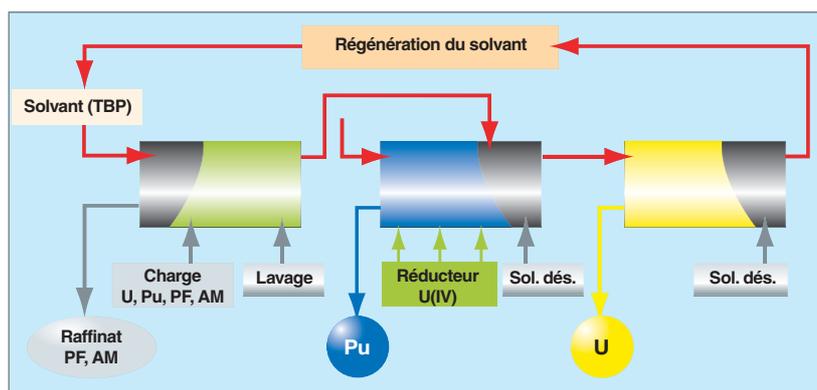


Fig. 50. Le premier cycle de codécontamination uranium-plutonium avec partition de ces flux.

flux de 10^5 pour le plutonium et l'uranium. Ces flux U et Pu contiennent encore des impuretés gênantes. Afin de parfaire la décontamination de ces flux U et Pu, on opère ensuite des cycles de purification complémentaires fondés sur les mêmes principes.

Réaliser la partition des flux uranium et plutonium dès le premier cycle de purification est un principe qui a été retenu lors de la conception des usines de traitement actuelles du site de La Hague. Cette séparation au plus tôt dans la chaîne des traitements permet de dissocier les problèmes liés à la capacité de traitement des cycles en aval, de ceux liés à la gestion des risques de criticité. Les appareils dans les cycles de purification de l'uranium seront des appareils de forte capacité (4 à 5t/j, ce qui représente un débit de solvant de près de $3\text{m}^3/\text{h}$ dans le cycle) mais par contre plus simple. Dans les cycles plutonium, les appareils sont plus compliqués, car ils doivent respecter une géométrie particulière pour s'affranchir du risque de criticité. Le fait de traiter des flux de matière moins important (quelques pourcent du flux uranium) requiert des appareils de taille nettement plus modeste. Le débit de solvant dans les cycles plutonium est de l'ordre de la centaine de litres par heure.

Cycles de purification plutonium

La fonction de ces cycles plutonium (fig. 51) est de parfaire la décontamination du plutonium, mais aussi d'effectuer une concentration du flux plutonium avant l'étape de conversion.

En préalable à cette opération, le plutonium doit être ré-oxdé pour pouvoir être extrait dans la zone extraction de ce cycle. Le flux plutonium est alors mis en contact avec des vapeurs nitreuses dans une première colonne à garnissage, dite « colonne d'oxydation » puis avec de l'air dans une seconde afin d'éliminer l'excès d'acide nitreux.

Après cette étape de ré-oxdation, les deux opérations d'extraction et de dés-extraction du plutonium sont concentrantes.

Il faut noter que la concentration du flux plutonium peut être accentuée en pratiquant un recyclage d'une partie du flux de production en tête de cycle.

Pour la dés-extraction, l'agent réducteur est le nitrate d'hydroxylammonium, plus adapté aux cycles plutonium où les concentrations en plutonium sont plus élevées qu'au premier cycle.

Un barrage plutonium au nitrate uraneux vient parfaire la dés-extraction du plutonium du solvant avant l'opération de régénération du solvant. Certains cycles comportent une opération

de lavage uranium.

La concentration du flux plutonium peut être accentuée en pratiquant un recyclage d'une partie du flux de production en tête de cycle. Ce cycle de purification complémentaire permet de réaliser un facteur de décontamination du plutonium de l'ordre de 750 vis-à-vis du Ru-Rh.

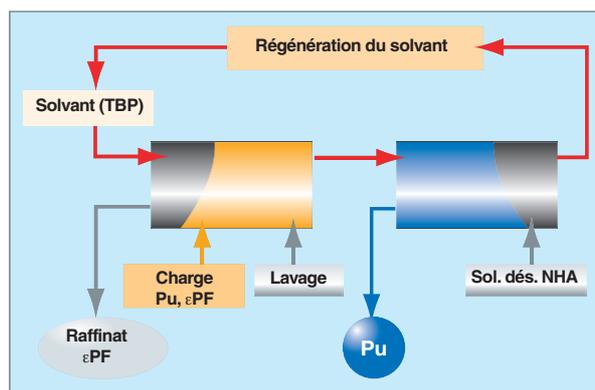


Fig. 51. Le cycle de purification du plutonium.

Cycles de purification uranium

Les coefficients de distribution de l'uranium sont tels que le flux uranium sortant de l'opération de dés-extraction est peu concentré. Ce flux est donc concentré dans des évaporateurs avant traitement dans le cycle de purification de l'uranium (fig. 52) afin d'opérer l'opération d'extraction avec des rapports de débits plus favorables.

Une fraction du neptunium coextrait avec l'uranium et le plutonium suit le cheminement du flux uranium dans le procédé. À l'étape de concentration, le neptunium va s'oxyder et se trouve aux états d'oxydation +V et +VI dans la solution d'alimentation de ce cycle. Ainsi, pour parfaire la purification de l'uranium, du nitrate d'hydrazinium est introduit dans la zone d'extraction pour réduire Np(VI) en Np(V), qui est très peu extractible. L'opération de dés-extraction uranium est similaire à celle mis en œuvre au premier cycle.

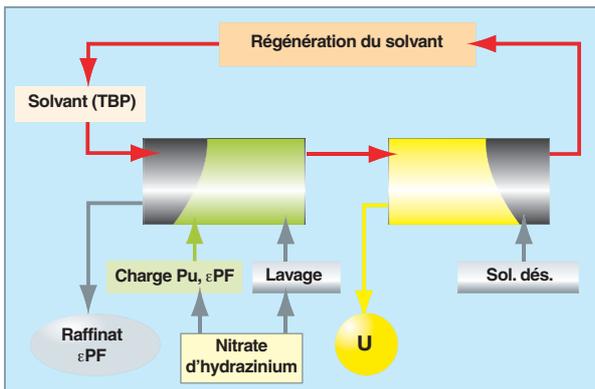


Fig. 52. Le cycle de purification de l'uranium : Ce cycle de purification complémentaire permet de réaliser des facteurs de décontamination de 250 et 450 respectivement vis-à-vis du neptunium et du Ru+Rh.

Régénération du solvant

Sous les effets de la radiolyse et de l'hydrolyse, la phase organique se dégrade (voir encadré « La radiolyse du TBP »). Au niveau d'un cycle d'extraction, des traitements (chimiques et physiques) sont prévus pour éliminer les principaux produits de dégradation. Le solvant dégradé est lavé par des solutions basiques pour éliminer les produits de dégradation acides (fig. 53.). Un premier lavage au carbonate de sodium est ainsi réalisé suivi d'un lavage à la soude. La présence résiduelle bien que faible de cations métalliques justifie l'emploi dans un premier temps du carbonate de sodium. Le carbonate peut complexer les cations métalliques désextraits et évite ainsi le risque de précipitation des cations métalliques.

Une opération de traitement complémentaire consistant en une évaporation du solvant suivi d'une opération de rectification permet de récupérer une solution de TBP purifiée titrant 80 %, d'une part, et le diluant, d'autre part. L'évaporation permet d'éliminer les produits de dégradations les plus lourds (polymères...) et l'opération de rectification les éléments les plus légers. Cette dernière opération s'effectue en dehors des cycles d'extraction et périodiquement sur une fraction du solvant de l'usine.

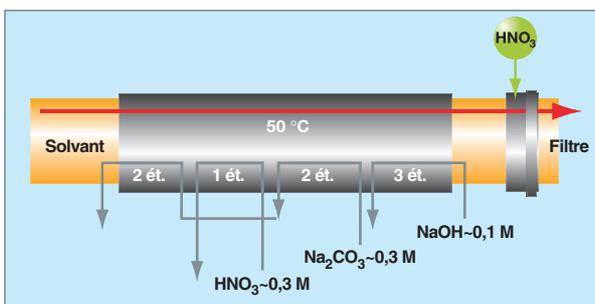


Fig. 53. Le traitement du solvant.

La technologie des appareils d'extraction

La mise en œuvre de procédés d'extraction liquide-liquide passe par la formation d'une aire interfaciale d'échange suffisamment grande pour permettre un transfert de matière quantitatif sur une échelle de temps donnée. Tous les appareils utilisés pour les opérations d'extraction du procédé PUREX ont ainsi en commun la création d'une émulsion conduisant à la génération d'une aire interfaciale importante, la coalescence de cette émulsion autorisant la séparation des phases après contact.

Trois types d'appareils d'extraction liquide-liquide sont habituellement utilisés dans le domaine du traitement des combustibles nucléaires : les mélangeurs-décanteurs (MD), les colonnes pulsées (CP) et les extracteurs centrifuges (EC). Ils sont décrits ci-après.

Mélangeurs-décanteurs

Les mélangeurs-décanteurs utilisés dans les usines de La Hague sont constitués d'appareils unitaires montés en batterie. La phase aqueuse et la phase organique circulent à contre-courant. Chaque appareil unitaire, dénommé habituellement étage, est constitué d'une chambre de mélange de forme cubique et d'une chambre de décantation parallélépipédique (fig. 55). La phase aqueuse et la phase organique sont introduites sous la chambre de mélange et une turbine qui y plonge, assure la formation de l'émulsion mais aussi le pompage des deux phases depuis les étages adjacents. La chambre de mélange est équipée de pales anti-vortex permettant d'augmenter l'efficacité du mélange et du pompage. L'émulsion se déverse vers le décanteur où s'effectue la séparation des phases. Pour limiter les entraînements d'une phase dans l'autre, on dispose dans le décanteur des plaques destinées à limiter l'extension de l'émulsion à l'ensemble du décanteur et favoriser la coalescence des gouttes.

Le niveau d'interphase dans le décanteur est piloté par un système de déversoirs qui utilise la différence de densité des phases et l'équilibre de pression qui s'établit.

Différentes améliorations ont été apportées, correspondant à des utilisations spécifiques rencontrées en environnement nucléaire :

- déversoirs sous vide pour faire varier le niveau d'interphase lorsque des variations de densité des phases sont attendues en régime transitoire ;
- dispositifs de recyclage de la phase aqueuse lorsque le ratio débit organique / débit aqueux est trop grand ou de la phase organique lorsque ce même ratio est trop petit : en l'absence de recyclage on montre en effet que la proportion de chacune des phases dans le mélangeur est dans le rapport de

La « radiolyse* » du TBP

La radiolyse du solvant du procédé PUREX conduit à un mélange de nombreux composés, la plupart étant à l'état de traces. En effet, en présence de rayonnement ionisant, des radicaux sont produits par radiolyse du TBP, du diluant mais également par radiolyse de l'eau et de l'acide nitrique présent dans le solvant. La radiolyse du TBP se traduit par la rupture de liaisons C-H, et, dans une moindre mesure, C-O, C-C et P-O, les radicaux formés pouvant se recombinaison pour conduire à la formation de plusieurs familles de composés (fig. 54). La radiolyse conduit également à la formation de produits gazeux : H₂, CH₄, CO, CO₂, de composés hydrocarbonés C₁-C₄, et des composés azotés N₂, NO, N₂O and NO₂.

D'un point de vue quantitatif, le produit de radiolyse majoritaire est l'acide dibutylphosphorique (HDBP). Par exemple, pour une dose de 1,14 MGy absorbée par le système TBP-HNO₃ 3M, la répartition molaire des produits de dégradation dans le solvant est la suivante : HDBP 65 %, H₂MBP 3 %, phosphates modifiés (composés II) 32 %, diphosphates (composés IV) 1,6 %, phosphate-phosphonate (composé V) 0,2 %.

En raison des propriétés complexantes ou tensioactives de certains produits de dégradation vis-à-vis des ions actinide, leur accumulation dans le solvant au cours des différents cycles d'extraction peut conduire à différents phénomènes :

- Formation de complexes d'uranium et de plutonium solubles en phase aqueuse, et non extractible par le TBP, qui peut conduire à une perte d'uranium et de plutonium en phase aqueuse ;
- diminution des performances de décontamination de l'uranium et du plutonium vis-à-vis des produits de fission, principalement le ruthénium, le zirconium, le cérium et le niobium ;
- formation de micro-émulsions et de « crasses », à l'interface des phases aqueuses et organiques susceptibles de gêner les transferts de matière entre les deux phases immiscibles ;
- modification des propriétés physicochimiques, et, en particulier, l'augmentation de la viscosité.

La dégradation radiolytique étant un phénomène inéluctable, un traitement adéquat permettant d'éliminer les produits gênants doit être mis en œuvre, en continu, pour régénérer les propriétés du solvant.

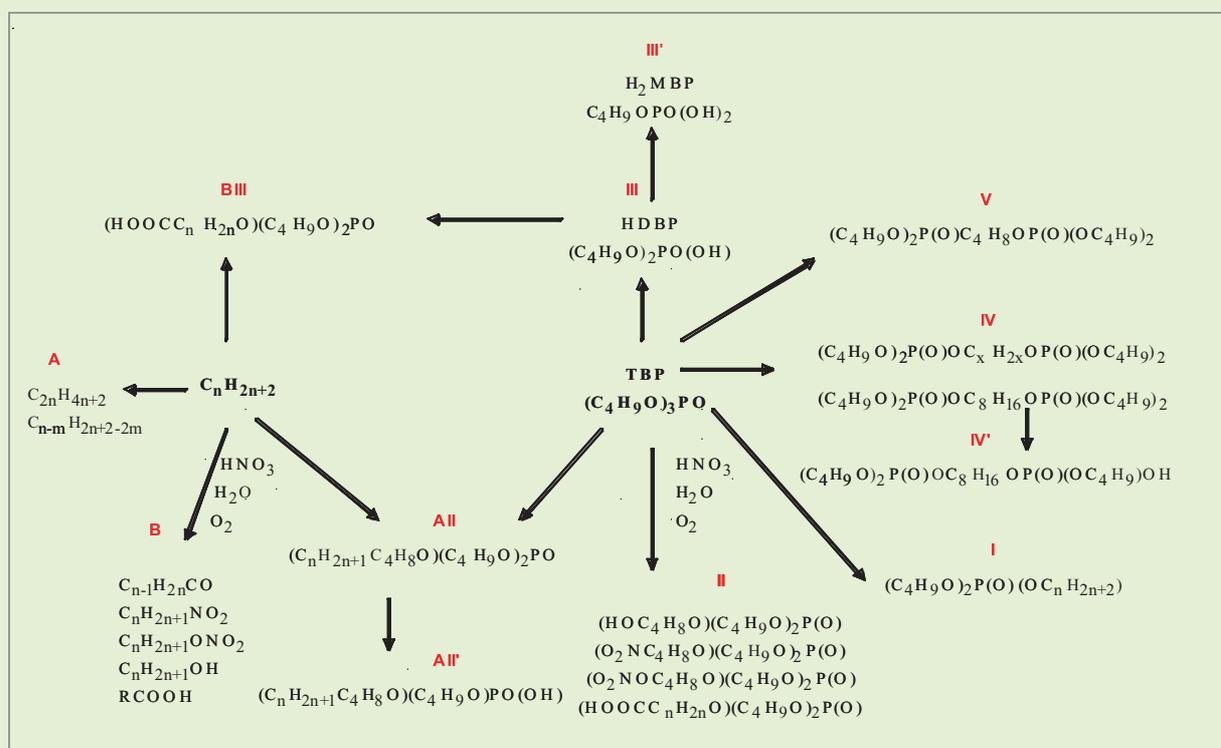


Fig. 54. La dégradation radiolytique du phosphate de tri-n-butyle.

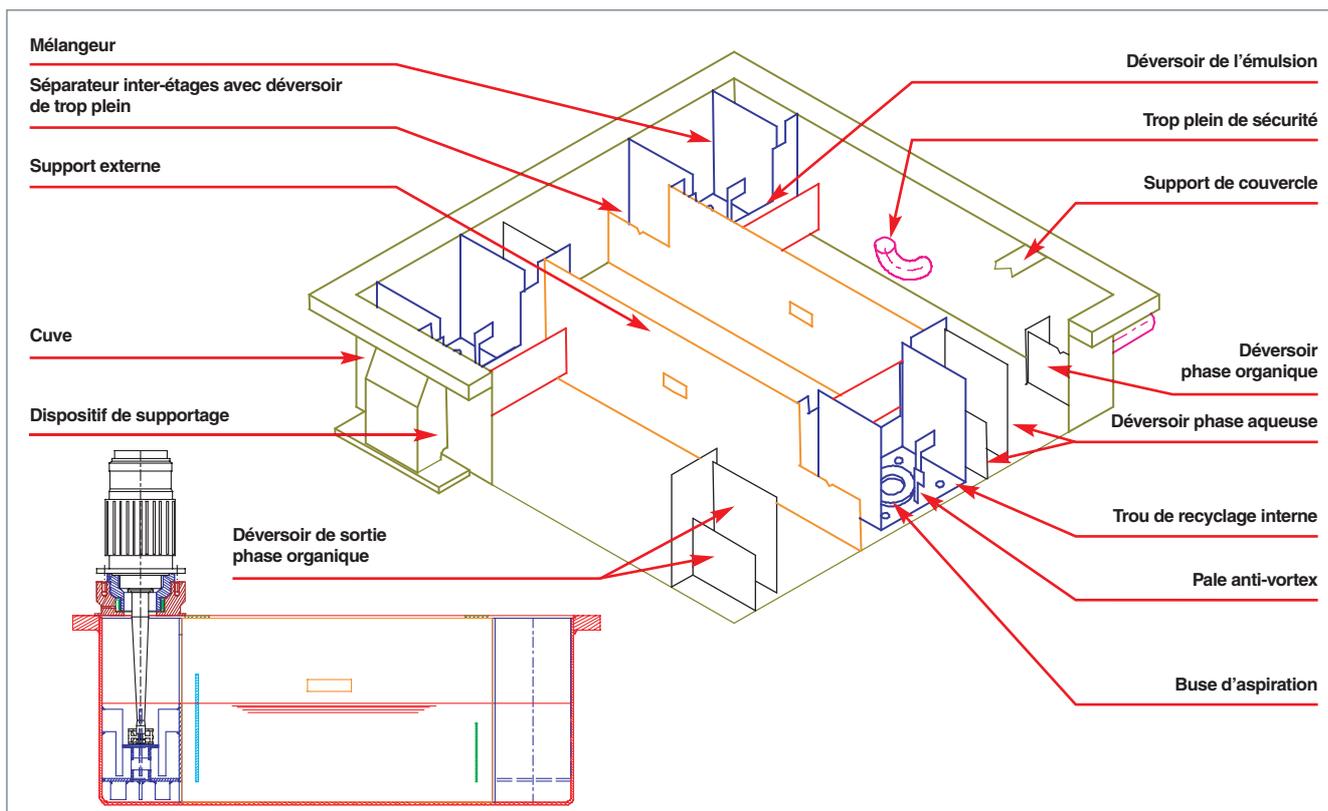


Fig. 55. Schéma d'un mélangeur-décanteur.

leurs débits entrants. Le recyclage permet de se ramener vers l'équilibre 50/50 ;

- mélangeurs décanteurs extra plats pour s'affranchir des contraintes de criticité ;
- maintenance des agitateurs à l'aide d'un caisson formant protection biologique quand le niveau d'activité est trop important pour permettre une intervention humaine ;
- instrumentation incluant notamment des détections neutroniques et différents dispositifs de mesures en ligne.

Les principaux avantages des mélangeurs-décanteurs sont leur efficacité (proche d'un étage théorique pour chaque étage réel) et leur flexibilité. Ils permettent, en effet, de travailler dans une large gamme de débits et sont faciles à piloter. Leurs inconvénients sont leur taille, se traduisant par des temps de séjour importants des phases, conduisant à la dégradation du solvant par hydrolyse et radiolyse, leur sensibilité aux crasses d'interphase observées, en particulier, au premier cycle d'extraction et la nécessité d'assurer la maintenance des agitateurs. Les mélangeurs-décanteurs géométriquement sous critiques restent, par ailleurs, de capacité assez faible et sont plus délicats à conduire.

Colonnes pulsées

Contrairement aux mélangeurs décanteurs, les colonnes pulsées sont des contacteurs où chaque étage d'extraction n'y est pas individualisé. Il s'agit de d'appareils d'extraction à contact continu et une colonne est équivalente en terme d'efficacité à plusieurs étages théoriques montés en contre-courant.

Le principe de fonctionnement d'une colonne pulsée consiste à faire circuler le solvant (la phase légère) de bas en haut dans un cylindre vertical à contre courant de la phase aqueuse (lourde) immiscible (fig. 56). Deux modes de fonctionnement sont possibles : si la colonne est initialement remplie de solvant, la phase aqueuse se disperse et descend sous forme de gouttelettes qui vont coalescer dans le bas de l'appareil : c'est le mode de Fonctionnement Organique Continu (FOC). À l'inverse, si la colonne est remplie de phase aqueuse, c'est la phase organique qui se disperse et monte sous forme de gouttelettes qui vont coalescer dans le haut de l'appareil : c'est le mode de Fonctionnement Aqueux Continu (FAC). Afin de produire et d'entretenir l'émulsion dans la colonne, un mouvement de va-et-vient des liquides est produit via une jambe de pulsation reliée à la colonne en partie basse. Ce mouvement se superpose au débit des phases et crée des turbulences au niveau d'obstacles disposés dans la colonne. Constitués généralement de disques perforés, ils sont appelés habituellement sous le terme générique de « garnissages ».

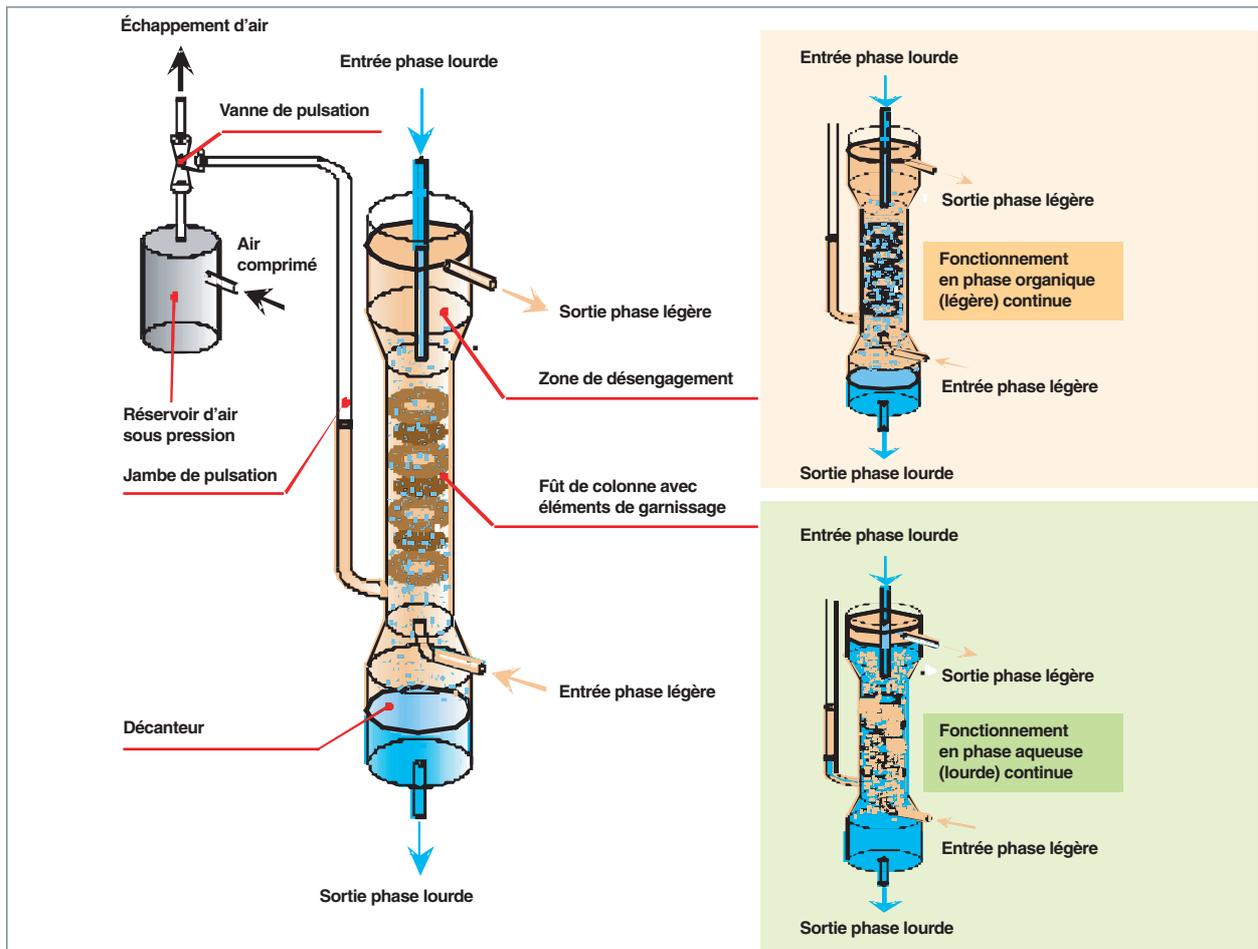


Fig. 56. Schéma de principe d'une colonne pulsée.

Des développements spécifiques ont été réalisés par le CEA pour prendre en compte les très sévères contraintes relatives au traitement des combustibles nucléaires : il faut notamment garantir que les colonnes restent opérationnelles pendant la vie de l'usine, les possibilités d'intervention sur ce type d'équipement étant très limitées.

Parmi les principales options retenues on peut citer :

- la géométrie des colonnes du premier cycle a été choisie annulaire pour des raisons de criticité. Il a fallu développer des garnissages adaptés au regard de différents critères : type de plateaux, influence de la mouillabilité des surfaces, espacement des plateaux et son influence sur les pertes de charge, mélange axial...
- le choix d'un dispositif de pulsation pneumatique permet d'éviter tout contact entre les solutions radioactives et la vanne de pulsation ;
- l'adoption d'une valeur de pression de pulsation inférieure à la pression hydrostatique minimale de la colonne en fonctionnement garantit que de l'air de pulsation ne pourra pas être introduit dans la colonne si la vanne de pulsation reste bloquée en position sous pression ;

- les transferts de liquides entre colonnes (typiquement les colonnes des ateliers de La Hague ont une hauteur de fût de la colonne de 8 mètres) par gravité et par *air-lifts* (fig. 57) ;
- l'utilisation de cannes de bullage pour effectuer des mesures de pression à différentes cotes dans la colonne afin de déterminer le niveau d'interphase, la densité des phases et le poids de colonne qui traduit, en partie, le taux de rétention moyen de phase dispersée au sein de la colonne. La mise en œuvre de bullage permet de supprimer le contact des capteurs de pression avec les liquides radioactifs et autorise la maintenance des équipements électroniques, du fait de leur déport dans des zones où il est plus facile d'intervenir.

D'autres études plus spécifiques, ont été réalisées dans les cas où les opérations d'extraction comportaient la présence, soit de gaz produits *in situ* par réactions chimiques (dés-extraction du plutonium), ce qui a conduit à préconiser des dispositifs visant à limiter les entraînements de phase aqueuse dans la sortie solvant, soit la présence de matière en suspension pouvant nécessiter la mise en place de dispositifs de chasse au niveau de l'interphase.

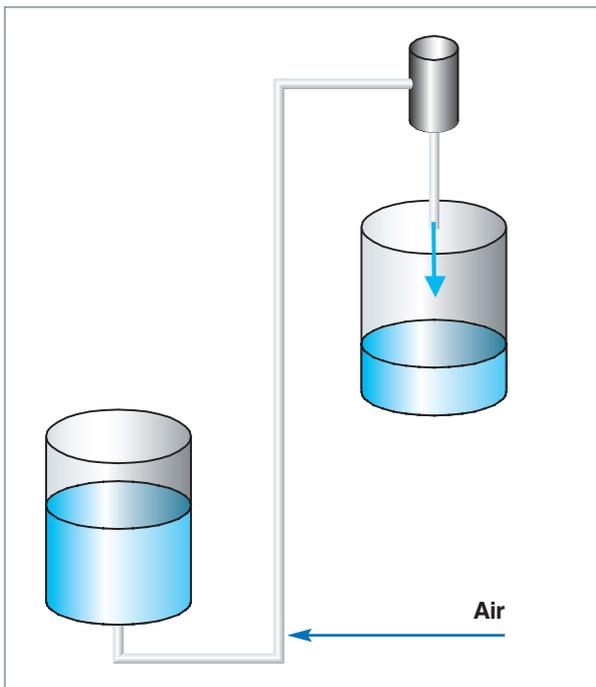


Fig. 57. Schéma de principe d'un *air lift*. Ce dispositif permet la circulation de liquide par injection d'air en partie basse d'un tuyau vertical. La masse volumique plus faible du mélange ainsi créé conduit à la formation d'une colonne fluide plus haute qu'en l'absence d'air ce qui permet un écoulement gravitaire. Le débit liquide obtenu est fonction du débit d'air injecté.

Les principaux avantages des colonnes pulsées sont :

- l'absence d'opération de maintenance en zone radioactive ;
- la facilité de réaliser des colonnes de géométrie sous critique, même pour de fortes capacités (colonnes annulaires) ;
- la possibilité de limiter le temps de séjour de la phase organique en se plaçant en mode de fonctionnement aqueux continu (FAC) ;
- la faible sensibilité aux crasses et matières solides en suspension.

Les colonnes pulsées ont cependant quelques inconvénients :

- leur hauteur, qui peut avoir une incidence sur le génie civil de l'atelier ;
- une flexibilité limitée en terme de capacité : Une colonne dimensionnée pour une capacité donnée verra ses performances d'extraction chuter si on la fait fonctionner à capacité moitié ;
- la nécessité de réaliser une « chasse » des matières que l'on traite, si on est contraint de faire un arrêt de quelques heures. À l'inverse, les batteries de mélangeurs décanteurs peuvent être arrêtées en l'état puis redémarrées (si le procédé mis en œuvre ne comporte pas d'étape contrôlée par une cinétique de réaction chimique) ;
- un temps de séjour du solvant important en fonctionnement organique continu.

Extracteurs centrifuges

Alors que les colonnes pulsées ont été développées en visant à disposer d'un appareil simple et robuste pour lequel les opérations de maintenances ont été déplacés dans des zones périphériques, les extracteurs centrifuges multiétagés utilisés dans certains ateliers de traitement du combustible (fig. 58) sont de conception mécanique beaucoup plus complexe et nécessitent une maintenance délicate utilisant des dispositifs d'intervention intégrant une protection radiologique adaptée.

Le schéma de principe d'un étage d'extracteur centrifuge est présenté sur la figure 59. Il est constitué d'un bol tournant suivant un axe vertical. Les deux phases y circulent à contre-courant dans la zone annulaire périphérique qui comporte, au niveau de chaque étage :

- une chambre d'agitation dans laquelle trempe un disque solide du noyau de l'appareil et qui est fixe ;
- une chambre de décantation qui met à profit l'accélération centrifuge pour réaliser la décantation des phases. Des déversoirs et des canaux permettent l'écoulement des phases à contre-courant.



Fig. 58. Éclaté d'un extracteur centrifuge Robatel utilisé à l'usine de La Hague.

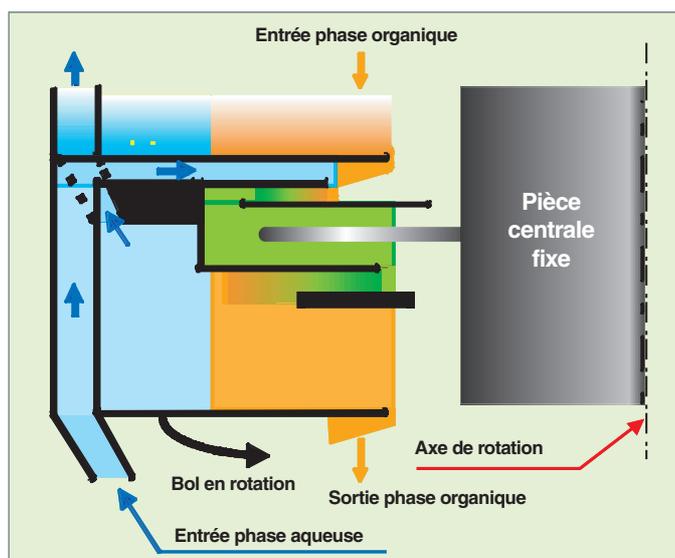


Fig. 59. Schéma de principe d'un extracteur centrifuge (détail d'un étage).

Le principal avantage des extracteurs centrifuges réside dans leur compacité. Le temps de séjour se compte en secondes, d'où une forte limitation de la radiolyse du solvant, un inventaire matière très réduit et une mise à l'équilibre chimique très rapide. En revanche, ce type d'appareil ne tolère pas les solides qui vont obstruer les canaux de circulation en périphérie. Il n'est pas adapté aux opérations d'extraction présentant des cinétiques lentes. Il est nécessaire de surveiller l'échauffement de l'appareil, compte tenu de la puissance d'agitation transmise aux fluides.

Mise en œuvre industrielle à La Hague

Les trois types d'appareils d'extraction sont utilisés dans les usines UP3 et UP2-800. Le tableau 9 ci-après précise les choix qui ont été faits.

Tableau 9.

Appareils d'extraction mis en œuvre dans les usines de La Hague		
Usine	Atelier	Appareil mis en œuvre
UP3/UP2-800	Extraction premier cycle	Colonnes pulsées annulaires
UP3	Séparation uranium/plutonium premier cycle	Batteries de mélangeurs-décanteurs
UP2-800	Séparation uranium/plutonium premier cycle	Colonnes pulsées annulaires
UP3/UP2-800	Dés extraction uranium premier cycle	Batteries de mélangeurs-décanteurs
UP3/UP2-800	Purification uranium	Batteries de mélangeurs-décanteurs
UP3	Purification plutonium	Colonnes pulsées
UP2-800	Purification plutonium	Extracteurs centrifuges
UP3/UP2-800	Régénération solvant	Batteries de mélangeurs-décanteurs

La modélisation hydrodynamique des colonnes pulsées

Même si le fonctionnement des ateliers de La Hague a démontré les performances des colonnes pulsées qui y ont été implantées, l'optimisation du dimensionnement de ces appareils dans le cadre d'usines futures nécessite de modéliser leur fonctionnement afin de mieux quantifier l'influence des paramètres géométriques et opératoires qui gouvernent l'efficacité de ces appareils.

La modélisation de l'écoulement de la phase continue considérée comme seule présente dans la colonne (cas monophasique) a ainsi permis de décrire, par résolution des équations de la mécanique des fluides (code CAST3M développé au CEA), le mélange axial induit par l'agitation des phases dans la colonne : à partir de l'évolution du champ de vitesse calculé, on peut simuler la dispersion d'un traceur coloré (fig. 60) et en déduire le coefficient de mélange axial. Les valeurs ainsi déterminées sont cohérentes avec celles déterminées expérimentalement par traçage colorimétrique.

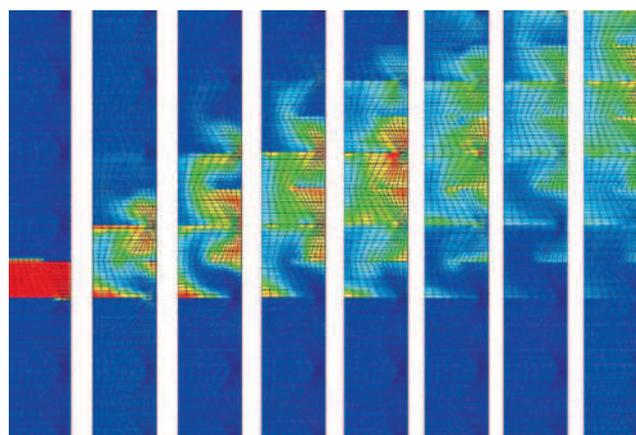


Fig. 60. Simulation de la dispersion d'un traceur au sein d'une colonne pulsée à l'aide du logiciel CAST3M développé au CEA.

La modélisation du procédé PUREX. Le code PAREX

Le procédé PUREX doit permettre d'atteindre des hautes performances, tant vis-à-vis du rendement de la récupération des produits à recycler que de leur purification, et ce, en garantissant la sûreté et la pérennité des opérations. De ce fait, les opérations unitaires de génie chimique, et notamment les opérations d'extraction liquide-liquide mises en œuvre dans ce procédé, doivent satisfaire à des contraintes multiples et particulièrement strictes.

Par ailleurs, le choix des paramètres opératoires des différentes opérations élémentaires résultent souvent d'un compromis entre la performance attendue du procédé et la robustesse de fonctionnement, notamment au regard des risques d'accumulation ou de perte de matière fissile. Si l'uranium et le plutonium constituent les éléments d'intérêt que l'on cherche à récupérer, le comportement d'espèces minoritaires telles que les actinides mineurs ou certains produits de fission sont également à prendre en compte.

Pour permettre une réelle optimisation des procédés et face à l'exhaustivité requise lors de l'étude de certains de leurs aspects essentiels – telle que l'analyse du risque de criticité –, un effort important a été entrepris dès les années 70 dans le domaine de la modélisation des opérations d'extraction par solvant et s'est poursuivi depuis lors, surtout pendant la période de construction des usines de La Hague.

Le code PAREX, capable de simuler les opérations d'extraction mises en œuvre dans le procédé PUREX, a été construit progressivement pour répondre aux demandes liées à la construction des nouveaux ateliers d'extraction, tant sur le plan de la conception des schémas de fonctionnement des différents ateliers, des analyses de fonctionnement afférentes, que de l'aide à l'exploitation, lors de la mise en service des ateliers. Une démarche s'appuyant résolument sur la modélisation a ainsi été mise en œuvre pour le développement du procédé.

La démarche de modélisation

L'analyse phénoménologique permet de faire l'inventaire des phénomènes élémentaires (espèces chimiques, réactions de transfert de phase, réactions d'oxydoréduction, hydrodynamiques des réacteurs chimiques, thermiques...) dont la prise en compte est nécessaire au regard des résultats attendus. Cette étape permet d'établir une première hiérarchisation entre les phénomènes importants pour la modélisation du comportement d'une opération et ceux considérés comme secondaires qui pourront donc être négligés dans un premier temps. De plus cette étape permet d'évaluer le niveau d'interaction entre les phénomènes élémentaires, ce qui, conjointement à leur hiérarchisation, aide à définir le niveau de raffinement et de précision qui sera nécessaire lors de l'étape suivante de leur modélisation.

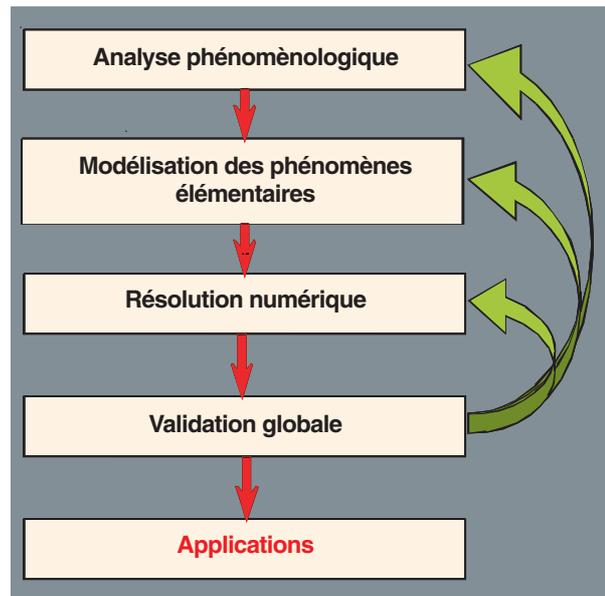


Fig. 61. Étapes de la démarche de modélisation du procédé PUREX.

L'étape de **modélisation des phénomènes élémentaires** a pour objectif, *in fine*, de proposer des lois mathématiques permettant de représenter ces phénomènes ainsi que l'identification des constantes de ces lois.

L'analyse des écarts entre les résultats calculés et ceux observés expérimentalement, lors de l'étape de **validation globale** du modèle, permet de détecter soit la nécessité de la prise en compte de phénomènes considérés comme négligeables en première approche, soit un ajustement des lois et/ou des constantes des phénomènes élémentaires (affinement de la représentation des phénomènes élémentaires).

L'opération de dés extraction sélective du plutonium (voir « Les cycles d'extraction ») étant la plus complexe, l'analyse phénoménologique à la base de ce code a été effectuée en prenant en compte les caractéristiques de cette opération.

Ainsi, les principaux phénomènes physicochimiques pris en compte dans le code PAREX sont :

- le *partage des espèces* : équilibre thermodynamique d'extraction par le solvant ;
- la *cinétique du transfert de matière interphase* : prise en compte du fait que l'équilibre thermodynamique d'extraction n'est pas atteint instantanément ;
- les *cinétiques des réactions d'oxydoréduction* ;
- les *particularités des contacteurs liquide-liquide* : modélisation du génie chimique des extracteurs permettant de prendre en compte l'incidence de l'hydrodynamique au sein des extracteurs sur leur efficacité ;
- les *phénomènes thermiques* : prise en compte des enthalpies des réactions chimiques, des échanges thermiques avec l'atmosphère ambiante ainsi que les sources de chaleur d'origine mécanique notamment dans le cas des extracteurs centrifuges.

L'analyse phénoménologique a, de plus, permis de montrer, d'une part, que tous ces phénomènes sont couplés et que, d'autre part, une attention particulière doit être portée notamment sur la modélisation du partage des espèces, ainsi que sur certaines cinétiques d'oxydoréduction pour les opérations de dés-extraction réductrices du plutonium. À titre d'illustration vis-à-vis du partage, les opérations d'extraction liquide-liquide étant effectuées par la mise en œuvre d'équilibres successifs (étages théoriques), la propagation d'erreur est de type exponentielle. Pour le procédé PUREX tel que mis en œuvre à La Hague où chaque opération nécessite environ 8 étages théoriques, une erreur systématique de 10 % sur le calcul d'un coefficient de partage se traduira par une erreur d'un facteur 2 sur la concentration en sortie de ces étages.

Modélisation du partage des espèces

Dans le cas de l'opération de partition U/Pu du procédé PUREX, par exemple, l'une des plus complexes du procédé PUREX, plus d'une dizaine d'espèces chimiques sont à prendre en compte : l'acide nitrique, l'uranium aux états d'oxydation (IV) et (VI), le plutonium aux états d'oxydation (III), (IV) et (VI), le neptunium aux états d'oxydation (IV), (V) et (VI), l'acide nitreux, l'acide azotique (NH_3), le nitrate d'hydrazinium ($\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$). Par ailleurs, le partage de chacune d'entre elles interagit sur celui des autres espèces mises en jeu.

Pour la modélisation des équilibres de partage dans le cadre de cette opération, il a donc été nécessaire d'utiliser une approche basée sur une représentation des réactions d'extraction liquide-liquide des espèces considérées. À titre d'exemple, la réaction d'extraction de l'U(VI) par le TBP est classiquement représentée par l'équilibre suivant :



Pour cet équilibre, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{U(VI)} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^2 [\text{TBP}]_{\text{org}}^2} \cdot \frac{\gamma_{U(VI)_{\text{org}}}}{\gamma_{U(VI)_{\text{aq}}} \gamma_{\text{NO}_3, \text{aq}}^2 \gamma_{\text{TBP, org}}^2}$$

où [M] représente la concentration de l'espèce M dans la phase considérée, γ_M son coefficient d'activité et K_M la constante thermodynamique de cet équilibre d'extraction.

Pour calculer les coefficients de partage en fonction des concentrations des espèces, il faut donc déterminer la constante d'équilibre et les coefficients d'activité des espèces en phase aqueuse et organique. Une approche de type semi-empirique a été retenue pour déterminer ces coefficients de partage. Cette approche est fondée sur la constatation que les coefficients d'activités en phase aqueuse dépendent principalement de la molalité nitrate (espèce majoritaire dans cette phase) et que ceux relatifs à la phase organique varient peu dans le domaine considéré (la phase organique est alors considérée comme une solution idéale). La comparaison des

données de partage calculées à l'aide de ce modèle avec les données expérimentales est globalement satisfaisante.

L'amélioration de la simulation du partage des espèces mises en jeu nécessite la prise en compte plus fine des effets de milieu. La première voie explorée consiste à utiliser le concept des solutions simples (Zdanovskii - Mikulin) pour le calcul des écarts à l'idéalité des solutions aqueuses. Cette approche est intéressante, car elle permet d'affiner la représentation et d'étendre le domaine chimique d'application. Des acquisitions expérimentales en cours permettront d'accroître le nombre d'espèces prises en compte dans le modèle.

Modélisation de la cinétique de transfert de matière interphase

En extraction liquide/liquide, l'interface aqueux-organique est le site de la réaction de complexation entre le soluté en phase aqueuse et l'extractant TBP en phase organique. Ainsi trois étapes interviennent lors du transfert de matière :

- le transfert du soluté par diffusion (turbulente et moléculaire) en phase aqueuse ;
- la réaction chimique proprement dite, qui a lieu à l'interface ;
- le transfert du soluté par diffusion (turbulente et moléculaire) en phase organique.

Le modèle retenu dans le code PAREX pour représenter ces trois étapes est basé sur la théorie du double film où chaque phase est partagée en deux régions distinctes :

- le cœur de la phase où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations. Dans cette zone, les concentrations sont constantes ;
- une couche mince au voisinage de l'interface, dite « couche limite diffusionnelle » ou « couche de diffusion », où le fluide est en écoulement laminaire. Dans cette zone, le transfert de soluté se fait alors par diffusion moléculaire suivant la loi de Fick en régime stationnaire.

Le profil de concentration du soluté transféré entre les deux phases, obtenu à l'aide de cette théorie, est représenté sur la figure 62.

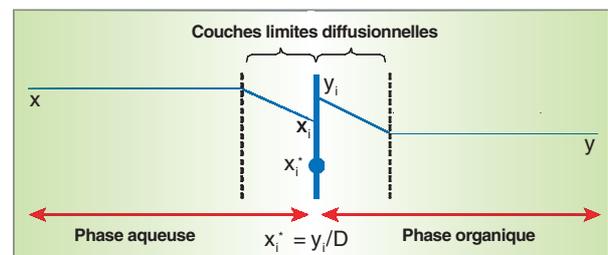


Fig. 62. Profil de concentration du soluté transféré découlant de la théorie du double film. x et y représentent les concentrations au cœur des phases aqueuse et organique, x_i et y_i les concentrations au niveau de l'interface, et D le coefficient de partage (relié à l'équilibre thermodynamique).

L'expression du flux de transfert de matière par unité de surface est la suivante :

$$\Phi = k_x (x - x_i) = k_e (x_i - x_i^*) = k_y (y_i - y) \text{ (mol.s}^{-1}\text{.m}^2\text{)}$$

où k_x , k_y représentent les constantes cinétiques de transfert diffusionnelles (fonction notamment des conditions d'agitation des phases) et k_e la constante cinétique de transfert associée à la réaction chimique interfaciale. Il est important de noter, à ce sujet, que les techniques expérimentales utilisées pour mesurer ces cinétiques de transfert ne permettent généralement pas d'accéder directement qu'à une donnée globale intégrant les différentes étapes du transfert.

La cinétique du transfert est évidemment proportionnelle à l'aire de l'interface entre les deux phases, mises généralement en contact sous la forme d'une émulsion dont la taille des gouttes est déterminée par les phénomènes de rupture et de coalescence.

Dans la pratique, l'expérience montre que le produit de l'aire interfaciale et de la constante de transfert, souvent estimé par comparaison des profils calculés aux profils expérimentaux, peut être considéré comme relativement constant pour un système d'extraction et un type de contacteur donné, sans dégrader sensiblement la précision des calculs.

Les progrès continus dans le domaine de la simulation numérique de la mécanique des fluides et leur couplage à la chimie permettront de mieux appréhender les phénomènes de rupture et de coalescence. De même, ces techniques devraient s'avérer précieuses vis-à-vis de l'interprétation des résultats des méthodes expérimentales (p. ex. : cellules à aire interfaciale fixe, gouttes uniques...) utilisées pour la détermination des cinétiques de transfert, notamment par une représentation plus fine des étapes de transfert par diffusion dans chaque phase au voisinage de l'interface.

Modélisation des cinétiques des réactions d'oxydo-réduction

Il est possible d'écrire un grand nombre de réactions d'oxydo-réduction dans le procédé PUREX. L'étude des cinétiques des réactions chimiques y est donc très complexe. Cela se traduit par d'apparentes divergences entre les différentes lois cinétiques publiées (divergences souvent expliquées par des domaines chimiques d'études différents et généralement restreints). Si ces divergences sont, en général, peu importantes pour les réactions se déroulant en phase aqueuse, il n'en est pas de même pour celles se produisant en phase organique (beaucoup moins étudiées, par ailleurs). La modélisation de ces cinétiques redox, outre une compilation/confrontation des lois publiées, nécessite donc parfois une réinterprétation des données cinétiques, afin de proposer des lois et des constantes cinétiques utilisables sur l'intégralité du domaine chimique que doit couvrir le code de simulation.

Modélisation des contacteurs liquide-liquide

Les différents types de contacteurs liquide-liquide peuvent être classés en deux familles :

- les contacteurs compartimentés qui comprennent les mélangeurs-décanteurs et les extracteurs centrifuges ;
- les contacteurs continus de type colonnes pulsées ou agitées.

La famille des contacteurs compartimentés se caractérise par l'existence de deux zones : une zone de mélange où les deux phases sont émulsionnées (dispersion d'une phase sous la forme de gouttes dans la seconde) et une zone de décantation où les deux phases se séparent sous l'effet de la force gravitaire ou centrifuge.

Les équations de bilans du modèle ont été établies à partir des hypothèses suivantes :

1. Les différentes zones (mélangeurs, décanteurs aqueux, décanteurs organiques) sont considérées comme des réacteurs parfaitement agités. Ce qui revient à écrire que les concentrations des différentes espèces dans une zone sont homogènes et identiques à celles du flux de sortie.
2. Pas de transfert de matière interphase dans les décanteurs (transfert négligeable du fait d'une surface de contact entre les phases très restreinte).

Dans le cas des contacteurs continus, le comportement de chaque phase est classiquement représenté à l'aide du modèle piston-diffusion faisant intervenir en particulier une constante de mélange axial pour chaque phase. Des corrélations représentant l'évolution des constantes de mélange axial de chaque phase du procédé PUREX en fonction de la géométrie des colonnes à garnissage disques-couronnes et des conditions de pulsation sont disponibles dans la littérature.

Qualification des codes

L'étape de qualification des codes, essentielle dans le processus de développement, comporte deux niveaux. Tout d'abord, il s'agit de s'assurer de la bonne représentation des phénomènes élémentaires en s'appuyant sur des études expérimentales spécifiques (données thermodynamiques, cinétiques chimiques...). Dans le cas de la partition uranium-plutonium, cela a permis de mieux cibler les campagnes d'acquisition de données à effectuer et d'améliorer, autant que possible, notre connaissance des mécanismes réactionnels (fig. 63).

Il s'agit ensuite d'effectuer une validation globale du code par confrontation des résultats de calculs à ceux d'essais appliqués dans des installations pilotes de laboratoire, voire lorsqu'ils sont disponibles, à des résultats d'exploitation d'unités industrielles. C'est à ce niveau que l'on apprécie la précision du code et la nécessité d'une remise en cause soit de l'ana-

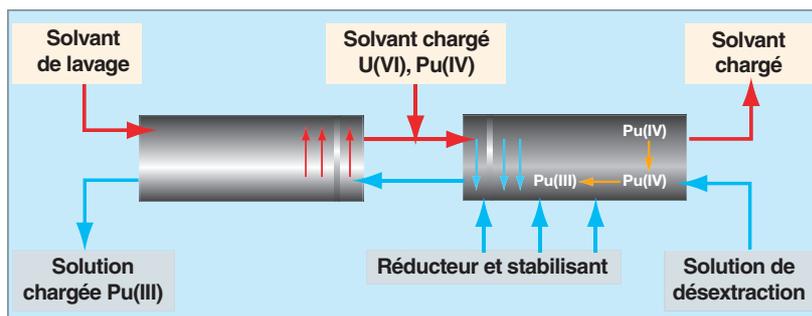


Fig. 63a. Modélisation de l'opération de partition U/Pu [1].

lyse phénoménologique initiale soit des lois représentant les phénomènes élémentaires.

Après la mise en service des ateliers d'extraction des usines de La Hague, les résultats d'exploitation des principaux ateliers de purification continuent d'être collectés et confrontés aux résultats de simulation du code PAREX. Ces collectes se font soit à l'occasion d'une campagne de traitement de combustible nouveau (combustible MOX, combustible à taux de combustion plus élevé), soit en soutien au développement de projet d'usine nouvelle. Ces données permettent de cerner avec précision les domaines de validité du code et de cibler les évolutions nécessaires à entreprendre en liaison soit avec les besoins de l'exploitation soit avec des projets d'usines nouvelles.

Exemples d'applications du modèle procédé validé

Conception/optimisation des schémas de procédé

Ces modèles sont des outils particulièrement utiles lors des phases préliminaires de conception des ateliers. Ils constituent, de plus, un complément indispensable à l'expérimentation, en permettant la transposition à l'échelle

industrielle de performances mesurées sur des installations de laboratoire ou par le biais de réactifs de simulation. C'est particulièrement le cas dans la conception des ateliers d'extraction où l'utilisation de ces modèles permet de caractériser l'efficacité des appareils d'extraction ou de prévoir les performances des opérations complexes mettant en jeu de nombreuses réactions aux aspects cinétiques primordiaux (cas de la partition uranium/plutonium où des réactions d'oxydoréduction sont mises en œuvre au sein des appareils d'extraction).

Cette méthodologie qui consiste à transposer au moyen de codes numériques les connaissances établies en laboratoire a été utilisée avec succès pour la mise au point du schéma de fonctionnement des ateliers d'extraction des usines de La Hague [2].

L'intérêt de ces modèles a été encore récemment confirmé lors de la conception des schémas des procédés DIAMEX et SANEX, puisqu'ils ont favorisé l'élaboration de schémas de procédés permettant d'atteindre les performances requises avec un nombre restreint d'acquisitions de données de base et d'essais d'intégration.

Pour les besoins de l'exploitation, le code PAREX demeure un outil précieux pour analyser finement le fonctionnement du

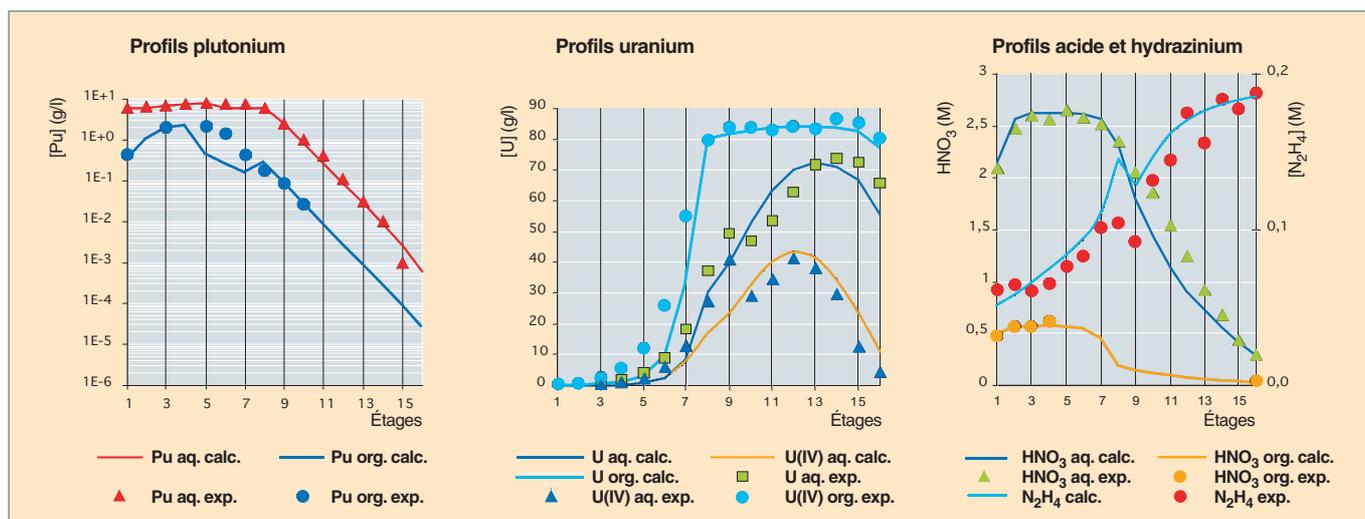


Fig. 63b. Modélisation de l'opération de partition U/Pu [1].

procédé pour comprendre la cause de performances constatées en deçà de celles attendues et d'élaborer des actions correctrices. Ce peut-être également des optimisations des procédures d'exploitation, voire des évolutions du schéma de fonctionnement lui-même.

Analyse de sûreté des ateliers

La disponibilité de modèles de connaissance s'avère, par ailleurs, indispensable au regard de l'exhaustivité requise par les analyses de sûreté des ateliers industriels. Pour ces analyses, la démarche comprend deux étapes [3] :

1. une analyse des régimes permanents dont le but est la détermination, pour chacun des paramètres opératoires (débits, concentrations des divers flux...), du dérèglement maximum admissible vis-à-vis des phénomènes réducteurs (accumulation ou fuite de matière fissile dans les raffinats). Cette analyse permet, par la même occasion, de déterminer les grandeurs d'état les plus pertinentes pour le contrôle du procédé ;
2. une analyse des régimes transitoires, pour les dérèglements des paramètres opératoires les plus sensibles, qui consiste à apprécier la dynamique du procédé en cas de dysfonctionnement, à vérifier la fiabilité des paramètres d'état retenus pour le suivi du procédé, et enfin élaborer les procédures permettant de ramener le procédé vers un état de fonctionnement prédéterminé en respectant strictement les contraintes d'exploitation (sûreté en particulier).

Des analyses de sensibilité de chacun des ateliers d'extraction de La Hague ont été menées selon cette méthodologie, et des études similaires sont menées systématiquement lorsque les caractéristiques du combustible évoluent.

Outils d'aide à l'exploitation

Des outils d'aide à la conduite des ateliers d'extraction ont été construits à partir des modèles numériques de simulation du procédé précédemment décrits. Ils s'agit essentiellement d'un outil de calcul de schéma de fonctionnement automatique (PROCD), permettant l'adaptation aisée du schéma opératoire de l'atelier aux fluctuations de la charge à traiter et celles des flux de réactifs, ainsi que d'un simulateur de formation (SIMULEX) destiné à fournir aux opérateurs une meilleure appréhension du comportement de l'atelier.

Des développements sont actuellement entrepris pour regrouper en un seul outil l'ensemble de ces fonctionnalités, afin de faciliter l'accès à des utilisateurs non expert aux fonctionnalités du code sur site.

Références

- [1] P. BARON ET B. BOULLIS, « *Modelling of uranium/plutonium splitting in PUREX process I.* » Chem. E. Symposium series n° 103, Extraction'87, p.323 – DOUNREAY, June 23-26 1987.
- [2] P. BARON, B.DINH, B.MAUBORGNE, B. GILLET, F. DRAIN, « *Plutonium purification cycle in centrifugal extractors: comparative study of flow-sheet using U(IV) or HAN.* »
- [3] B. DINH, B. MAUBORGNE, P. BARON, « *Fuel reprocessing: safety analysis of extraction cycles* ». OCDE/NEA/CSNI Specialist Meeting on Safety and Risk Assessment in Fuel Cycle Facilities. October, 1991, Tokyo, Japan.

Binh DINH, Pascal BARON,
Département radiochimie et procédés,
Jean DUHAMET,
Département de technologie du cycle

Avec le concours de Laurence BERTHON et Philippe MOISY,
Département radiochimie et procédés

Élaboration des produits finis dans le cadre du procédé PUREX

En fin du traitement du combustible usé, les actinides valorisables, le plutonium et l'uranium, sont très généralement convertis en oxyde à l'issue des opérations de séparation et purification, afin de les conditionner sous une forme solide stable. Dans le procédé PUREX, ces deux actinides sont gérés séparément dès le premier cycle de séparation, jusqu'à la conversion en produit fini d'une solution purifiée de chacun des deux actinides séparés en milieu acide nitrique.

L'uranium se présente, en fin du traitement, sous forme d'une solution de nitrate d'uranyle concentrée et sa conversion en oxyde, le plus souvent différée, intervient dans des unités de production spécifiques pour des besoins à moyen ou à long terme. Une solution de nitrate d'uranyle et le nitrate d'uranyle solide peuvent, en effet, être conditionnés de manière relativement stable à l'échelle de quelques années. Si besoin, de manière assez similaire à l'uranium naturel issu des mines, cet uranium de retraitement peut être utilisé, après réenrichissement, comme matière première dans la fabrication d'un combustible UOX neuf.

Le plutonium, en raison de l'activité spécifique de ses principaux isotopes, induit des phénomènes de radiolyse qui, associés à une gestion contraignante du risque criticité, limitent la possibilité d'entreposer durablement des volumes importants de solution de nitrate de plutonium. En conséquence, à l'issue des cycles d'extraction et de purification, cet actinide est converti en ligne en oxyde PuO_2 . Le conditionnement de cette phase solide particulièrement stable, son entreposage avant réutilisation et la valorisation de cette matière, majoritairement fissile, dans un combustible de type MOX, sont maîtrisés à l'échelle industrielle.

Voies de conversion en oxyde de l'uranium

Les principales voies de conversion en oxyde de l'uranium (sans distinction entre l'uranium de traitement (URT*) et l'uranium naturel) procèdent via une précipitation en solution de cet actinide sous forme d'un polymère de coordination dont la structure dépend du **ligand*** complexant et précipitant. Le degré d'oxydation initial en solution de l'uranium est (VI), ce qui correspond au degré le plus stable en milieu nitrique. La conversion en oxyde, que ce soit en UO_2 sous atmosphère inerte/réductrice ou en U_3O_8 voire UO_3 sous atmosphère oxydante, est assurée par un traitement thermique.

Le procédé de conversion, exploité par AREVA depuis 1996 pour l'URT, est basé sur une précipitation du peroxyde d'uranium UO_4 par l'eau oxygénée. En France, une des principales usines de conversion en oxyde de l'uranium de traitement est l'unité TU-5 d'AREVA NC de Pierrelatte, d'une capacité maximale de 1 600 t/an (production en 2003 : 1 518 t de U_3O_8). La majeure partie de cet oxyde est actuellement conditionnée et entreposée avant réutilisation.

Moins répandues, les voies de conversion par dénitrification thermique sont fréquemment mentionnées à l'occasion de développements à plus petite échelle ou à un niveau prospectif, avec l'intérêt avancé de limiter la production d'effluents liquides et d'accroître la compacité de l'opération. Leur principe repose sur la succession plus ou moins rapide des étapes suivantes sous l'effet de la température : concentration à sec de la solution de nitrate d'uranyle, déshydratation des sels de nitrate d'uranyle formés et dénitrification du solide jusqu'au stade oxyde. Les effluents gazeux produits sont H_2O et des oxydes d'azote NO_x aisément recyclables. Une future industrialisation plus généralisée de la dénitrification pour la conversion en oxyde de l'uranium suppose la maîtrise des caractéristiques physiques du solide produit. Mis au point relativement récemment par COMURHEX, le procédé de dénitrification ISOFLASH, par exemple, cible cet objectif, en exploitant un effet thermomécanique lors de l'injection de la solution au sein d'un gaz porté à haute température, qui entraîne une pulvérisation et une dénitrification instantanée de l'uranium entrant, assurant l'obtention d'un oxyde divisé, UO_3 , aux caractéristiques recherchées.

Voies de conversion en oxyde du plutonium

La principale voie de conversion en oxyde du plutonium est la conversion oxalique.

Deux variantes ont été industrialisées :

- la première basée sur la précipitation de l'oxalate de Pu(IV) et actuellement la plus communément exploitée à l'échelle industrielle, notamment dans les ateliers R4 et T4 d'AREVA à La Hague ;
- la seconde procédant via une précipitation en conditions réductrices de l'oxalate de Pu(III).

La première bénéficie d'un recul industriel de près de 50 ans attestant la robustesse, la simplicité et la sûreté de son exploitation.

La seconde permet d'obtenir, dans des conditions définies, un précipité aisément filtrable et une poudre oxyde directement pastillable, et ainsi de satisfaire ponctuellement des besoins souvent plus spécifiques (par exemple, la production de dioxyde de PuO₂ pour les sources dans les programmes spatiaux).

L'intérêt majeur de la conversion oxalique est d'utiliser un réactif, l'acide oxalique, qui ne produit pas d'effluent problématique (le traitement thermique et le recyclage des effluents produisent essentiellement H₂O, CO et CO₂).

En dehors de la conversion oxalique, la conversion peroxyde a été ponctuellement utilisée aux États-Unis et la dénitrification thermique par plasmachimie en Russie à des fins militaires.

L'ensemble des variantes de conversion en oxyde du plutonium conduisent au PuO₂, oxyde le plus stable en conditions « ambiantes ». À ce jour, compte tenu de son recyclage dans les combustibles MOX, cet oxyde est le principal produit valorisé du traitement du combustible usé par le procédé PUREX. Environ 10 % de l'électricité produite en France sont produits par cette matière recyclée, permettant en parallèle d'économiser les ressources naturelles d'uranium, tout en diminuant par ailleurs très significativement la **radiotoxicité potentielle*** des déchets ultimes.

Production du PuO₂ par conversion oxalique dans les usines de retraitement d'AREVA La Hague

Retour d'expérience industriel [1]

La conversion oxalique du nitrate de Pu(IV) en oxyde est exploitée industriellement depuis plus de cinquante ans pour l'élaboration du principal produit fini du procédé PUREX, sous forme d'une poudre de PuO₂ conditionnée.

Schématiquement, les réactions chimiques associées aux opérations successives de précipitation oxalique et de calcination en oxyde, peuvent être représentées ainsi :

- Précipitation :

$$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4 \text{HNO}_3$$
- Calcination :

$$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO} + 2 \text{CO}_2$$

Depuis la conception du procédé, très tôt dans l'histoire du plutonium, et son exploitation industrielle notamment à l'usine UP1 à Marcoule, dans les années 50, et à La Hague depuis 1966, la maîtrise de ce procédé a atteint un stade très avancé. Les mises en service successives à La Hague de T4 à UP3 en 1989 et de R4 à UP2-800 en 2001 (remplaçant le précédent

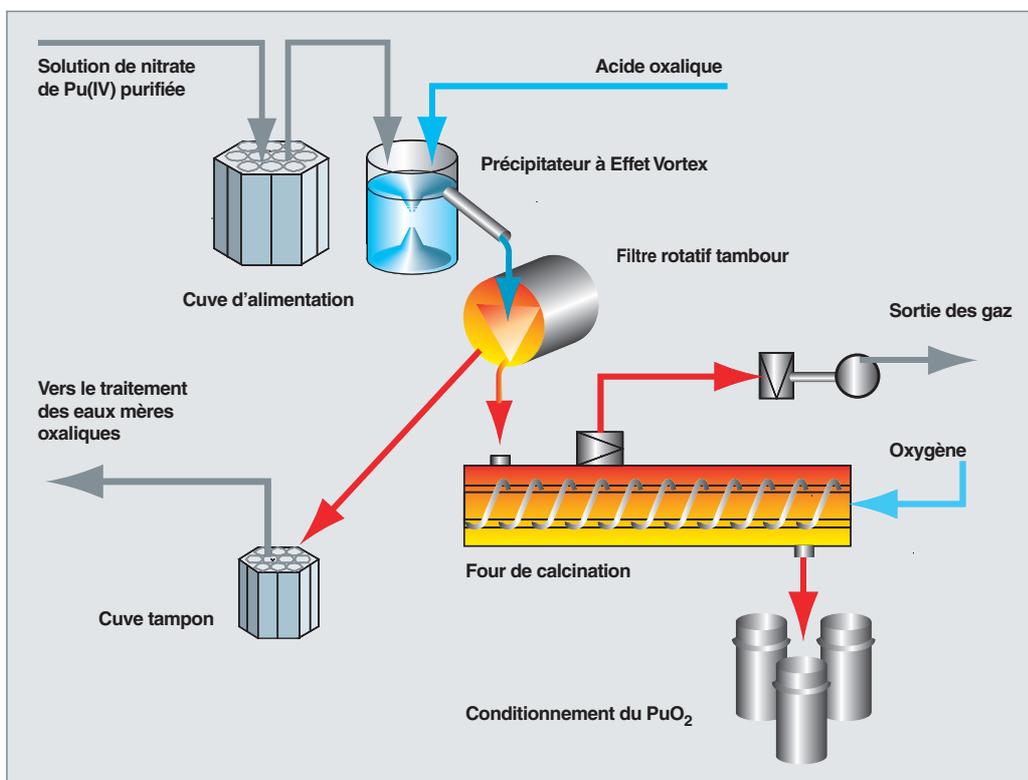


Fig. 64. Schéma de principe du procédé continu de conversion oxalique du Pu(IV) en oxyde à La Hague.

atelier MAPu), principales installations actuellement dans le monde, dotent AREVA NC d'une capacité totale de production dépassant 100 kg/jour.

La précipitation en continu est conduite dans un réacteur à effet vortex, agité par un barreau magnétique, assurant l'écoulement de la suspension de précipité par un trop-plein et évitant ainsi l'accumulation de solide dans le réacteur. Le précipité est ensuite séparé de la solution, lavé et essoré, sur un filtre rotatif à tambour, d'où il est introduit en continu et par gravité dans le four de calcination. Ce four équipé d'une vis sans fin, permet d'assurer, toujours en continu, la transformation en oxyde du précipité oxalate, avant son conditionnement. L'ensemble de la ligne de production (fig. 64) est en géométrie sous-critique et en enceintes de confinement de type « **boîte à gants*** ».

Dans ces conditions, l'oxyde de plutonium produit présente des caractéristiques physicochimiques homogènes et reproductibles, en termes de pureté, de granulométrie, de surface spécifique, de teneur en eau et d'aptitude à la frittabilité, assurant une conformité des lots aux spécifications pour un conditionnement sûr, puis un recyclage comme principale matière première pour la fabrication de MOX.

R&D en soutien à l'exploitation industrielle : modélisation des opérations du procédé

La conversion oxalique du Pu(IV) en PuO_2 comprend donc essentiellement une opération de précipitation de l'oxalate de Pu(IV) hexahydraté à partir d'une solution acide de nitrate de Pu(IV), dont une illustration à l'échelle laboratoire est représentée sur la figure 65, et un traitement thermique du précipité en présence d'oxygène pour l'obtention du PuO_2 .

L'étape de précipitation oxalique conditionne assurément la pureté chimique et certaines propriétés du produit fini, du fait d'une sélectivité de cette précipitation dans des conditions



Fig. 65. Essai de conversion oxalique du Pu(IV) en oxyde à l'échelle laboratoire ; à gauche : le réacteur de précipitation à effet vortex ; à droite et en haut : le précipité oxalate lavé ; à droite et en bas : le produit de la conversion PuO_2 après calcination.

optimisées (assurant un facteur de décontamination supplémentaire vis-à-vis d'éventuelles impuretés résiduelles) et de l'accès à une phase solide divisée dont les caractéristiques physiques prédestinent celles de l'oxyde (la granulométrie de la poudre, et assez généralement sa microstructure). Cette particularité justifie que cette opération de procédé ait fait – et fasse encore – l'objet d'études de R&D au CEA/DEN, notamment dans une perspective de modélisation fine, qui puisse englober un grand nombre de paramètres disponibles. Cette démarche, soutenue par AREVA NC, vise à conforter la connaissance du procédé au-delà de l'expérience industrielle pour l'étendre si besoin à des évolutions d'exploitation ou de spécifications produit, tout en augmentant le taux de disponibilité des précipitateurs (une accumulation très progressive de précipité dans le réacteur nécessite des interventions de rinçage à fréquence donnée).

Les principales études dédiées à la modélisation de la précipitation remontent à 1994, et se poursuivent actuellement, pour identifier l'influence de chaque paramètre du procédé sur le fonctionnement du réacteur et l'évolution des caractéristiques physiques du précipité (la granulométrie en particulier).

À ce jour, trois types de modèles sont utilisés, selon l'objet de la simulation et le degré de précision requis :

- un modèle systémique, simple et robuste, pour prendre en compte macroscopiquement les effets des principaux paramètres qui influent sur le mélange des réactifs, tels le temps de séjour ou le mode d'injection des réactifs, par exemple ;
- un modèle couplant plus finement l'hydrodynamique locale dans le réacteur et la chimie de précipitation (solubilité et sur-saturation, cinétiques de nucléation et de croissance cristalline, agglomération des cristallites) par le biais d'un code commercial de mécanique des fluides numérique (*Computational Fluid Dynamic* ou *CFD*) ;
- un modèle similaire au précédent, mais prenant en compte, au niveau du mélange notamment les phénomènes instantanés, à l'aide d'un code CFD développé au CEA/DEN à Grenoble, TRIO-U, spécifiquement adapté aux besoins de simulation de la microstructure du précipité en fonction des paramètres chimiques et de génie chimique [2].

Les figures 66 et 67 illustrent respectivement une simulation couplée à des acquisitions de données expérimentales (ce couplage est crucial pour le développement et l'évaluation de la validité des modèles), et un exemple des résultats acquis récemment à l'aide du code CFD TRIO-U.

Jusqu'à une période récente, le traitement thermique du précipité jusqu'au stade oxyde a été souvent considéré comme une opération assez secondaire, avec une mise en œuvre essentiellement basée sur le retour d'expérience industriel. Le four de calcination ne nécessite en effet pas d'interventions

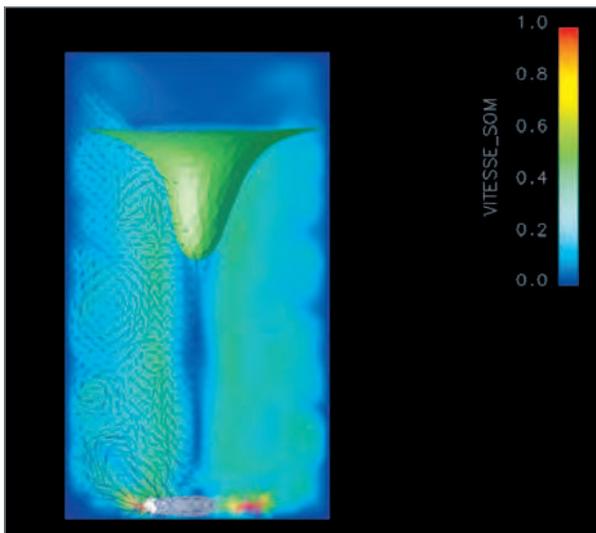


Fig. 66. Illustration d'une modélisation en régime instationnaire selon une approche de simulation des Grandes Echelles de la Turbulence à l'aide du code Trio_U développé par le CEA-Grenoble : représentation des champs de vecteurs vitesse sur un plan médian du réacteur [2].

particulières au niveau de l'exploitation, une fois que les paramètres ont été calés.

Depuis quelques années, en réponse au souhait de l'exploitant industriel de pouvoir relier précisément les paramètres de procédé aux principales caractéristiques du produit fini citées précédemment (dont certaines tributaires du traitement thermique), le CEA/DEN a tout d'abord reprecisé les séquences réactionnelles de décomposition thermique du précipité en oxyde. Les mécanismes établis rigoureusement et confrontés à des résultats antérieurs de l'état de l'art, ont permis de dénombrer jusqu'à six transitions réactionnelles élémentaires

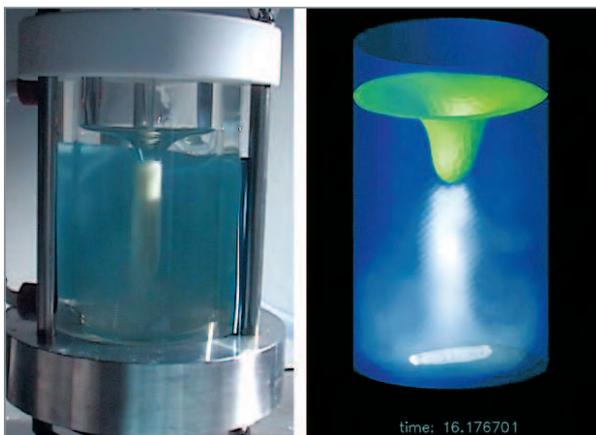


Fig. 67. À gauche : premiers instants de la précipitation oxalique lors d'une injection de l'actinide dans le vortex forcé (Pu(IV) simulé par U(IV)) ; à droite : simulation de l'injection d'un traceur dans le vortex forcé [2].

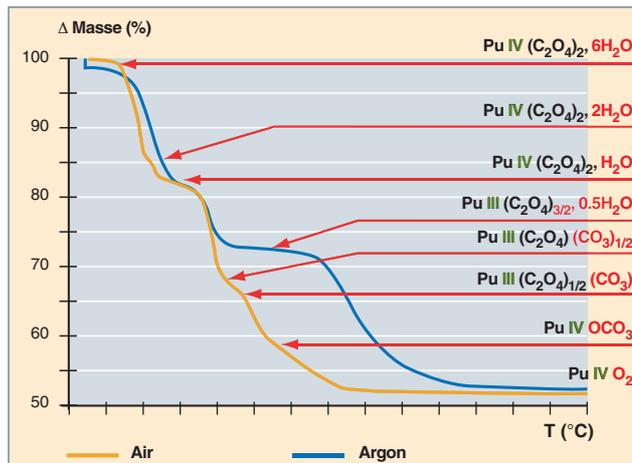


Fig. 68. Étapes de décomposition de l'oxalate de Pu(IV) hexahydraté en oxyde, sous air statique et sous argon [3].

(fig. 68), de la structure oxalate hexahydraté à l'oxyde final [3].

Il ne s'agit donc pas d'une opération anodine d'un point de vue chimique. Les profondes transformations structurales de la phase solide, associées à des dégagements de gaz de décomposition, dont certains présentent une réactivité immédiate ou au cours des transformations ultérieures, en phase gazeuse ou en surface du solide, modifient et orientent significativement les caractéristiques physicochimiques de la phase solide pour aboutir à celles du produit fini PuO₂. À partir de l'acquisition de ces nouvelles données de base, une démarche de modélisation, avec les mêmes objectifs que pour l'opération de précipitation, est actuellement au coeur d'une étude appliquée aux fours de calcination, menée conjointement avec l'ingénierie d'AREVA.

► Références

- [1] F.-J. PONCELET, J.-P. MOULIN, N. HUBERT, M.-F. DEBREUILLE, S. RUNGE, « Continuous precipitation and filtration, a process technology for liquid waste management », WM'01 Conference, February 25-March 1, 2001, Tucson, AZ.
- [2] B. ZOPPÉ, O. LEBAGUE, F. DUCROS, M. BERTRAND, « Modélisation de l'écoulement dans un réacteur à effet vortex : étude du mélangeage », Récents progrès en génie des procédés, n° 95 – 2007.
- [3] N. VIGIER, S. GRANDJEAN, B. ARAB-CHAPELET, F. ABRAHAM, « Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide », Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 594-597, (2007).

Stéphane Grandjean,
Département radiochimie et procédés

Gestion et traitement des effluents liquides

Les opérations de traitement du combustible usé sont génératrices d'effluents radioactifs, en particulier liquides. Ces effluents ne peuvent être rejetés directement dans l'environnement et doivent être traités. La stratégie suivie dans les usines actuelles consiste à effectuer ces traitements en ligne pour éviter leur accumulation, en recyclant le plus possible les réactifs (acide nitrique et solvant) dans le procédé. Le traitement des effluents radioactifs est un maillon primordial dans la chaîne de gestion des déchets nucléaires. Les aspects « procédé » du traitement des effluents sont abordés ci-dessous ; les aspects « gestion des déchets » associés sont traités dans la monographie DEN consacrée au conditionnement des déchets nucléaires.

Effluents liquides aqueux

Ces effluents peuvent être classés selon leur nature : effluents acides ou basiques, et selon leur niveau d'activité radiologique : haute activité (HA), moyenne activité (MA) ou faible activité (FA).

Des effluents acides destinés à la vitrification

Les effluents acides de haute activité proviennent des raffinats du premier cycle d'extraction et des concentrats des évaporateurs d'effluents de moyenne activité. Ils contiennent la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs présents dans les solutions de dissolution clarifiées. Ces effluents sont concentrés au maximum, compte tenu de la solubilité des différents nitrates, des possibilités d'évacuation de la chaleur des cuves d'entreposage, et des contraintes de corrosion des équipements. Ces concentrats de très haute activité (10^{14} Bq/l) sont destinés à être vitrifiés pour assurer une immobilisation durable des radionucléides qu'ils contiennent.

Afin d'éviter l'augmentation de la concentration d'acide nitrique à des valeurs trop élevées, l'option retenue dans les usines françaises consiste à maintenir constante l'acidité pendant cette opération (à une valeur d'environ 2 M) par ajout d'un réducteur (opération de « dénitrification »). Les deux réducteurs les plus couramment utilisés sont le formol et l'acide formique.

Avec le formol (HCHO) et à acidité modérée, la réaction globale est la suivante :



Avec l'acide formique (HCOOH), la réaction globale est la suivante :



Ces deux réactions provoquent des vapeurs nitreuses (NO et NO₂) qui sont recombinaisonnées en acide nitrique, recyclé dans le procédé après une étape de concentration à environ 10 – 12 M.

La recombinaison des vapeurs nitreuses s'effectue simplement par un lavage des gaz à l'eau (ou à l'acide). La réaction globale s'écrit :



Pour que la recombinaison des vapeurs nitreuses soit la plus complète possible, il est nécessaire qu'il y ait une oxydation du NO en NO₂, généralement réalisée en phase gazeuse par de l'oxygène ou de l'air. Cette réaction étant lente, voire très lente pour les faibles concentrations en NO, c'est elle qui régira l'efficacité globale de la recombinaison.

Remarque : une opération analogue de recombinaison des vapeurs nitreuses est effectuée sur les gaz de dissolution. Mais dans ce cas l'acide recombinaisonné (acidité d'environ 3 M) est recyclé soit directement dans le dissolvant, soit vers la préparation de l'acide de dissolution du combustible.

La concentration de l'acide recombinaisonné s'effectue par simple distillation à pression atmosphérique (dans les usines françaises). Par distillation il est possible de produire des solutions d'acide nitrique de concentration variable (jusqu'à la concentration de l'**azéotrope***). Dans la pratique, on vise généralement des concentrations de 10 à 12 M.

Cet acide nitrique concentré contenant du tritium ne sera recyclé que dans l'amont du procédé, dans la zone dite « tritiée » de l'usine. Le tritium bénéficie, dans les usines de retraitement, d'une gestion particulière.

Le tritium dans les effluents

Le tritium produit lors de l'irradiation du combustible, du fait de son faible rayon atomique, diffuse facilement dans les matériaux. Dans l'oxyde irradié, cette diffusion est fonction du gradient thermique entre le cœur du combustible et la gaine, et, en fin d'irradiation, seule une fraction du tritium demeure dans l'oxyde. Lors de la dissolution du combustible, la fraction présente dans l'oxyde passe dans la solution de dissolution sous forme d'eau tritiée. Seule une très faible fraction (généralement moins de 1 %) s'échappe dans les gaz de dissolution sous forme principalement d'hydrogène tritié. Cette eau tritiée est confinée en amont de l'usine (dans la zone tritiée) par le biais d'un « barrage tritium » consistant en un lavage du solvant par de l'acide non tritié au niveau du premier cycle d'extraction. Cette gestion nécessite de disposer dans l'usine de deux ateliers distincts pour la récupération de l'acide nitrique. Le premier (RAT : Récupération Acide Tritiée) situé dans la zone tritiée traite les raffinats du premier cycle d'extraction et les effluents de la ligne de traitement des produits de fission. L'acide tritié ainsi récupéré est réutilisé pour les opérations de dissolution du combustible. Le second atelier (RANT : Récupération Acide Non Tritiée), dans la zone non tritiée, reçoit les autres effluents acide de l'usine.

Les effluents acides de moyenne activité proviennent des raffinats des cycles de purification du plutonium et de l'uranium. Ces solutions acides sont concentrées, le concentrat rejoignant les solutions de haute activité et le distillat étant rectifié dans la RANT pour fournir de l'acide non tritié concentré (10 à 12 M) réutilisé dans les ateliers d'extraction de la zone non tritiée.

Effluents basiques

Les effluents basiques proviennent des traitements alcalins (soude et carbonate) des solvants destinés à éliminer les composés acides issus de sa dégradation par hydrolyse et radiolyse. Leur destination diffère selon leur teneur en émetteurs *alpha*.

Les effluents les plus riches en émetteurs alpha proviennent du traitement du solvant du premier cycle d'extraction et des cycles de purification du plutonium. Ces effluents sont concentrés par évaporation. Les distillats sont dirigés vers une station de traitement des effluents (STE). L'option de référence pour la gestion des concentrats dans les usines actuelles est la vitrification en mélange avec les produits de fission. Cependant, outre la radioactivité, ces solutions contiennent les composés organiques acides éliminés du solvant (notamment l'acide dibutyl-phosphorique) qui sont détruits, afin de respecter les spécifications à l'entrée du calcinateur, soit en profitant de la radiolyse par les produits de fission, soit en réalisant un traitement oxydant en amont par l'eau oxygénée (réaction de Fenton).

Les effluents de faible activité en émetteurs *alpha*, provenant des traitements solvant des cycles de purification de l'uranium et du lavage des gaz de procédé, sont dirigés directement vers la STE.

Remarque : *les effluents basiques issus du lavage sodique des gaz de dissolution (destinés à piéger l'iode) sont dans le cas des usines de La Hague rejetés en mer, leur niveau de contamination étant inférieur aux limites de rejet.*

Effluents liquides organiques

Un traitement spécifique du solvant est rendu nécessaire en raison de l'efficacité limitée des lavages alcalins utilisés en ligne dans chaque cycle d'extraction, surtout vis-à-vis des produits de dégradation de masse moléculaire élevée et de l'accroissement du volume de solvant mis en œuvre, lié dans les usines actuelles, au lavage systématique des flux aqueux sortant des opérations d'extraction par du diluant. Cet excédent de solvant est traité par distillation sous pression réduite, dont résultent trois fractions :

- un diluant décontaminé, destiné à être recyclé vers les extractions et les lavages au diluant ;
- un solvant décontaminé avec une concentration de TBP élevée (de l'ordre de 80 % en volume), utilisé pour les ajustages de titre des solvants des différents cycles d'extraction ;
- un résidu, représentant moins de 1 % du solvant traité et contenant la majeure partie de la radioactivité et des produits de dégradation. Seul effluent organique produit, ce résidu est ensuite minéralisé et conditionné sous forme de déchet solide (voir « Les déchets solides du procédé PUREX », p. 79-82).

Les appareillages mis en œuvre dans les actuelles usines de La Hague tiennent compte de la sensibilité du TBP à la dégradation thermique nécessitant, compte tenu de sa température d'ébullition élevée (289 °C à la pression atmosphérique), d'opérer sous pression la plus réduite possible dans des équipements offrant des temps de séjour très brefs. La technologie du film ruisselant mise en place répond à ces contraintes (temps de séjour inférieur à la minute) et l'absence d'éléments mécaniques, contraignante pour un entretien en cellule blindée, est rendue possible par le choix d'un simple écoulement gravitaire, le mouillage efficace des parois étant assuré par une recirculation des solutions concentrées en tête d'évaporateurs.

Le procédé de traitement des effluents organiques comprend les principales étapes suivantes (fig. 69) :

- le lavage du solvant par de l'acide nitrique dilué afin d'éliminer les impuretés hydrosolubles ;
- la déshydratation du solvant dans un évaporateur à film ruisselant fonctionnant sous pression réduite (< 50 mbar) à contre-courant pour obtenir une bonne séparation des deux phases ;
- la séparation du résidu obtenu en évaporant ensemble, à environ 5-10 mbar, le diluant et la majeure partie du TBP dans deux évaporateurs à films ruisselants successifs :
 - le premier, fonctionnant à cocourant pour bénéficier du point d'ébullition le plus faible du mélange, a pour fonction de concentrer le flux de solvant d'un facteur 20 ;
 - le second, utilisé à contre courant afin de bénéficier d'un effet de rectification, est de géométrie adaptée à la diminution de débit liquide, permet de concentrer encore la solution d'un facteur 5 et d'isoler le résidu.

- la séparation dans une colonne de rectification, pourvue d'un garnissage à très faible perte de charge, entre le diluant pur (TBP < 200 ppm) en tête et un mélange riche en TBP en pied de colonne,
- un dévésiculeur est placé entre l'évaporateur et la colonne de rectification pour éviter l'entraînement de la radioactivité.

Isabelle BISEL,

Département radiochimie et procédés

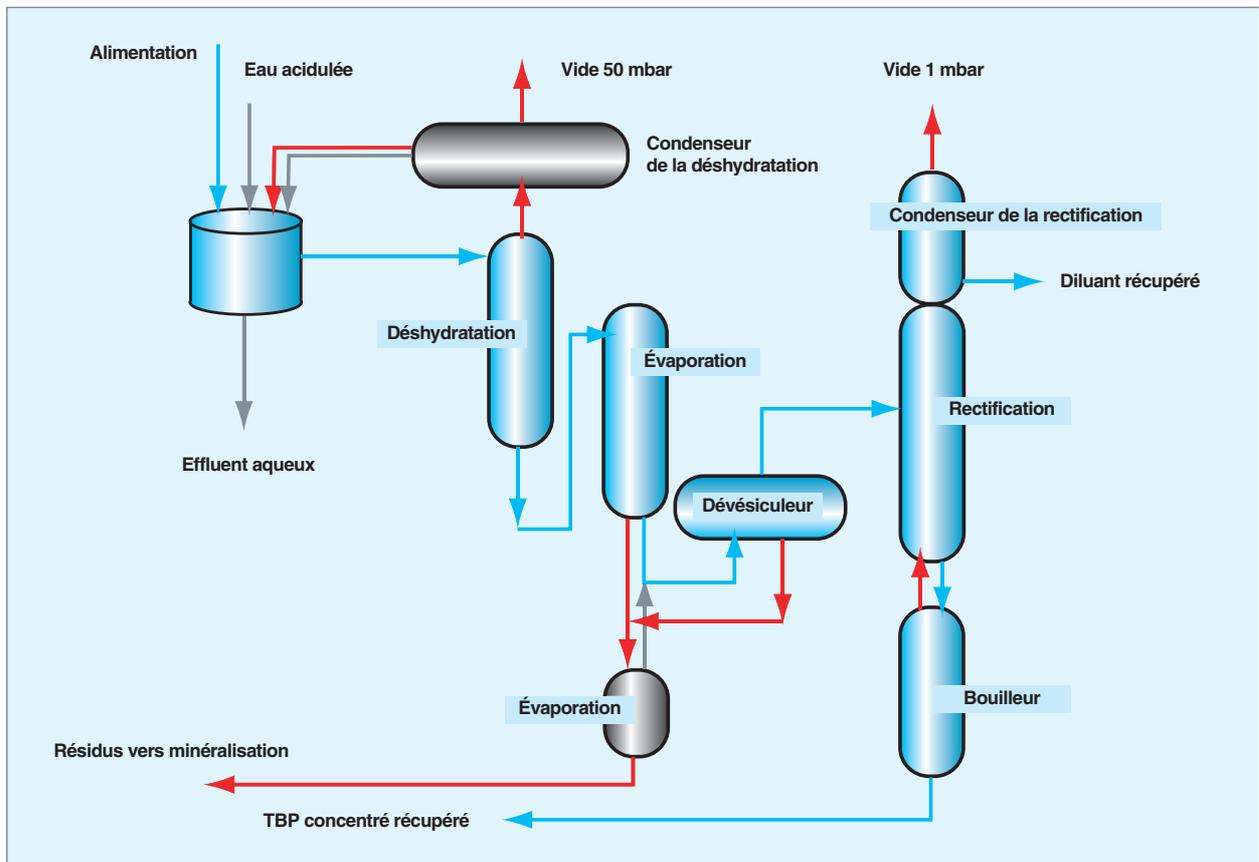


Fig. 69. Distillation du solvant, schéma de principe.

Les déchets solides du procédé PUREX

Une usine de traitement de combustibles nucléaires dans laquelle est mis en œuvre le procédé PUREX produit des matières valorisables (nitrate d'uranium et oxyde de plutonium) et des déchets conditionnés dits « déchets ultimes » majoritairement constitués par des colis de verres servant au conditionnement des actinides mineurs et de la quasi-totalité des **produits de fission*** ainsi que des colis de déchets de structure (coques et embouts) qui renferment l'essentiel des **produits d'activation*** formés au cours de l'irradiation en réacteur.

À côté de ces deux catégories de déchets sont aussi produits des déchets technologiques peu abondants et moins radioactifs associés à la mise en œuvre du procédé pour lesquels des traitements et conditionnement spécifiques sont aussi utilisés. Pour plus de détails, on pourra se reporter à la monographie DEN : Le Conditionnement des déchets nucléaires.

Classification des déchets PUREX

Dans ces usines, est mise œuvre une politique volontariste destinée à minimiser et à gérer avec le maximum d'efficacité les différents déchets solides. Il est habituel de répartir les déchets solides produits par le procédé PUREX dans deux catégories : les déchets de procédé et les déchets technologiques.

Les déchets solides de procédé du PUREX sont principalement :

- les calcinats des solutions de produits de fission ;
- les fines insolubles de dissolution ;
- les matériaux de structure des combustibles usés (pièces d'extrémité, coques) ;
- les résines échangeuses d'ions du traitement des eaux de piscine ;
- les pièges à iode.

Ces déchets de procédé font l'objet de conditionnement spécifique compatible avec l'exutoire auquel ils sont destinés. (voir monographie DEN : Le Conditionnement des déchets nucléaires.

Les principaux types de colis produits sont :

- les colis de produits de fission vitrifiés ;
- les colis de déchets cimentés ;
- les colis de déchets bitumés ;
- Les colis de déchets compactés.

Les déchets technologiques sont les matériels d'exploitation ou de maintenance ayant été ou ayant pu être en contact avec des matières radioactives issues des combustibles irradiés. Dans cette catégorie se retrouvent donc le gros matériel provenant des opérations de maintenance, mais aussi les équipements consommables utilisés en fonctionnement normal et les pièces d'usure, comme les lames de cisaille, ou le petit matériel contaminé au cours des interventions par le personnel. La majeure partie de ces déchets est généralement de faible ou très faible activité, mais on peut y retrouver aussi des équipements consommables de haute et très haute activité (comme, par exemple, les pots de vitrification).

Traitement et conditionnement des déchets de procédés et des déchets technologiques

Chaque catégorie de déchets produite dans une usine de traitement est traitée et conditionnée selon un procédé qui lui est propre. Lorsqu'ils respectent les spécifications techniques de stockage en surface, les colis sont envoyés vers un centre de stockage comme le site ANDRA dans l'Aube. Dans l'hypothèse inverse, ils sont entreposés en attente d'une solution définitive d'élimination. Le conditionnement des déchets radioactifs, issus du traitement des combustibles usés, est réalisé en ligne selon des standards industriels approuvés par l'autorité de sûreté. Il permet de conférer aux déchets une stabilité physique et chimique qui prévient leur dispersion dans l'environnement. En bout de chaîne, il aboutit à la production de colis permettant de rendre les déchets aisément manipulables (fig. 70).

Le flux principal (en volume) de déchets solides est constitué par les colis permettant de conditionner des éléments de structure.

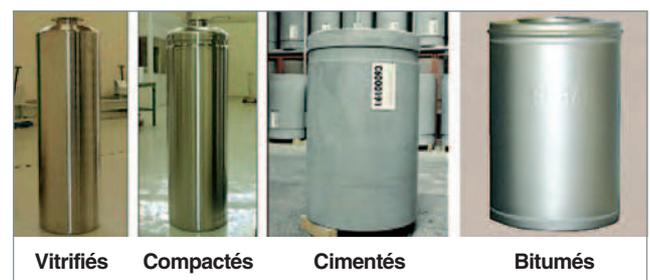


Fig. 70. Les principaux types de colis de déchets.

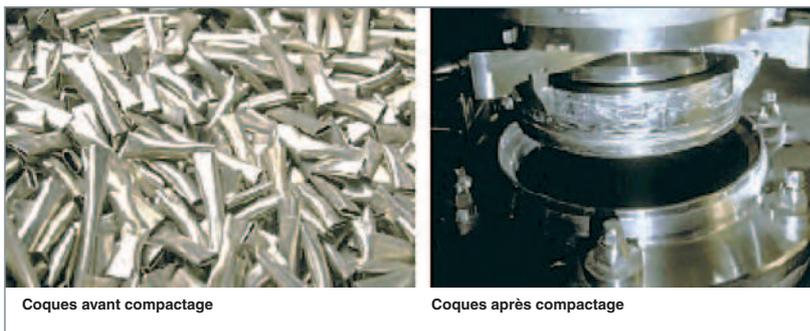


Fig. 71. Les coques avant et après compactage.

Les morceaux de gaines métalliques du combustible (coques en alliage de zirconium et embouts d'assemblage en Inconel®) récupérés après cisailage de l'assemblage de combustible usé et dissolution dans l'acide nitrique sont compactés et conditionnés dans des conteneurs en acier inoxydable [CSD-C : Colis Standard de Déchets Compactés]. Ces déchets de procédé sont compactés, dans le rapport de 180 litres par tonne de combustible traité. La mise en œuvre de ce compactage est récente ; elle a permis de diminuer d'un facteur 4 le volume initial de ce type de déchets (fig. 71).

Les déchets technologiques de haute activité non susceptibles d'un stockage en surface peuvent aussi être compactés et placés dans les mêmes conteneurs en acier inoxydable. Le colis standard de déchets compactés (CSD-C) peut donc contenir des éléments de structure d'assemblages, ainsi que des déchets technologiques. Le taux de compactage moyen des déchets est de 65 % ; les galettes ainsi constituées sont empilées dans un conteneur en acier inoxydable, chaque conteneur contenant sept galettes. Les couvercles de ces conteneurs sont équipés d'évents en fritté métallique pour permettre l'évacuation des gaz de radiolyse. Le colis ainsi constitué ne comporte aucun matériau de blocage. Dans un souci de standardisation, ces conteneurs sont de même géométrie externe que le conteneur standard utilisé pour le traitement des effluents à vitrifier (CSD-V). L'atelier de compactage des coques de La Hague récemment mis en actif est dimensionné pour produire jusqu'à 2 400 CSD-C par an.

Les déchets technologiques de moyenne activité à vie longue, non compactables, sont cimentés et constituent des colis représentant seulement 0,1 % de l'activité initiale.

Les déchets incinérables de très faible activité sont conditionnés en fûts, dans un atelier spécialisé ; ils peuvent alors être évacués vers un incinérateur de déchets TFA (comme, par exemple, celui de CENTRACO à Bagnols-sur-Cèze).

Les déchets technologiques, faiblement radioactifs à vie courte, sont compactés et conditionnés en fûts métalliques ou enrobés dans du béton.

Les résines ayant servi à l'épuration de l'eau des piscines sont

confinées dans des fûts eux-mêmes placés en conteneurs béton CBF-C (Conteneur Béton – Fibre métallique).

Déchets solides produits par le traitement d'effluents aqueux

Les colis de verres constituent le deuxième flux principal (en volume) de déchets solides. Les solutions de produits de fission (hautement radioactives : 2 % de la masse des produits irradiés mais 95 % de leur radioactivité)

sont concentrées par évaporation avant d'être entreposées dans des cuves en aciers inoxydables munies d'équipement de refroidissement et de brassage permanent, ainsi que de systèmes de balayage en continu de l'hydrogène de radiolyse. Après une période de désactivation, ces solutions sont calcinées, puis mélangées à de la fritte de verre et fondues. La coulée de verre s'effectue dans des conteneurs en acier inoxydable (CSD-V : Colis Standard de Déchets Vitrifiés). Actuellement, la vitrification des produits de fission contenus dans une tonne de combustible usé produit 130 litres de déchets sous forme de verre radioactif coulé dans un conteneur répondant aux prescriptions des organismes de contrôle. Le verre est aujourd'hui le matériau (matrice) le plus durable utilisé industriellement pour accueillir et immobiliser un large inventaire de radionucléides très radioactifs.

Les autres procédés mis en œuvre favorisent un recyclage maximal des effluents aqueux, afin de minimiser les quantités produites et l'activité des ateliers dans lesquels ils ont été utilisés. En particulier, des évaporations successives permettent la décontamination et le rejet en mer, après contrôle, des effluents ainsi décontaminés. À l'origine de l'exploitation du procédé PUREX, une quantité d'effluents aqueux résiduels de faible activité et de moyenne activité pouvait être traitée dans une STEL (Station de Traitement des Effluents Liquides). Un traitement chimique (insolubilisation par coprécipitation) permettait d'éliminer les radioéléments qu'ils contenaient, les liquides faiblement actifs (ou très faiblement radioactifs) étant rejetés en mer en conformité avec les arrêtés de rejets de liquides et les boues précipitées, déshydratées, initialement enrobées dans du bitume et conditionnées dans des fûts avant entreposage. Une augmentation des capacités d'évaporation et un meilleur tri à la source des flux, ainsi qu'une amélioration significative des facteurs de décontamination à tous les niveaux des usines ont permis d'arrêter la production des enrobés bitumes, les solutions concentrées ultimes rejoignant un flux d'effluents vitrifiés.

Déchets solides produits par le traitement d'effluents organiques

Les purifications chimiques du procédé PUREX reposant sur l'extraction liquide-liquide, le solvant (TBP dilué dans un hydro-

carbure paraffinique) est principalement géré par des étapes de lavage et de distillation permettant son recyclage. Seule une très faible fraction nécessite d'être traitée selon un procédé de minéralisation par pyrolyse et de conditionnement dans un atelier spécifique. Dans cet atelier, le TBP usé, mélangé à 40 % d'huiles usagées ou de diluant, est mélangé à de l'eau calcaire contenant du magnésium et est utilisé pour alimenter un réacteur à pyrolyse dans lequel la chaleur permet l'évaporation de l'eau et du diluant, et aboutit à une réaction chimique du TBP avec l'hydroxyde de magnésium. Ce processus sépare ces produits en un jet gazeux, d'une part (butène, butanol, vapeur de dodécane, azote, et vapeur), et des cendres, d'autre part (un mélange d'oxyde de magnésium et de phosphates). Les gaz sont filtrés afin d'en séparer les fines poussières de phosphates de magnésium et de magnésie. Les vapeurs sont incinérées et les effluents gazeux émis par l'incinération épurés, filtrés et rejetés via une cheminée. Cette installation produit des colis cimentés stockables en surface.

Réduction des volumes et activité (PURETEX)

L'optimisation de la gestion des déchets d'une usine de retraitement a été essentiellement menée dans le cadre du programme PURETEX, réalisé pour la loi du 30 décembre 1991. Son objectif était de réduire globalement le volume et l'activité de l'ensemble des déchets de moyenne activité d'une usine de retraitement comme celle de La Hague.

Les études de recherche et développement répondant aux objectifs du programme PURETEX ont contribué à de significatifs progrès industriels :

- l'optimisation des traitement des effluents de faible et moyenne activité par évaporation et vitrification des concentrats d'évaporateur a permis d'éviter la production de colis de bitume dans lesquels étaient conditionnées initialement les boues issues du procédé de précipitation ; cela s'est traduit par une réduction du volume des déchets et par une baisse des rejets en mer ;
- un atelier de compactage des coques a été mis en service en 2002, remplaçant la cimentation des déchets de structure et permettant une réduction d'un facteur quatre du volume des colis les conditionnant ;
- une unité de conditionnement des déchets *alpha* (l'atelier UCD) a été mise en service en 1997. Elle permet de décontaminer certains des déchets technologiques *alpha* issus du traitement du combustible usé et de la fabrication de combustible MOX, après décontamination 70 % de ces déchets peuvent alors rejoindre un stockage de surface.

Un effort a aussi porté sur le conditionnement des déchets ultimes issus des usines de La Hague. Ce conditionnement a

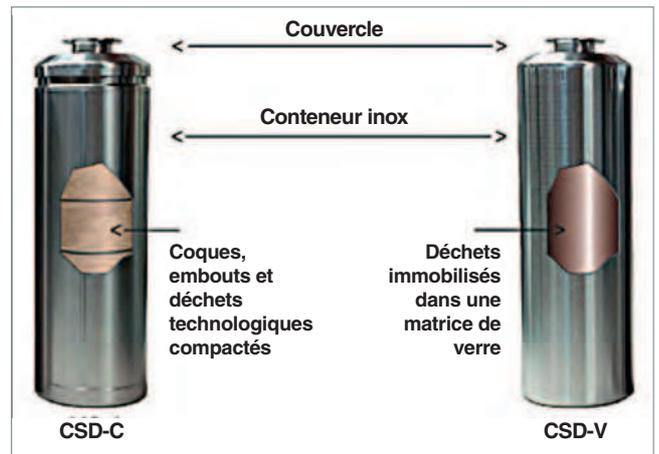


Fig. 72. Colis standard de déchets.

pu être fortement rationalisé durant la dernière décennie grâce à l'utilisation d'un conteneur standard. Le conteneur standard de déchets (fig. 72) est destiné au stockage profond ; il contient la majorité des éléments à vie longue produits, c'est-à-dire aussi bien les produits de fission et actinides mineurs vitrifiés (dans le CSD-V) que les coques et embouts et déchets technologiques compactés (dans le CSD-C).

La figure 73 synthétise la réduction de volume des déchets solides de haute activité et à vie longue obtenue grâce à la mise en œuvre des résultats atteints dans le programme PURETEX.

Jean-Charles BROUDIC,
Département radiochimie et procédés

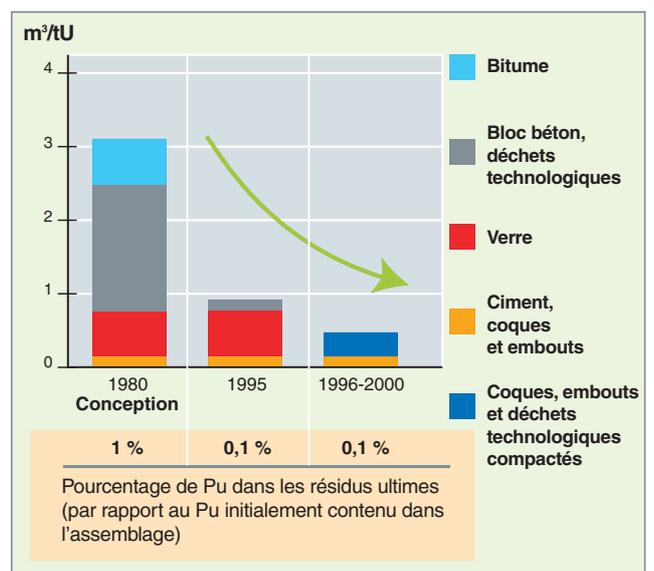
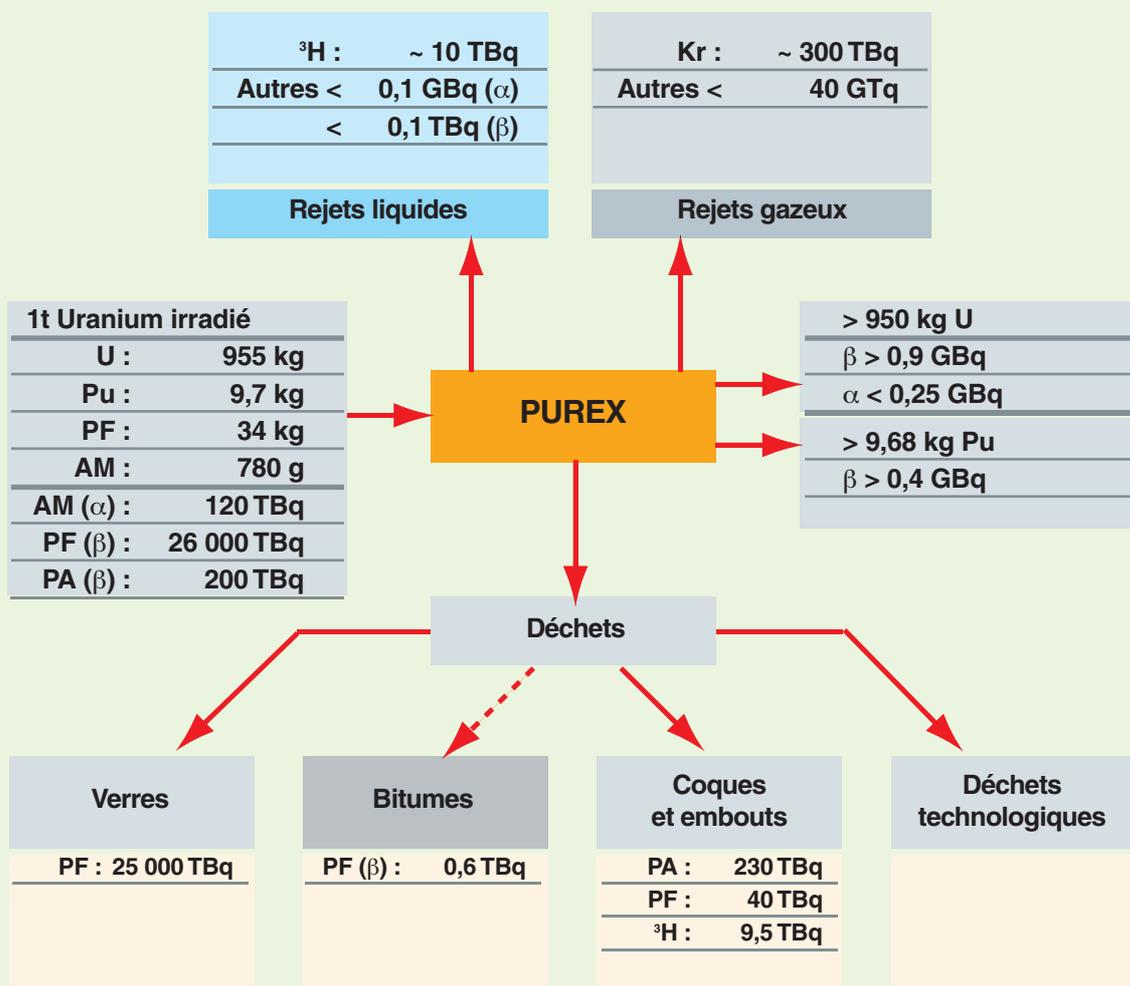


Fig. 73. Évolution des volumes de déchets conditionnés par l'usine UP3 de La Hague.

Le procédé PUREX

Bilan global des flux associés au traitement d'une tonne de combustible dans une usine du type de celle de La Hague



Vers une gestion groupée de l'uranium et du plutonium : le procédé COEX™

Coextraire l'uranium et le plutonium : le procédé COEX™

Le procédé COEX™ est une évolution du procédé PUREX, aménagé pour produire un mélange U+Pu (U/Pu > 20 %) et non plus du plutonium pur. L'intérêt est d'éviter la production de plutonium séparé pour réduire les risques de prolifération ; il est aussi de permettre l'obtention d'un oxyde mixte parfaitement homogène pour la fabrication de combustible MOX à performances améliorées.

Le schéma de fonctionnement proposé comporte une première partie assez similaire à celle du premier cycle de purification mis en œuvre dans l'usine UP2-800. La zone d'extraction est inchangée : il s'agit du schéma d'extraction avec les

dispositions permettant d'éliminer le technétium. La zone de dés extraction plutonium a été modifiée au niveau de la fonction de lavage uranium. Cette fonction a été légèrement altérée pour laisser de l'uranium dans le flux de production plutonium. Cette fonction permet d'extraire le neptunium du flux plutonium, et de diriger le neptunium ainsi extrait vers le flux de production uranium du cycle (fig. 74).

Pour rendre le plutonium à nouveau extractible par la phase solvant, on procède à un ajustage de la solution issue du 1er cycle par un accroissement de la concentration d'acide nitrique parallèlement à une réoxydation du plutonium au degré d'oxydation (IV), l'uranium étant ajusté au degré d'oxydation (VI). Ce flux est alors traité par un cycle U-Pu, ne comportant que les fonctions extraction et dés extraction plutonium.

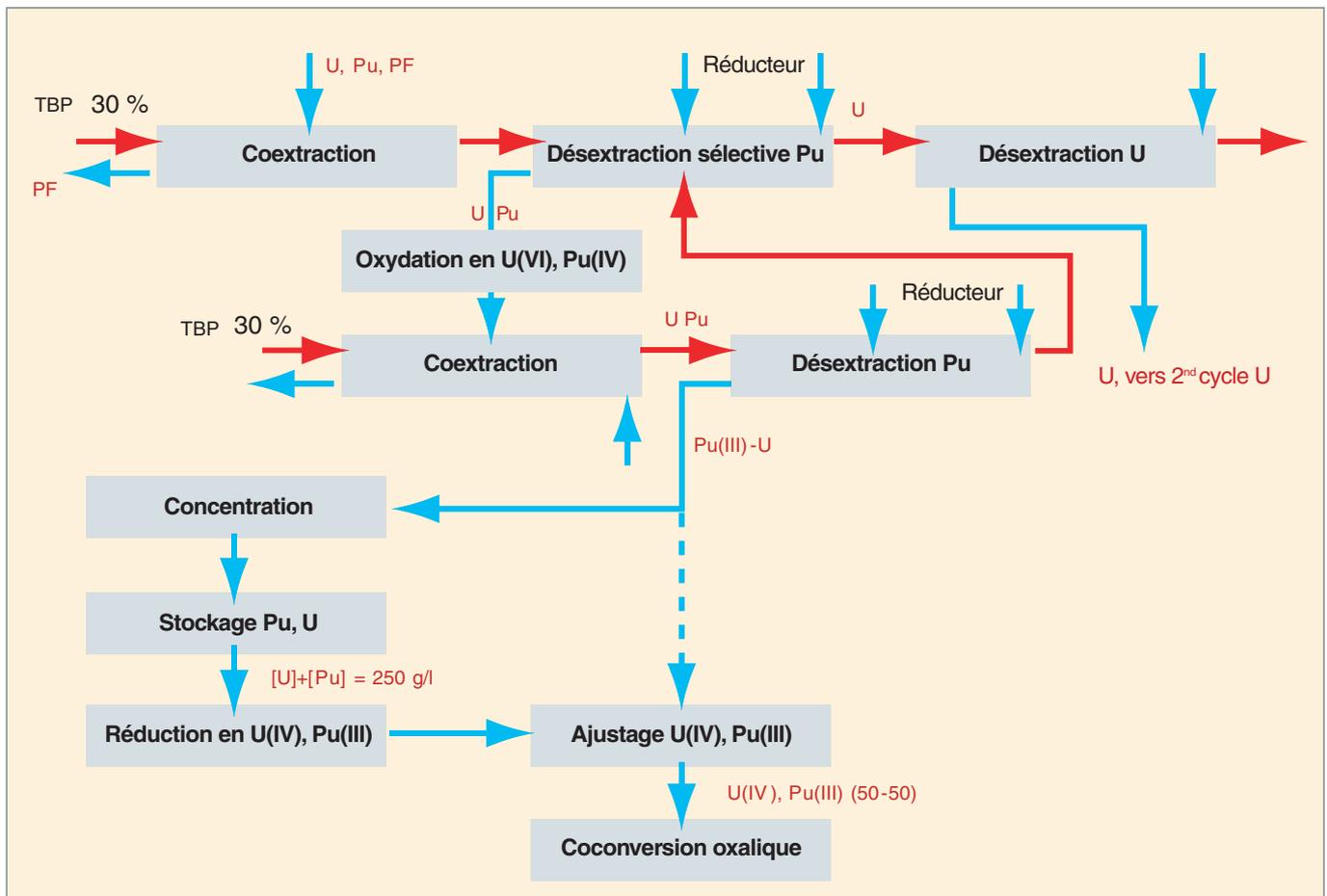


Fig. 74. Schéma de principe du procédé COEX™.

La dés-extraction réductrice du plutonium est effectuée par du nitrate d'hydroxylammonium.

Un appoint d'uranium est prévu en tête de cette opération pour ajuster le rapport Pu/U du flux de production. Enfin, le solvant déchargé est recyclé au niveau de l'opération de dés-extraction plutonium du cycle en amont. Cette disposition permet de tolérer une fuite plutonium dans le solvant déchargé et donc de limiter le nombre d'étages de l'opération de dés-extraction plutonium (d'où l'appellation « mini-cycle » pour ce cycle de purification complémentaire).

Second cycle uranium

Un second cycle uranium identique à ceux mis en œuvre sur le site de La Hague est également prévu pour, d'une part, parfaire la décontamination du flux uranium vis-à-vis des émetteurs β et γ , et, d'autre part, éliminer le neptunium.

Les schémas de séparation mis en œuvre dans le procédé COEX™ bénéficient du savoir-faire capitalisé lors de la conception réalisation mais aussi des résultats d'exploitation du procédé PUREX. La conception des cycles d'extraction s'appuie largement sur un outil de simulation validé par les études expérimentales menées pour les ateliers des usines de La Hague mais aussi par la confrontation avec les résultats d'exploitation industriels. Des variantes de schémas sont d'ailleurs déjà proposées pour des évolutions dans un futur proche permettant le recyclage du neptunium.

Coconversion de l'uranium et du plutonium dans le cadre de COEX™

La conversion conjointe de l'uranium et du plutonium permet d'éviter l'étape délicate du mélange-cobroyage de poudres d'oxydes séparées, actuellement mises en œuvre pour la fabrication du combustible MOX.

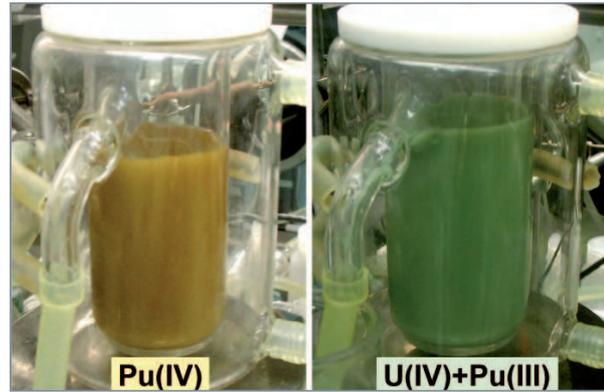


Fig. 76. À gauche : précipitation oxalique du Pu(IV) (échelle 1/60e du réacteur à effet vortex – REV – utilisé dans les ateliers du procédé PUREX actuel à La Hague ; À droite : coprécipitation oxalique de U(IV) et de Pu(III) selon le procédé COEX™. (ATALANTE).

Depuis quelques années, diverses voies de coconversion sont ainsi revisitées ou conçues sur un principe chimique original pour innover dans la gestion de l'uranium et du plutonium. Le CEA/DEN, en partenariat avec AREVA NC, propose d'étendre la conversion oxalique en oxyde du Pu(IV), qui bénéficie d'un retour d'expérience industriel de plus de cinquante années, à la coconversion oxalique de l'uranium et du plutonium (fig. 75).

Associé au procédé COEX™, aucun nouveau réactif n'est introduit facilitant les études de sûreté à venir. Un génie chimique similaire peut être envisagé, ou optimisé sans réelle rupture technologique (fig. 76).

Au stade de la coconversion, l'innovation réside essentiellement dans l'adaptation des conditions chimiques à une coprécipitation quantitative des deux actinides à des degrés d'oxydation semblables ou non, dans la maîtrise de l'obtention de structures oxalate mixtes et dans la mise au point de condi-

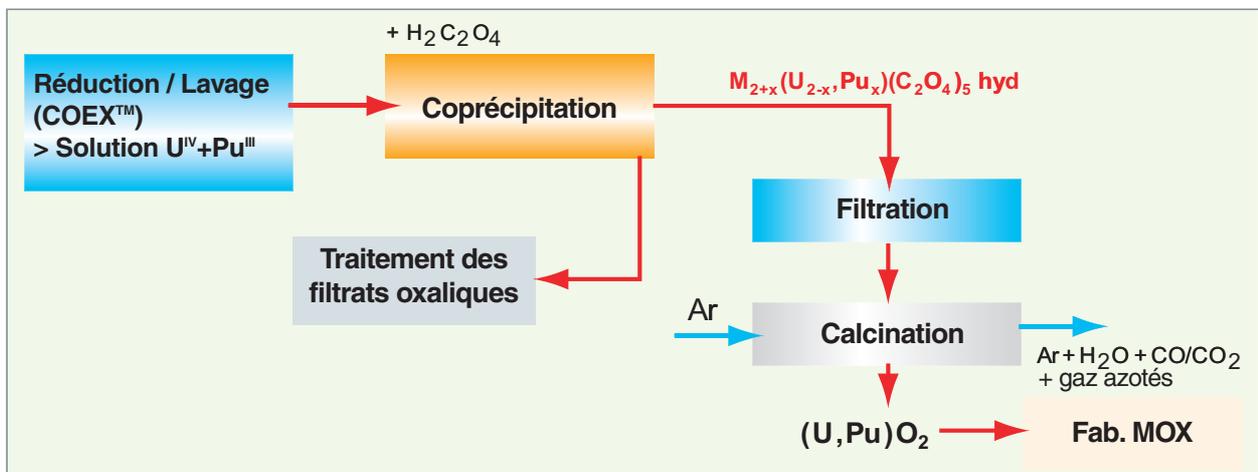


Fig. 75. Diagramme de procédé de la co-conversion oxalique de l'uranium et du plutonium en oxyde.

tions de calcination du coprécipité en oxyde de rapport oxygène/métal proche de 2,0 (soit en un oxyde mixte de type $(U,Pu)O_2$) tout en assurant l'élimination efficace des résidus carbonés. La qualité céramique ciblée des poudres d'oxyde mixte, si elle est équivalente à celle actuelle du PuO_2 , permettrait de simplifier, voire d'éliminer, les étapes amont de mélange et cobroyage des poudres lors de l'élaboration du combustible selon un procédé de type MELOX. L'avancée majeure consiste, en effet, à remplacer ces étapes amont par une simple opération de dilution de l'oxyde mixte issu de la coconversion avec UO_2 . En allant plus loin, avec un génie chimique adapté à de fortes capacités de production au niveau des opérations de coconversion, la suppression de cette étape de dilution pourrait devenir accessible, matérialisée par un pastillage direct de la poudre issue de la coconversion à la teneur en Pu ciblée.

Variantes de la coconversion oxalique en oxyde de l'uranium et du plutonium et choix de la référence U(IV)-Pu(III)

Parmi les variantes possibles et étudiées au CEA, la voie actuelle de référence est la variante U(IV)-Pu(III) de par les atouts suivants [1] :

- De façon inattendue, l'U(IV) et le Pu(III) cocrystallisent au sein d'une même structure oxalate, assurant ainsi une répartition de ces deux actinides homogène à l'échelle moléculaire (fig. 77) ; Cette structure est une solution solide oxalate dans un large domaine de rapport molaire $Pu/(U+Pu)$: 0 à 50 % mol/mol ;
- la solubilité de cet oxalate mixte est très faible en solution acide nitrique et en excès d'acide oxalique : elle est équivalente à celle de l'oxalate de Pu(IV) précipité dans les ateliers actuels de l'usine de La Hague, assurant des rendements de coprécipitation supérieurs à 99% pour l'uranium et le plutonium et par voie de conséquence, une maîtrise de la composition en actinides du solide mixte ;

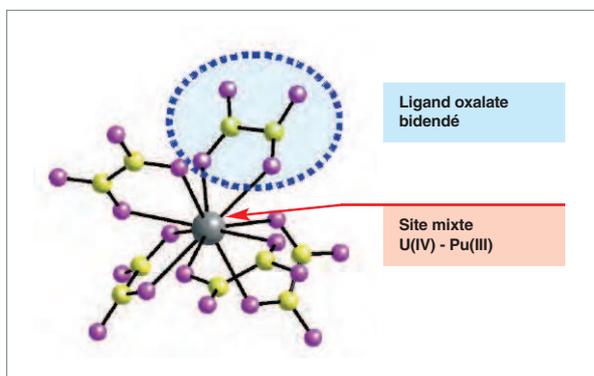


Fig. 77. Représentation de la structure mixte oxalate U(IV)-Pu(III) cocrystallisée [2].

- la calcination de cet oxalate mixte sous atmosphère inerte produit une solution solide oxyde $(U,Pu)O_2$; l'homogénéité de la répartition de l'uranium et du plutonium à l'échelle moléculaire est ainsi conservée de la solution à l'oxyde ;
- une technologie semblable à celle des ateliers actuels de la fin plutonium à La Hague peut être utilisée ou, pour les besoins de plus grandes capacités de production, adaptée à partir d'une référence industrielle connue.

Cette dernière variante de coconversion présente ainsi des atouts certains dans le contexte de cycles du combustible avancés et pour de nouveaux projets d'usine associés à un contexte international attaché à réduire les risques de prolifération et à rendre le cycle du combustible aussi économique que possible, avec des exigences de sûreté élevées.

Un objectif majeur de la coconversion oxalique est de produire des oxydes mixtes dont les caractéristiques physicochimiques soient directement calées sur la fabrication du combustible, en offrant en particulier la possibilité d'une utilisation directe de cette matière première sans traitement chimique ou mécanique spécifique supplémentaire. Le passage par une étape de précipitation, associé à une connaissance du génie de la réaction chimique, rend cet objectif accessible pour les caractéristiques physiques suivantes : granulométrie, morphologie des particules et surface spécifique. Par ailleurs, à partir de la maîtrise à un niveau industriel de la conversion oxalique du Pu(IV), une connaissance des mécanismes réactionnels de transformation de l'oxalate mixte U-Pu en oxyde doit permettre d'obtenir des oxydes de grande pureté, avec un rapport molaire $O/(U+Pu)$ ciblé.

Les critères de sûreté et de disponibilité des installations sont évidemment cruciaux : toute transformation d'un solide en température demeure une opération complexe, siège de multiples réactions chimiques à maîtriser en conditions normales et dégradées ; un tel fonctionnement en continu par coconversion oxalique est possible en produisant un coprécipité aussi filtrable et coulable que l'oxalate de Pu(IV) traité dans les usines actuelles, et en adaptant les conditions de calcination en oxyde.

D'un point de vue plus général, de PUREX à COEX™, l'évolution vers un procédé de coconversion oxalique U-Pu, associée à une adaptation d'un procédé de type MIMAS, présente les atouts potentiels suivants :

- Un procédé qui mélange uranium et plutonium sans jamais manipuler de plutonium séparé, ce qui réduit les risques de prolifération ;
- la solution solide oxyde $(U,Pu)O_2$ obtenue à la coconversion, produit fini du traitement du combustible usé par le procédé COEX™ et matière première pour la fabrication de MOX avancé, assure une meilleure homogénéité du plutonium dans

le combustible (en comparaison à l'opération amont actuel de cobroyage des poudres d'UO₂ et de PuO₂), ce qui laisse espérer un comportement amélioré en réacteur pour le combustible élaboré à partir de cette matière première et serait donc bénéfique à l'augmentation des taux de combustion ;

- la réduction de la contamination des installations et la limitation de l'exposition aux radiations au niveau de la fabrication du combustible élaboré à partir de la poudre COEX™ ;
- en découlerait également une gestion simplifiée du recyclage des rebuts de fabrication et probablement une solubilité améliorée du combustible MOX après irradiation (absence d'îlots de PuO₂).

► Références

- [1] S. GRANDJEAN, A. BÉRÈS, J. ROUSSELLE, C. MAILLARD, « Procédé de co-précipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides », brevet n° WO 2005/119699.
- [2] B. ARAB-CHAPELET, S. GRANDJEAN, G. NOWOGROCKI, F. ABRAHAM, « *Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions* », Journal of Alloys and Compounds, 444-445, 387-390 (2007).

Binh DINH, et Stéphane GRANDJEAN,
Département radiochimie et procédés