

LES RADIONUCLÉIDES À VIE LONGUE TRIÉS À VOLONTÉ

Les différences entre les principaux radionucléides constituant les déchets nucléaires, en termes de toxicité et de durée de vie, justifient que soient envisagées des voies de traitement particulières pour ceux qui, actinides ou produits de fission, représentent la plus grande part de nuisances potentielles à long terme. Pour les transmuter ou les conditionner sous forme de composés d'une stabilité extrême, il faut d'abord pouvoir les trier. Les chercheurs du CEA, en collaboration avec la communauté scientifique en France et en Europe mais aussi en Russie et au Japon, développent une gamme complète de procédés hydrométallurgiques qui rendent possible cette "séparation poussée". Et ce quelles que soient les stratégies de gestion choisies en aval.

Cellule blindée de l'installation Atalante du CEA/Valrhô-Marcoule, installation dans laquelle les efforts mobilisés dans le domaine de la séparation poussée des radionucléides à vie longue sont particulièrement importants.



Trier encore plus pour mieux gérer

À la très grande diversité des propriétés chimiques des éléments formés dans les **combustibles** nucléaires irradiés en réacteur (encadré B, **Les déchets du cycle électro-nucléaire**) et de leur état physique (oxydes, mais aussi métaux, gaz) se surajoute une extrême variété des propriétés **radioactives** des quelques centaines de nucléides présents (stables ou radioactifs, émetteurs **alpha**, **bêta**, **gamma**, de **période** très courte à très longue). Cette multiple diversité confère sa complexité à la gestion, à court terme et à long terme, des combustibles nucléaires usés.

Un premier élément de la stratégie de gestion réside dans l'identification de ce qui doit constituer le déchet (encadré A, **Qu'est-ce qu'un déchet nucléaire ?**). Le combustible nucléaire usé est donc composé, à près de 96 %, de matières présentant un potentiel énergétique valorisable (uranium résiduel U et plutonium Pu). La stratégie de **traitement** des combustibles usés, appliquée de nos jours en France, consiste à séparer l'U et le Pu des autres **radionucléides** (**actinides mineurs** et **produits de fission**). La présence dans la fraction résiduelle (déchet) de noyaux radioactifs de très longue période adresse toutefois des questions particulières dans l'approche de la sûreté à long terme de sa gestion : questions auxquelles les recherches menées permettent aujourd'hui d'apporter des éléments



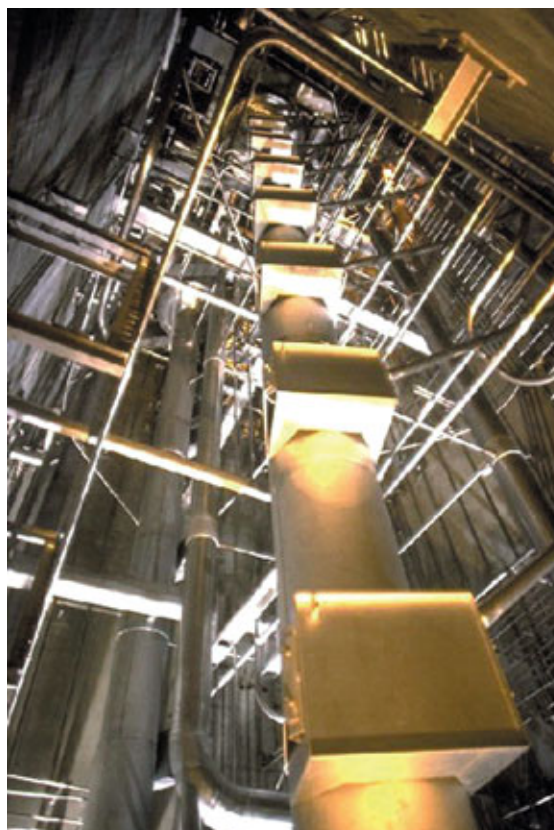
CEA

de réponse encore mieux étayés, mais questions qui sont aussi à l'origine d'un concept de gestion plus avancé. C'est pourquoi, il est apparu intéressant d'étudier et d'évaluer la possibilité d'un traitement différencié des **radioéléments** à vie longue. Cela passerait d'abord par un tri complémentaire des radionucléides à vie longue dans ce qui constitue à l'heure actuelle le déchet ultime (concept de séparation poussée) puis par l'étude de stratégies de gestion spécifiques des éléments ainsi isolés (élaboration de composés particuliers d'une extrême stabilité ou, dans une approche plus radicale, transformation en noyaux de durée de vie plus courte).

Identifier les éléments à séparer

Les radionucléides de période radioactive supérieure à trente années sont ceux qui pourront apporter une contribution encore significative à la radioactivité des déchets après quelques siècles. L'analyse de la composition du combustible usé montre que cela recouvre environ le dixième de la masse résiduelle globale (encadré B, **Les déchets du cycle électronucléaire**), une fois écartés l'U et le Pu qui relèvent déjà d'une stratégie de gestion particulière. Sont concernés l'ensemble des actinides mineurs (neptunium Np, américium Am, curium Cm), dont chaque **isotope** présente soit une période longue, soit au moins un produit de filiation de période longue. Certains produits de fission ou d'**activation** sont également dans le champ défini. Ils sont nombreux et très variés, tant par leur niveau d'abondance que, dans la perspective de leur séparation, par leurs propriétés chimiques respectives. Aussi apparaît-il difficile sinon inenvisageable, au vu d'une telle diversité, de concevoir un procédé de séparation "en bloc" de l'ensemble des nucléides potentiellement impliqués. Une approche "élément par élément" s'avère indispensable, induisant la nécessité d'une identification préalable des principaux éléments à considérer, au regard des objectifs poursuivis.

L'analyse de l'évolution au cours du temps de la contribution respective à l'**inventaire radiotoxique** du combustible usé des différents éléments présents (encadré C, **La radiotoxicité du combustible usé**) révèle que le Pu est le principal contributeur. Ce constat démontre qu'ambitionner une stratégie pour la gestion des radionucléides à vie longue, c'est avant tout définir une stratégie pour la gestion du Pu ! Et cela pointe l'intérêt à cet égard du **recyclage** en réacteur du Pu issu du traitement du combustible usé tel qu'aujourd'hui mis en œuvre. Les actinides mineurs représentent, après le Pu, la composante radiotoxique la plus importante de l'inventaire radiotoxique des combustibles usés. Ils apparaissent alors devoir être la prin-



Sidney Jezequel/Cogema

Le procédé Purex de traitement du combustible usé, mis en œuvre pour récupérer l'uranium et le plutonium, permet également d'extraire, après aménagement, l'iode, le technétium et le neptunium. Ici, colonnes pulsées de l'atelier hautes activités extraction T2 à l'Usine de traitement des déchets UP3 de Cogema à La Hague.

• • • • •

cipale "cible" d'une stratégie de gestion sélective des radionucléides à vie longue. L'étude de la séparation du Np, de l'Am et du Cm, les trois constituants essentiels de la famille des actinides mineurs, a par conséquent été l'une des priorités de la recherche menée pour explorer des voies de gestion à long terme des déchets nucléaires.

Toutefois, certains produits de fission ou d'activation à vie longue présentent des caractéristiques chimiques particulières qui leur confèrent une certaine mobilité potentielle dans la **géosphère** et la **biosphère** (toutes proportions gardées bien évidemment), dans certains scénarios de **stockage** en couches géologiques profondes par exemple. L'iode (I), le technétium (Tc) sont ainsi plus solubles et moins **sorbables** sur les roches environnantes que ne le sont les **actinides**, ce qui peut pour partie compenser dans les estimations d'impact leur bien moindre toxicité intrinsèque. Aussi les chercheurs se sont-ils intéressés aux possibilités de séparation de certains produits de fission comportant un isotope à vie longue et potentiellement plus "mobiles", tels que l'iode, et à moindre degré, le technétium et le césium (Cs).

Les procédés pour la séparation poussée

Les voies qu'il est possible d'explorer pour la séparation poussée sont *a priori* nombreuses (procédés physiques, procédés chimiques), et c'est d'ailleurs l'esprit des recherches engagées que d'étudier de façon

très large les diverses alternatives envisageables. Cependant, il convient de mener les recherches avec une double préoccupation. La première s'attache aux exigences en matière de performances, de sûreté, de fiabilité, de coût, de minimisation des déchets secondaires..., c'est-à-dire l'ensemble des critères qui doivent s'appliquer à un procédé de séparation moderne. La seconde concerne l'échéance (année 2006) précisée dans la loi promulguée le 30 décembre 1991 (voir *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires*, encadré 1), qui conduit à l'étude d'options s'appuyant sur la réalité industrielle connue aujourd'hui afin de fournir à cette date des éléments d'évaluation suffisamment étayés.

S'appuyer sur la maturité du procédé Purex

Le programme de recherche mené au CEA depuis près de dix ans aujourd'hui s'inscrit clairement dans ce cadre. La voie d'exploration principale pour la séparation des radionucléides à vie longue est celle de l'extraction sélective à partir de la solution aqueuse dans laquelle ont été solubilisés l'ensemble des composants du combustible usé (procédés **hydrométallurgiques**). Ce choix découle de plusieurs considérations. Tout d'abord, le procédé **Purex** de traitement du combustible usé, actuellement mis en œuvre pour la récupération de l'U et du Pu, et tirant parti des propriétés du phosphate de tributyle (TBP) qui présente une affinité sélective envers ces

La radiotoxicité du combustible usé

C

Les principaux éléments présents dans les **combustibles** usés sont des **radio-nucléides** à vie longue : uranium U, plutonium Pu, **actinides mineurs** (neptunium Np, américium Am, curium Cm) et **produits de fission**. Ces radionucléides de haute **activité**, émetteurs de rayonnements **alpha**, **bêta** et **gamma**, sont caractérisés par une décroissance radioactive pouvant s'étendre sur plusieurs milliers voire centaines de milliers d'années. La **radioactivité** (Bq), qui correspond au nombre d'atomes radioactifs se désintégrant pendant une seconde, mesure la dynamique de désintégration d'un nucléide instable. On appelle **inventaire radiotoxique** la somme pondérée des composantes toxiques de l'ensemble des éléments contenus dans le combustible usé. Le terme de **radiotoxicité potentielle** est aussi souvent employé pour cette notion. Cette mesure de la capacité de nuisance d'une certaine quantité de matière radioactive est évaluée en la rapportant à la dose qui serait reçue par un ensemble de personnes ayant totalement incorporé cette matière⁽¹⁾. Pour convertir l'activité du radionucléide inhalé ou ingéré en une dose à l'homme (en Sv), il faut la multiplier par un **facteur de dose** (ou DPUI, dose par unité d'incorporation) exprimé en sievert par becquerel (Sv/Bq). Les facteurs de dose tiennent compte du

métabolisme des radionucléides dans l'organisme une fois ingérés ou inhalés, de la nature et de l'énergie des rayonnements émis, de la radiosensibilité des tissus... Ils sont évalués grâce à des modèles décrivant le cheminement des radionucléides dans les différents compartiments de l'organisme. Une table des valeurs des facteurs de dose est régulièrement actualisée par la Commission internationale de protection radiologique (CIPR). De façon générale, les valeurs attribuées sont de plusieurs ordres de grandeur plus élevées pour les actinides que pour les produits de fission (tableau).

L'évolution de la radiotoxicité (ou inventaire radiotoxique) d'un combustible usé en fonction du temps (schéma) montre que :

- l'inventaire radiotoxique **global** du combustible usé décroît évidemment au cours du temps. Il est ramené au niveau de la radiotoxicité du minerai d'uranium initial après environ 250 000 ans ;
- le **plutonium** est le principal contributeur à l'inventaire radiotoxique à long

terme du combustible usé. Dès après 300 ans, il représente plus de 80 % de l'inventaire **radiotoxique résiduel** global et approche 90 % dès 500 ans ;

• après le plutonium, ce sont les **actinides mineurs** qui apportent la contribution la plus significative (environ un ordre de grandeur, soit un facteur 10, en deçà de celle du plutonium, mais près de **trois ordres de grandeur**, soit un facteur 1 000, **au-dessus de celle des produits de fission** après quelques siècles).

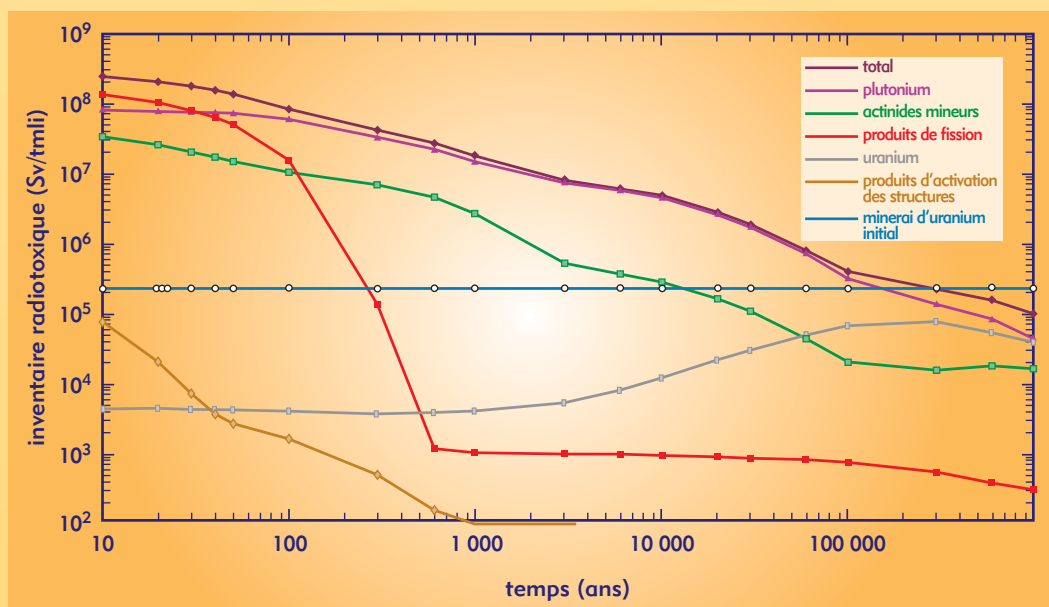
Dans le combustible usé, les **actinides** (Pu, Np, Am et Cm) sont donc les principaux contributeurs à l'inventaire radiotoxique. Certains produits de fission tels que l'iode (I) et dans une moindre mesure le technétium (Tc) et le césium (Cs) présentent une contribution bien plus faible à cet inventaire radiotoxique. Cependant, ils doivent être pris en compte car leur relative mobilité dans la **géosphère** peut les rendre, toutes proportions gardées, plus susceptibles de conduire à un risque hypothétique d'ingestion.

	isotope	DPUI (Sv/Bq)
actinides	plutonium 239	$2,5 \cdot 10^{-7}$
	américium 241	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	neptunium 237	$1,1 \cdot 10^{-7}$
produits de fission	zirconium 93	$1,1 \cdot 10^{-9}$
	technétium 99	$6,4 \cdot 10^{-10}$
	samarium 151	$9,8 \cdot 10^{-11}$

(1) Ce n'est donc pas une mesure de risque mais simplement une manière d'exprimer la quantité totale de matière toxique qu'il s'agit de gérer.

Tableau. Quelques valeurs de DPUI, extraites de la CIPR 72, correspondant à une ingestion pour un adulte. À radioactivité égale, les effets seront plus importants avec les actinides qu'avec les produits de fission.

Évolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique, exprimé en sievert par tonne de métal lourd initial (Sv/tmli), d'un combustible usé (oxyde d'uranium enrichi à 3,7 % en uranium 235 déchargé à un **taux de combustion** de 45 GW-j/t et refroidi cinq ans).



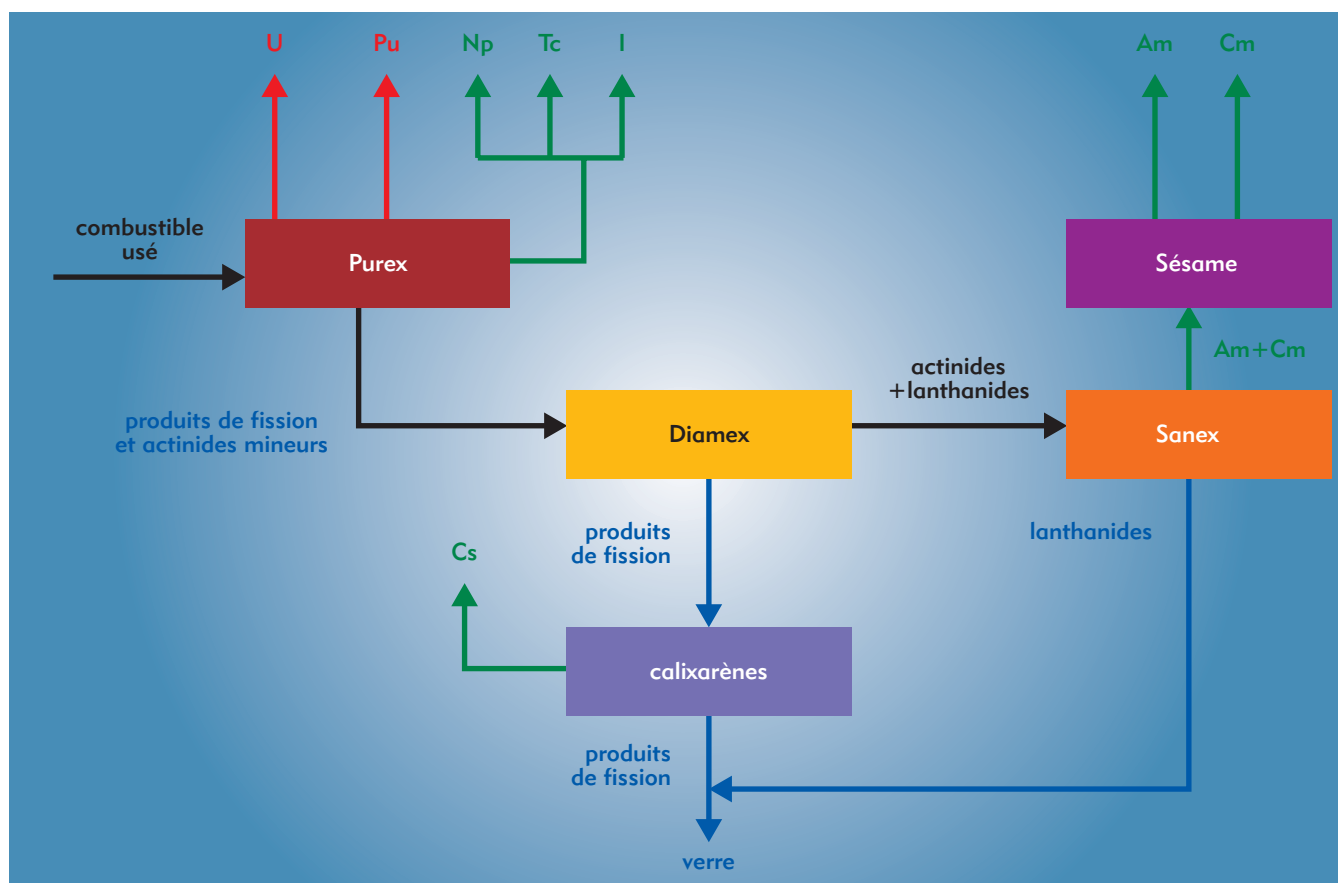


Figure 1. Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue.

éléments, est un procédé d'un tel type. Et la séparation des radionucléides à vie longue ne prend tout son sens, comme il a été vu, qu'en complément d'une stratégie homologique pour le Pu. Il apparaît donc pertinent de se placer en aval de cette étape essentielle pour des nouveaux objectifs de séparation complémentaires. Ensuite, la relative proximité de l'échéance privilégiée naturellement les procédés dont la maturité industrielle est éprouvée, ce qui est le cas des procédés hydrométallurgiques. Enfin, le retour d'expérience de la mise en œuvre du procédé Purex dans les unités de Cogema à La Hague (Manche) démontre la capacité de tels procédés à procurer des performances de séparation remarquables (quantitativité et sélectivité de la récupération des éléments d'intérêt), tout en conduisant à de faibles quantités de déchets technologiques associés. C'est là un atout considérable au regard des principaux critères d'évaluation présentés plus haut.

De nouvelles molécules extractantes

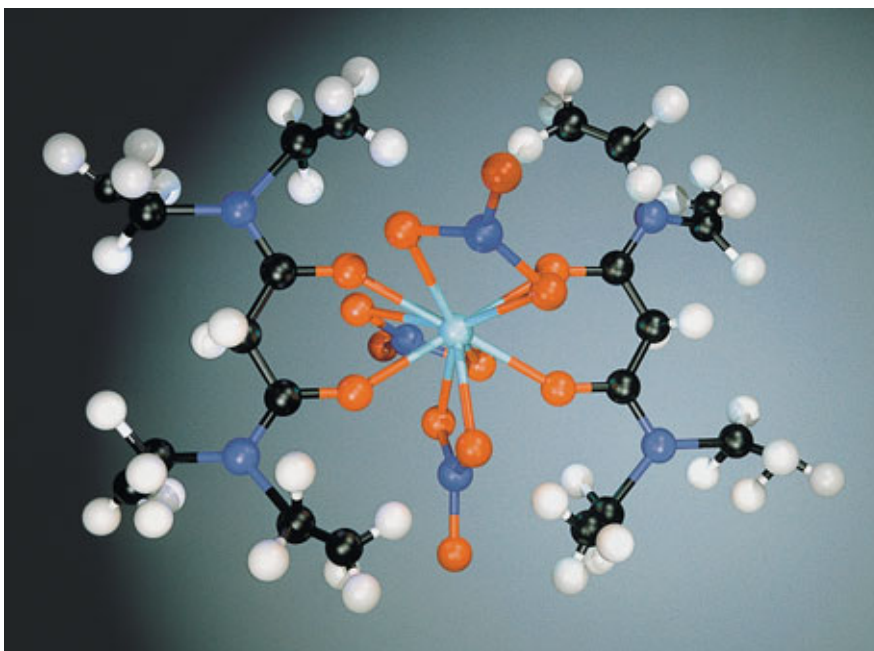
La stratégie du programme de recherche mené au CEA pour la séparation des radionucléides à vie longue consiste à articuler les recherches en complément de la stratégie industrielle actuelle de traitement du combustible usé et à tirer parti des potentialités du procédé Purex. Celles-ci sont avérées pour

certains éléments, tels que l'I, présent sous forme de gaz et effectivement récupérable par divers dispositifs de "piégeage", ou le Tc et le Np, dont les propriétés chimiques singulières font qu'ils peuvent être quantitativement extraits par le TBP. Les chercheurs estiment ainsi aujourd'hui que près de 99 % de l'I présent dans le combustible usé peut être récupéré. Quant aux éléments envers lesquels le procédé Purex n'offre aucune possibilité de séparation, les recherches visent à concevoir des étapes complémentaires en aval, impliquant de nouveaux extractants (cas de l'Am, du Cm, du Cs). C'est d'ailleurs là que se situent les véritables défis scientifiques de la recherche conduite, avec le développement d'architectures moléculaires originales aptes à procurer l'extraction efficace et sélective de ces éléments, tout en respectant les critères évoqués plus haut d'aptitude à une mise en œuvre industrielle (stabilité face aux agressions de nature chimique et radiolytique des milieux concernés en particulier). Ces aspects, et notamment la difficulté à extraire sélectivement l'Am et le Cm en présence de quantités importantes d'éléments de la famille des lanthanides, présents dans le combustible usé et aux propriétés chimiques très semblables, sont illustrés dans l'article *Une "clé en or" dans le trousseau des séparations chimiques*. Pour extraire le Cs, des molécules spécifiques, les calixarènes, ont été mises au point (voir *Des "molécules-couronnes" pour séparer le césium*).

Le schéma de principe dans lequel s'inscrivent ces études est présenté à la figure 1. Deux dates-clés jalonnent le développement : 2001 pour la sélection et la qualification des systèmes extractants et 2005 pour la démonstration de faisabilité des procédés découlant de ces concepts.

La récupération de l'Am et du Cm est, compte tenu des difficultés évoquées, envisagée aujourd'hui en trois étapes. La première consiste en l'extraction quantitative directe et conjointe des actinides et des lanthanides, ainsi séparés du reste des produits de fission. Les molécules de la famille des diamides apparaissent à l'heure actuelle comme le meilleur choix pour mener à bien cette opération (procédé Diamex). La deuxième étape a pour but la séparation entre actinides et lanthanides (concept Sanex), en cherchant à tirer parti de différences – ténues – de propriétés chimiques et en utilisant des extractants discriminants, tels que les molécules de la famille des bis-triazinyl-pyridine. Les conditions requises pour aboutir à la sélectivité visée sont plus "pointues" que lors

Les molécules de la famille des diamides ont été développées pour réaliser l'extraction conjointe des actinides et des lanthanides des solutions issues du traitement des combustibles usés selon le procédé Diamex. Ici, structure du complexe $Am(NO_3)_3 \cdot 2\text{diamide}$ où le diamide est le tétraéthylmalonamide.



CEA/Autre, planètes/Godefroy Jerphanion

de l'étape précédente. Toutefois, le fait d'opérer en milieu épuré, vis-à-vis des autres produits de fission, rend possible le choix de conditions chimiques particulières sans risquer par exemple d'observer des phénomènes de précipitation de tel ou tel élément au comportement singulier. La troisième étape concerne la séparation entre l'Am et le Cm. Elle peut être nécessaire si une gestion différenciée de ces deux éléments est envisagée, ce qui reste une option ouverte pour le moment. Plusieurs concepts sont étudiés, la voie de référence étant aujourd'hui le procédé **Sésame** basé sur une **oxydation** et une **complexation** sélective de l'Am.

Des résultats encourageants déjà acquis

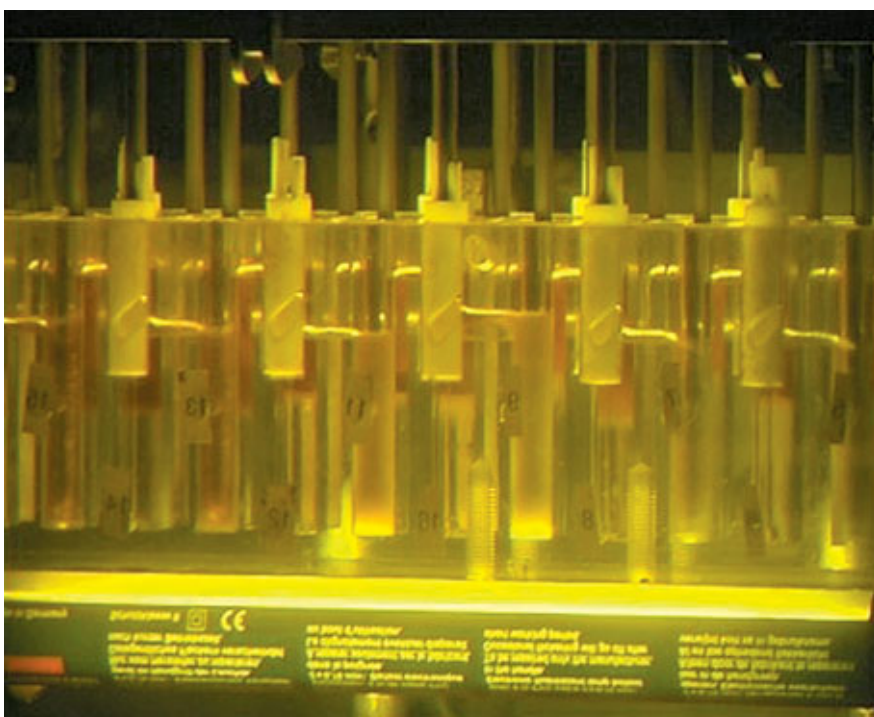
De nombreux travaux ont été conduits, tant au plan des études fondamentales, exploratoires que des expérimentations appliquées. Au terme de l'année 2001, les chercheurs du CEA ont expérimenté en laboratoire l'ensemble de ces concepts sur des solutions provenant de la dissolution de combustibles usés réels, donc en conditions représentatives. Les résultats d'ores et déjà acquis sont considérés comme importants et très encourageants dans la perspective d'une proposition de procédés de séparation qualifiés à l'horizon 2005. Les

rendements de récupération mesurés sont supérieurs à 99,9 % pour le procédé Diamex. Le concept Sanex, dans ses diverses variantes, a passé récemment avec succès l'épreuve de la faisabilité scientifique. Il a été capable d'extraire plus de 99,9 % des actinides mineurs présents dans un échantillon de déchets.

Outre cette voie d'exploration principale, tout à fait en phase avec l'échéance de 2006 fixée par la loi, et qui fait appel à des technologies de mise en œuvre aujourd'hui matures, sont aussi menées des recherches à caractère plus prospectif selon d'autres voies. C'est ainsi que les procédés pyrochimiques (encadré) semblent présenter des potentialités très intéressantes, au regard des critères énumérés. Ils sont en ce moment

l'objet d'une attention particulière, mais avec des perspectives d'application plus éloignées. Bien plus innovants dans leurs principes et leurs conditions de mise en œuvre, ce qui n'en fait probablement pas une option potentiellement "décidable" dès 2006, ils apparaissent de plus comme particulièrement bien adaptés à des concepts de cycles plus "intégrés" (recyclage au plus près du réacteur). C'est essentiellement dans le cadre d'exploration d'options pour les systèmes nucléaires de génération future, dotés de dispositifs de gestion plus avancés pour les déchets qu'ils produisent, que les procédés pyrochimiques sont actuellement étudiés.

La séparation des radionucléides à vie longue constitue donc l'un des grands axes de



CEA

Vue des sections extraction-lavage du concept Sanex de séparation entre les actinides et les lanthanides, procédé dont la faisabilité scientifique a été démontrée.



La pyrochimie : une voie d'avenir

Les procédés pyrochimiques comprennent des opérations de métallurgie (extractions, élaborations d'alliages, d'oxydes, voire de nitrures) qui se déroulent à haute température dans des milieux non aqueux. Ils sont généralement appliqués lorsque l'**hydrométallurgie** n'apporte pas de solution, comme par exemple dans l'industrie de l'aluminium où ce métal n'a pas suffisamment d'affinité pour les électrons (est trop électropositif) pour pouvoir être déposé par **réduction** de son **cation** en solution aqueuse.

Les pyrochimistes utilisent les milieux sels fondus, pour l'essentiel des halogénures d'alcalins et d'alcalino-terreux (LiCl-KCl, NaCl-KCl, NaCl-CaCl₂...), et des alliages **réducteurs** ou **oxydants** à bas point de fusion. Leur très bonne résistance aux irradiations et l'absence de **modérateurs** de neutrons font de ces **solvants** des milieux réactionnels intéressants pour le traitement

d'objets nucléaires dans les domaines civil ou militaire : il serait ainsi réalisable de traiter des objets irradiés peu ou pas refroidis et d'augmenter la quantité de matière **fissile** pour un volume donné. À cette compacité de principe s'ajouterait la possibilité d'une récupération conjointe de l'ensemble des **transuraniens** (plutonium + **actinides mineurs**).

Un programme de recherche a été proposé par la Direction de l'énergie nucléaire (CEA/DEN) avec pour objectif d'apporter des éléments d'évaluation aussi précis que possible des potentialités de tels procédés : d'une part, pour des applications particulières aujourd'hui identifiées, comme le **traitement** de cibles de **transmutation** dans une logique de multi-**recyclage** (voir *Du réacteur critique au système hybride sous-critique*) ; d'autre part, dans une perspective plus large, notamment dans les concepts de "cycles intégrés" met-



Jérôme Lacquement/CEA

Dispositif à cathode liquide utilisé lors de la récupération électrolytique d'actinides à partir d'un bain de sels fondus.



Jérôme Lacquement/CEA

Bloc biphasique "sels-métal" provenant d'expérimentations de séparation entre actinides et lanthanides par extraction à haute température entre un sel fondu et un alliage réducteur liquide.

tant en jeu des systèmes nouveaux (réacteurs à haute température, fonctionnant avec des **combustibles** de caractère très réfractaire).

Actuellement, les techniques classiques de récupération (électrodéposition sur des **cathodes** solides et/ou liquides, précipitation fractionnée, extraction liquide-liquide entre des sels fondus et des alliages liquides) sont évaluées dans le cadre de la récupération des actinides mineurs (Np, Am, Cm). Ces études se déroulent à l'échelle du laboratoire dans l'installation **Atlante** du CEA/Valrhô-Marcoule en milieu de chlorures et de fluorures fondus (500-800 °C).

Michaël Lecomte
et **Jérôme Lacquement**

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule

recherche pour la gestion des déchets nucléaires. Elle peut ouvrir la voie à diverses stratégies, telles que le **confinement** au cœur de matrices spécifiques (voir *Des matrices sur mesure pour les radionucléides à vie longue*) ou la **transmutation** (voir le chapitre II). Les efforts mobilisés sont importants, notamment au CEA et en particulier dans les laboratoires de l'installation **Atlante** du CEA/Valrhô-Marcoule, mais également dans l'ensemble de la communauté

scientifique concernée : en France avec le Groupement de recherches **Practis** qui fédère près de 30 laboratoires sur ce thème, mais aussi à l'échelle européenne avec aujourd'hui le **5^e PCRD** qui apporte des contributions essentielles, ou encore en Russie et au Japon où plusieurs équipes de recherche conduisent des travaux dans le domaine en partenariat étroit avec le CEA. C'est donc un champ de recherche foisonnant et très ouvert, tant par la diversité des options explo-

rées que par celle des compétences mobilisées. Les résultats obtenus à ce jour augurent très favorablement de la possibilité de réunir à l'horizon 2006 les éléments scientifiques et techniques nécessaires à l'évaluation des conditions de la mise en œuvre industrielle d'une telle stratégie. ●

Bernard Boullis
Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule