

UNE "CLÉ EN OR" DANS LE TROUSSEAU DES SÉPARATIONS CHIMIQUES

Une des clés du tri des déchets nucléaires est d'extraire les actinides mineurs, éléments à vie longue les plus "gênants", du flux des déchets en les séparant des lanthanides, aux propriétés chimiques très proches de celles des actinides, afin éventuellement de les transformer en éléments à vie plus courte. Cette clé, appelée Sanex, existe désormais : elle a été développée dans le cadre d'un effort européen coordonné par le CEA. Il reste aujourd'hui à mettre au point, à l'horizon 2005, les procédés industriels simples et robustes l'intégrant dans un nouveau schéma de gestion des déchets nucléaires. Elle s'ajoute au procédé Diamex qui permet de séparer l'ensemble lanthanides/actinides mineurs des produits de fission. Un autre procédé capable de séparer l'américium, Sésame, complète le dispositif.

Tests en boîtes à gants, dans l'installation Atalante du CEA/Valrhô-Marcoule, de nouvelles molécules développées pour la séparation poussée des radionucléides à vie longue par extraction liquide-liquide.



Thierry Faulon/CEA

Actinides et lanthanides : des propriétés très voisines

La séparation des **actinides mineurs**, le neptunium (Np), l'américium (Am) et le curium (Cm), des déchets nucléaires de haute **activité** issus des opérations de **traitement** ou de **recyclage** des **combustibles** nucléaires usés selon le procédé **Purex** fait l'objet d'un important effort de recherches au CEA. S'il est possible d'envisager d'extraire Np conjointement avec l'uranium (U) et le plutonium (Pu) selon une version aménagée du procédé Purex, il apparaît nécessaire de définir de nouveaux procédés pour la séparation d'Am et de Cm.

Prenons l'exemple d'un combustible à base d'oxyde d'uranium **enrichi** à 3,5 % en uranium 235 ayant séjourné trois ans dans un réacteur nucléaire d'EDF et ayant été traité trois ans après son déchargement. L'effluent aqueux de haute activité résultant des cycles d'extraction d'U et de Pu présente une forte concentration d'acide nitrique (3 à 4 mol/L⁽¹⁾). Il contient, pour une tonne initiale d'U, environ

28 kilogrammes (kg) de **produits de fission**, dont 10 kg de **lanthanides** (Ln) et 0,35 kg de mélange d'actinides (An), Am + Cm. Le rapport massique Ln/(Am + Cm) dans les déchets est ainsi très élevé et voisin de 30. Ces deux séries d'éléments, Ln et An, sont présents dans cet effluent à l'état d'oxydation + III, c'est-à-dire sous une forme ionique créée après élimination de trois électrons du cortège électronique des atomes.

Il existe de grandes similitudes dans les propriétés des ions Ln(III) et An(III) des deux séries d'éléments homologues. Ils sont fortement hydratés en solution aqueuse et leurs rayons ioniques sont voisins. Ils se lient directement avec un nombre variable d'atomes donneurs d'électrons selon le système chimique considéré. Les nombres de liaisons qu'ils sont capables d'établir, ou **nombres de coordination**, observés varient de 6 à 12. De plus, selon la théorie qui permet de rationaliser la réactivité des ions métalliques avec les **ligands** en solution aqueuse, les ions Ln(III) et An(III) sont des acides durs⁽²⁾. Ils réagissent donc pré-

férentiellement avec les bases dures⁽²⁾, tels les ligands à atomes d'oxygène donneurs d'électrons. L'interaction entre les ions Ln(III) et An(III) et ces ligands oxygénés est alors essentiellement de nature électrostatique⁽³⁾. Comme ces ions métalliques possèdent tous la même charge + 3, cela conduit par conséquent à des réactivités très voisines des séries d'ions Ln(III) et An(III) avec ce type de ligands durs.

(1) Moles par litre. Une mole correspond à une quantité de matière de $6,02 \cdot 10^{23}$ (nombre d'Avogadro) atomes ou molécules.

(2) Sont qualifiés de durs les partenaires, le **cation** (l'acide) et le ligand (la base) d'une réaction de **complexation**, qui ne modifient pas la taille de leur cortège électronique lors de leur association. La liaison entre le cation et l'atome donneur du ligand est alors essentiellement de nature électrostatique.

(3) Mettant en jeu uniquement des forces d'attraction coulombiennes.

(4) Est qualifié de polydente un ligand qui se lie à un ion métallique *via* plusieurs atomes donneurs (le ligand "mord" l'ion avec plusieurs "dents").

La répartition des électrons dans les cortèges électroniques des ions Ln(III) et An(III) présente toutefois une extension spatiale plus importante pour ces derniers. Cette distinction laisse espérer obtenir une différence de réactivité en choisissant des ligands à atomes donateurs d'électrons moins durs que l'oxygène, et ainsi rendre possible la séparation de ces deux familles d'ions. Les liaisons ion métallique-ligand formées pourraient avoir un certain caractère de covalence, c'est-à-dire qu'il existe pour ce type de liaison chimique une interpénétration partielle des cortèges électroniques de l'ion métallique et de l'atome donneur du ligand, ce qui devrait permettre de favoriser les réactions avec les ions An(III).

Par ailleurs, les performances requises pour les séparations à mettre en œuvre sont très élevées : d'une part, peu de perte tolérée d'Am et de Cm avec les déchets et d'autre part, une grande pureté exigée pour Am et Cm séparés.

Séparer les actinides par extraction sélective

Prenant en considération la nature du déchet à traiter (effluent aqueux), les hautes performances de séparation requises puis la maturité industrielle du procédé **hydrométallurgique** Purex, il est apparu logique de développer des procédés hydrométallurgiques de séparation d'Am(III) et Cm(III) basés sur l'extraction liquide-liquide. La première étape des séparations, le procédé **Diamex**, a pour objectif de séparer le mélange des ions An(III) et Ln(III) d'avec le reste des déchets, soit les 2/3 des produits de fission, et de l'essentiel de l'acide nitrique. La seconde étape, le procédé **Sanex**, a pour but la séparation des deux groupes d'ions An(III) et Ln(III). Elle est réalisée par extraction sélective des An(III), constituant mineur du mélange et produits que l'opérateur cherche à récupérer. Le mélange d'ions An(III) + Ln(III) à séparer devra préférentiellement être présent dans une solution d'acide nitrique de concentration 0,1 à 1 mol/L, de manière à s'affranchir des risques de formation intempestive de précipités, dont la présence générerait les opérations d'extraction.

Quel type de molécules développer ?

Afin de favoriser l'affinité des molécules extractantes pour les ions An(III) par rapport aux Ln(III) et de ne pas générer de déchets solides secondaires suite à la mise en œuvre de nouveaux réactifs chimiques, les molécules qui ont été définies sont toutes des ligands possédant plusieurs atomes d'azote donateurs d'électrons (donneur-N polydentés⁽⁴⁾). En effet, plus le nombre d'atomes d'azote donateurs d'électrons en contact direct avec l'ion métallique sera grand, plus il faut

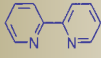
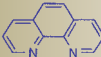
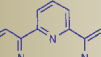
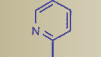
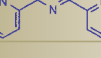
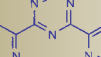
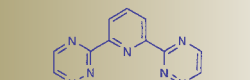
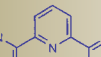
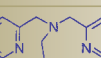
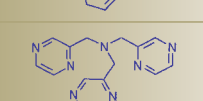
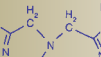
nom et (acronyme)	formule semi-développée	laboratoires d'étude
2,2'-bipyridine (Bipy)		DSM/SCM/Saclay
1,10-o-phénanthroline (o-phen)		DSM/SCM/Saclay
2,2':6',2''-terpyridine (tpy)		DEN/DRCP/SCPS/Marcoule et DSM/SCM/Saclay
2,4,6-tri-(pyridine-2-yl)-1,3,5-triazine (TPTZ)		DEN/DRCP/SCPS/Marcoule et DSM/SCM/Saclay
2-amino-4,6-di-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (ADPTZ)		DEN/DRCP/SCPS/Marcoule et DSM/SCM/Saclay
2,6-bis-(1,2,4-triazine-3-yl)-pyridine (BTP)		DEN/DRCP/SCPS/Marcoule et DSM/SCM/Saclay
2,6-bis-(5,6-di-n-propyl-1,2,4-triazine-3-yl)-pyridine (n-prop.BTP)		DEN/DRCP/SCPS/Marcoule et DSM/SCM/Saclay
tris-[(2-pyridyl)méthyl]amine (tpa)		DSM/LRI/Grenoble
tris-[(2-pyrazinyl)méthyl]amine (tpza)		DSM/LRI/Grenoble
nitriлотris-(benzimidazol-2-yl-méthyl) (ntb)		DSM/LRI/Grenoble
tris-[(2:2'-bipyridin-6-yl)méthyl]-amine (tbpa)		DSM/LRI/Grenoble

Tableau. Principales molécules azotées polydentées étudiées au CEA à la Direction de l'énergie nucléaire (DEN) et à la Direction des sciences de la matière (DSM) dans le cadre de la séparation des ions An(III) et Ln(III).

s'attendre à un accroissement de la différence de réactivité entre les deux familles d'ions An(III) et Ln(III). Les ligands étudiés au CEA sont soit des molécules azotées bi- ou tridentes quasi planes, soit des molécules tripodes présentant des "bras azotés" (tableau). Ces molécules azotées sont le plus souvent employées en mélange synergique avec un extractant acide. Néanmoins, dans le cas des bis-triazinyl-pyridines (BTP), ces extractants peuvent être utilisés seuls.

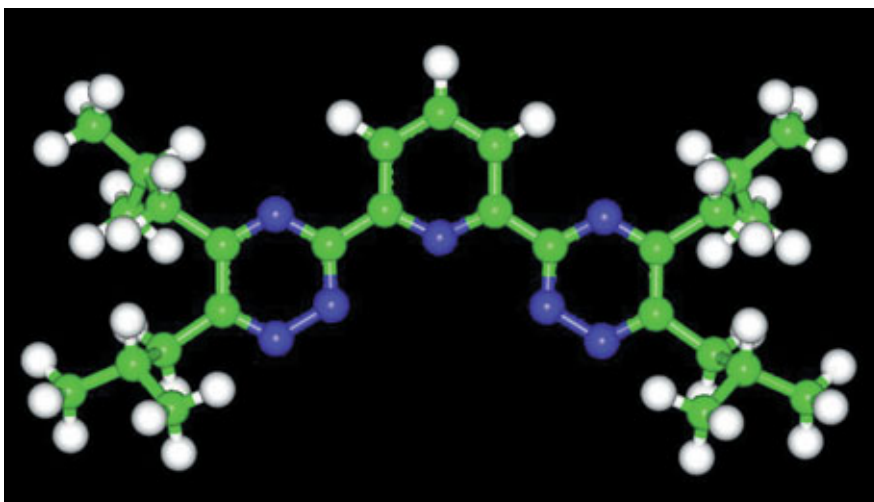
Les recherches menées englobent des études fondamentales des propriétés de ces molécules azotées et des études de dévelop-

pement de procédés de séparation qui sont testés sur des effluents de haute activité dans les cellules blindées de l'installation **Atalante** au CEA/Valrhô-Marcoule.

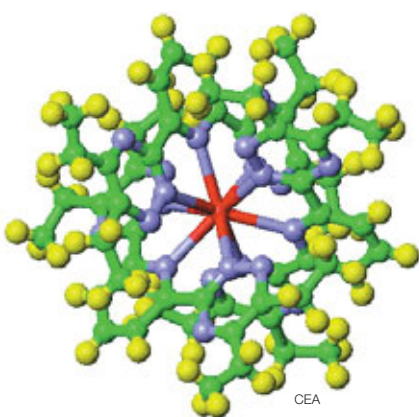
Une grande affinité des actinides pour les molécules azotées

Les études fondamentales des propriétés des molécules azotées vis-à-vis des ions Ln(III) et An(III) ont consisté à déterminer la formule, la stabilité et la structure des **complexes** formés, tant en solution aqueuse que dans des milieux **solvants** divers, à l'aide d'une large

Molécule d'iso-butyl-bis-triazinyl-pyridine (iBu-BTP) étudiée dans le cadre du développement du procédé Sanex. Les molécules de BTP, dont l'affinité pour les actinides est plus de cent fois supérieure à celle pour les lanthanides, sont des extractants très prometteurs.



CEA



CEA

Structure cristalline d'un complexe formé entre un ion lanthanide, le gadolinium Gd, et une molécule extractante, la 2,6-bis-(5,6-diéthyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine.



palette de méthodes expérimentales, dont des spectroscopies. Ces travaux ont conduit à déterminer l'origine de la meilleure affinité des ligands azotés polydents pour les ions An(III) par rapport aux ions Ln(III). Il a été montré, en effet, que les liaisons entre les atomes d'azote de ces ligands et les ions Ln(III) et An(III) présentent une part de covalence marquée, ce qui se reflète en particulier par le fait que la force motrice des réactions est l'enthalpie, se traduisant par un dégagement de chaleur lors de la réaction. Cette part de covalence des liaisons avec les atomes d'azote donneurs d'électrons des ligands semble plus élevée pour les ions An(III) que pour les ions Ln(III), d'où l'affinité supérieure de ces ligands pour les ions An(III). Des études théoriques de chimie quantique et de mécanique moléculaire ont permis de mieux comprendre certains points cruciaux de ces réactions entre ces ions métalliques et les ligands azotés (encadré). Notamment, le mécanisme de l'extraction synergique des ions Ln(III) par un mélange de ligand azoté et d'acide carboxylique a été identifié par

calcul sur ordinateur. Le complexe synergique calculé est apparu conforme au résultat expérimental.

Un test en actif du procédé Sanex concluant

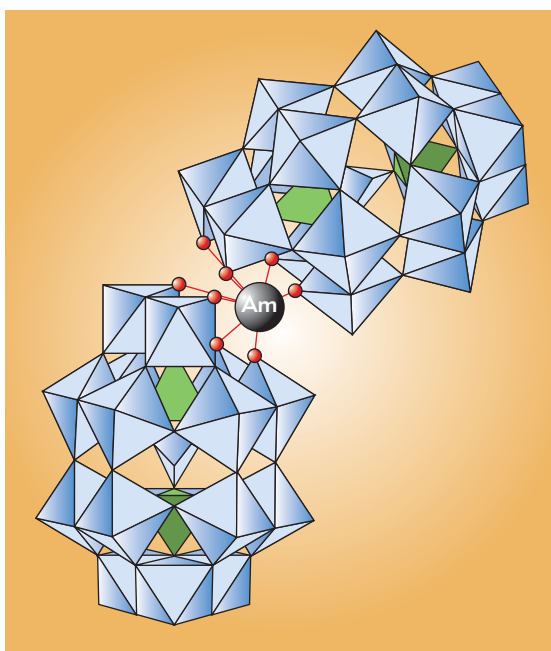
Les molécules de BTP se sont révélées parmi les extractants azotés les plus aptes pour le développement d'un procédé de séparation des An(III). Leur affinité pour ceux-ci est plus de cent fois supérieure que pour les ions Ln(III). En outre, la séparation des An(III) peut être réalisée à partir d'un mélange An(III) + Ln(III) en milieu d'acidité nitrique voisine de 1 mol/L. Enfin, ces molécules extraient les ions An(III) sous forme de nitrates, donc point n'est besoin ici de l'aide d'un extractant acide jouant le rôle d'agent synergique. Un procédé a été mis au point et testé avec succès dans l'installation Atalante sur un effluent de haute activité. Ce test a donné des résultats très prometteurs, faisant du développement de ce système un axe prioritaire du CEA.

Le mélange Am(III) + Cm(III) ainsi séparé des Ln(III) peut ensuite être traité selon le procédé **Sésame** en vue de séparer ces éléments. Ce procédé est basé sur l'extraction sélective de l'Am par le phosphate de tri-*n*-butyle. Cette opération nécessite l'**oxydation** sélective préalable d'Am sous forme de l'ion AmO_2^{2+} , rendue possible par électrolyse⁽⁵⁾ des solutions contenant le mélange Am(III) + Cm(III) en présence d'un ligand spécifique, un hétéropolyanion lacunaire (figure).

Vers des procédés industriels simples et robustes

Des progrès décisifs dans le développement au CEA de procédés de séparation d'Am(III) et de Cm(III) d'avec les ions Ln(III) ont été accomplis récemment, suite à la découverte de la famille des BTP faite à Karlsruhe (Allemagne) dans le cadre du contrat européen **Newpart** (1996-1999) coordonné par le CEA. Les études fondamentales

Figure. **Complexation** du cation métallique Am^{3+} par le ligand $P_2W_{17}O_{61}$, de charge 10-. Cet édifice est un hétéropolyanion lacunaire. Il est composé de phosphates (en vert) et de tungstates (en bleu) et comporte à l'une de ses extrémités une lacune dans laquelle peut venir s'insérer Am (il faut deux édifices pour un Am).



Les apports de la chimie théorique

Les études de base visant à la conception de molécules pour la séparation de **radioéléments** à vie longue reposent encore essentiellement sur des approches expérimentales, menées grâce à l'expérience du chimiste. Aujourd'hui, elles sont toutefois accompagnées et enrichies par des approches théoriques⁽¹⁾. Ces dernières ont pour objectif de rationaliser les recherches suivant deux axes : tout d'abord, aider à comprendre les mécanismes de **complexation** ou d'extraction des systèmes extractants déjà connus ; ensuite, à plus long terme, aider à développer de nouvelles molécules ou de nouveaux systèmes extractants.

Ces objectifs ont servi de guide à la construction d'une démarche dont une étape essentielle est l'établissement de relations entre la structure de la molécule (ou du système moléculaire) et les propriétés d'extraction. Par structure de la molécule, il faut entendre bien sûr l'arrangement des atomes dans l'espace mais aussi toutes les propriétés calculées qui en dépendent, comme les *propriétés électroniques* (par exemple, les

charges portées par les atomes) ou les *propriétés orbitales* (telles la nature et l'énergie des orbitales moléculaires, c'est-à-dire de la distribution spatiale des électrons de liaison dans les molécules).

Les méthodes employées pour calculer ces propriétés peuvent être classées en deux catégories :

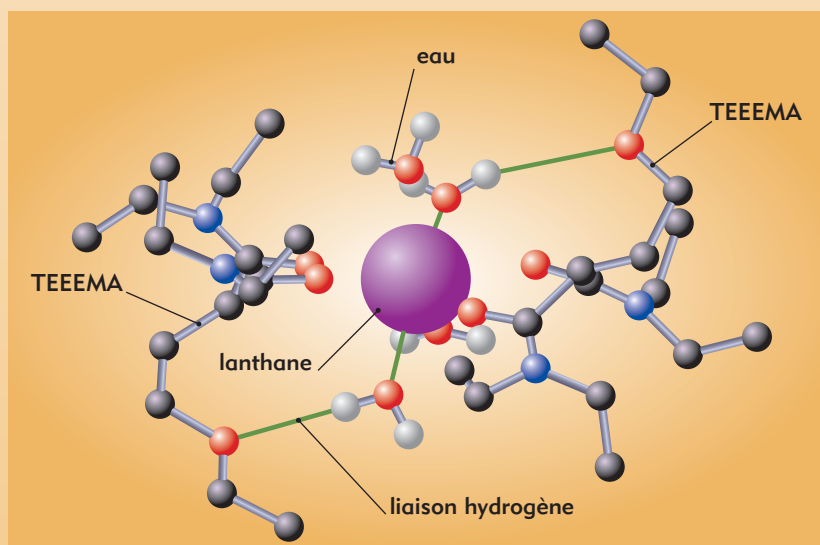
- les **méthodes de chimie quantique**, qui sont applicables à des systèmes de petite taille (typiquement quelques dizaines d'atomes), permettent d'étudier la structure électronique des édifices moléculaires considérés (molécules isolées) ainsi que les interactions entre les espèces à extraire et les molécules extractantes (**cations-ligands**). Elles donnent les

moyens d'évaluer la longueur des liaisons chimiques, les angles entre les liaisons et de calculer les conformations les plus probables. Les méthodes de chimie quantique fournissent également des informations sur la réactivité chimique en analysant plusieurs mécanismes réactionnels possibles. Cependant, elles sont aussi la base de la détermination de paramètres utilisés en dynamique moléculaire. Ces méthodes sont classées en plusieurs catégories selon la théorie utilisée (méthodes *ab initio* ou semi-empiriques et méthodes de fonctionnelle de la densité). Les deux premières méthodes se différencient par les approximations mises en jeu lors de la résolution de l'équation de Schrödinger⁽²⁾ ; ● les **méthodes de mécanique et de dynamique moléculaire**, qui s'appuient sur la mécanique classique, permettent d'étudier des systèmes complexes (plusieurs milliers d'atomes) comme un cation, un ou plusieurs ligands entourés de molécules de **solvant**. La mécanique moléculaire sert à calculer la structure et l'énergie des systèmes moléculaires tandis que la dynamique moléculaire simule le mouvement des atomes à partir d'équations de mouvement de mécanique classique et donne accès à des propriétés structurales mais aussi à des grandeurs thermodynamiques, comme par exemple des variations d'énergies associées à la complexation.

Chimie quantique et mécanique moléculaire sont ainsi deux approches tout à fait complémentaires. Les études de chimie quantique sont cependant difficiles à mener en particulier dans le cas des **actinides**, à cause de la nature même des éléments considérés (nombre d'électrons élevé) et de la spécificité des caractérisations expérimentales (milieu **radioactif**) nécessaires à l'établissement et à la validation des modèles. Par ailleurs, malgré le développement continu des technologies informatiques, un important travail fondamental reste à mettre en place.

(1) À ce sujet, voir *Clefs CEA* N° 42 (automne 1999) p. 14.

(2) Équation dont la résolution permet de déterminer l'énergie du système ainsi qu'une fonction, la fonction d'onde, à partir de laquelle toutes les propriétés de ce système peuvent être déduites. Elle a été proposée par Erwin Schrödinger en 1926.



CEA/DEN/DRCP/P. Guilbaud

Vue instantanée d'un complexe hydraté de l'ion lanthane de charge + 3 (en violet) avec deux molécules de TEEEMA, complexant de la famille des malonamides, au cours d'une trajectoire de dynamique moléculaire. L'eau joue un rôle essentiel lors de l'extraction conjointe des actinides mineurs et des lanthanides (procédé Diamex) par les liaisons hydrogène (en vert).

Michaël Lecomte

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule

expérimentales ou de modélisation ont, quant à elles, permis de préciser les concepts sur lesquels s'appuient ces résultats et les nouvelles études en cours à Marcoule. Elles sont menées en collaboration avec les équipes de

(5) Modification de l'état d'oxydation d'un ion en solution au moyen d'électrodes permettant de faire circuler du courant électrique. Ici l'ion Am(III) perd des électrons et se retrouve *in fine* oxydé en Am(VI) (l'ion AmO_2^{2+}).

la Direction des sciences de la matière du CEA à Grenoble et Saclay et avec la communauté des scientifiques du Groupement de recherches **Practis**. Les études à Marcoule s'inscrivent aussi pour l'essentiel au sein du contrat européen **Partnew** (2000-2003), coordonné par le CEA/Valrhô-Marcoule, qui regroupe onze laboratoires de six pays de l'Union européenne. Ces avancées permettent donc de prédire, sans grand risque, qu'à relativement brève échéance, des pro-

céds Sanex simples et robustes pourront être proposés dans le schéma de l'optimisation de la gestion des déchets nucléaires. ●

Charles Madic

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Saclay

et **Clément Hill**

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule