Les **progrès** de la **chimie séparative** des actinides

Le développement d'une énergie nucléaire durable induit une gestion rigoureuse des matières qu'elle utilise tant pour la préservation des ressources naturelles que pour minimiser l'impact des déchets produits sur l'environnement. La chimie séparative des actinides se situe au cœur des procédés permettant la récupération des matières valorisables du combustible usé et le conditionnement des déchets ultimes.

CEA

Vue de la cellule blindée du procédé CBP (Chaîne Blindée Procédé) de l'installation ATALANTE du CEA/Marcoule, où sont menés les expérimentations et les essais de démonstration de faisabilité technique des différents concepts de séparation des actinides développés.

Avec les lois du 30 décembre 1991 puis celle du 28 juin 2006, le législateur a lancé aux chimistes plusieurs défis majeurs concernant la chimie séparative des actinides (An). Au premier rang figure la mise au point de procédés « industrialisables » aptes à réduire la quantité et la nocivité des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, quels que soient les différents scénarios de recyclage envisagés. L'axe 1 de la loi de 1991, relative à la gestion de ces déchets, demandait ainsi aux chercheurs d'étudier « *[…] la séparation, en vue de leur transmutation, des éléments radioactifs à vie longue contenus dans les déchets radioactifs* ». Le Département radiochimie et procédés (DRCP) du CEA a joué un rôle majeur dans ces études, véritables clés du développement nucléaire dans le futur.

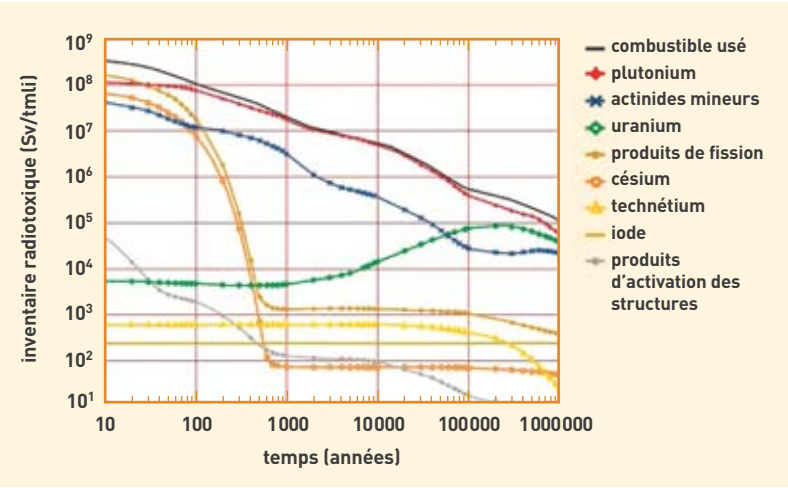

Figure 1.
Évolution de l'inventaire radiotoxique, exprimé en sievert par tonne de métal lourd (uranium) initial (Sv/tmli), d'un combustible usé UOX (à base d'OXyde d'Uranium) déchargé à 60 GW·j/t.

Quels éléments séparer et avec quel type de procédé ?

Cette mission appelait l'évaluation de la faisabilité et du bénéfice potentiel d'une gestion particulière, différenciée, de certains radionucléides à vie longue présents dans le combustible usé, actuellement laissés dans les déchets vitrifiés. Une fois le plutonium (Pu) séparé, les actinides mineurs (AM), l'américium (Am) tout d'abord, puis le curium (Cm) et le neptunium (Np), présentent la contribution la plus significative à l'inventaire radiotoxique du combustible usé (figure 1). Ils apparaissent donc comme les radioéléments à gérer prioritairement par séparation-transmutation afin de réduire utilement et efficacement l'inventaire radiotoxique des déchets à long terme. Leur situation particulière les place ainsi au cœur des recherches menées sur la séparation-transmutation.

Pour résumer, l'enjeu de ces études vise à apporter les éléments permettant l'évaluation des perspectives de mise en œuvre industrielle des procédés de séparation des An, et cela pour les deux modes de transmutation en réacteur à neutrons rapides (RNR) envisagés, à savoir :

- la transmutation en *mode hétérogène* reposant sur une gestion différenciée de l'uranium (U) et du Pu vis-à-vis des AM (Am, Cm et Np), ces derniers étant recyclés sous la forme de cibles ou de couvertures à base d'U. Il s'agit ici du concept dit « de séparation poussée » visant à produire des déchets « plus propres » ;
- la transmutation en *mode homogène*, au cours de laquelle les AM sont recyclés en dilution dans l'ensemble du combustible avec l'U et le Pu. Dans le cas des RNR, la gestion des cœurs implique notamment un enrichissement U/An différent suivant la position du combustible dans le cœur, d'où l'intégration dans le concept de séparation groupée dit

GANEX (*Global ActiNides EXtraction*) d'une étape de séparation de l'U en amont. GANEX présente le double avantage de réduire le caractère proliférant du procédé et des produits finis tout en maintenant l'objectif de déchets « plus propres ».
En cohérence avec ces deux modes de transmutation, différents scénarios sont étudiés (figure 2).
Très rapidement, les chercheurs vont privilégier les procédés de séparation par solvant, compte tenu du retour d'expérience positif du procédé PUREX mis en œuvre dans les usines de La Hague (Manche) pour la récupération de l'U et du Pu. En effet, seul ce type de procédé a pu atteindre l'échelle industrielle en démontrant des performances de séparation très élevées, à la fois en termes de taux de récupération mais aussi de purification de l'U et du Pu, tout en produisant des quantités extrêmement limitées de déchets technologiques.

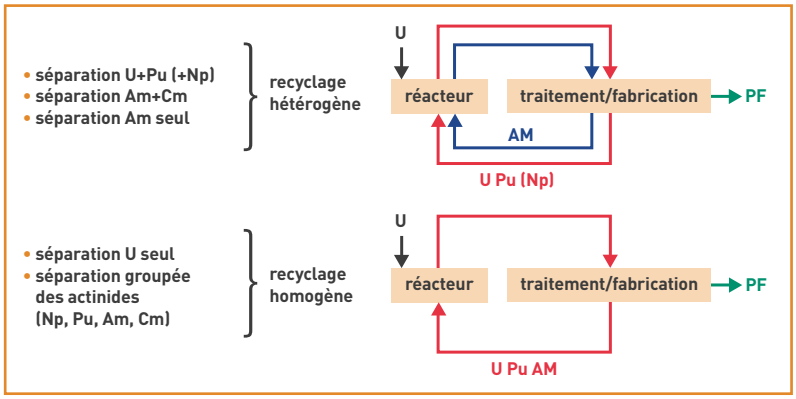

Figure 2.
Les scénarios étudiés selon les modes de transmutation (hétérogène et homogène) envisagés. AM et PF signifient respectivement actinides mineurs et produits de fission.

Une démarche scientifique résolument basée sur la modélisation

Concernant le choix des molécules et le développement des procédés, la démarche scientifique des chercheurs a été la suivante :

- une conception de nouvelles molécules basée sur des études bibliographiques, complétées à l'aide d'outils de modélisation à l'échelle moléculaire ;
- une grande compréhension des mécanismes de complexation et d'extraction des An(III) au travers d'études thermodynamiques et cinétiques à l'échelle moléculaire et/ou supramoléculaire. À cette étape, l'utilisation des outils de modélisation à l'échelle moléculaire s'avère une aide précieuse pour l'interprétation des phénomènes observés (Mémo A, *Les progrès de la modélisation en chimie*, p. 17) ;
- une étude de la dégradation des molécules extractantes sous l'effet de l'hydrolyse acide et de la radiolyse, associée au développement de traitements de régénération des solvants dégradés (voir *Comprendre les mécanismes chimiques de la radiolyse*, p. 21) ;
- l'acquisition des données de partage indispensables à l'établissement des modèles permettant de calculer, au moyen du code de simulation PAREX (*PARtitioning by EXtraction*), les schémas à mettre en œuvre pour tester la séparation An(III)/lanthanides Ln(III) ;
- la réalisation d'essais d'intégration des schémas calculés, dans des contacteurs de laboratoire, sur des solutions inactives, puis sur des solutions simulées de moyenne activité (avec AM) et enfin sur des solutions de haute activité (issues du traitement de combustibles usés). Ensuite, les résultats de simulation du code PAREX sont confrontés aux résultats de chaque essai afin de vérifier la pertinence du modèle et de cibler les études complémentaires nécessaires (itérations avec les étapes précédentes) ; figure 3.

Les stratégies de séparation

Les étapes de trois stratégies de séparation des An sont présentées : la séparation Am+Cm puis celle de l'Am « seul », dans le cadre d'une transmutation en mode hétérogène, et la séparation groupée des An, dans le cadre d'une transmutation en mode homogène.

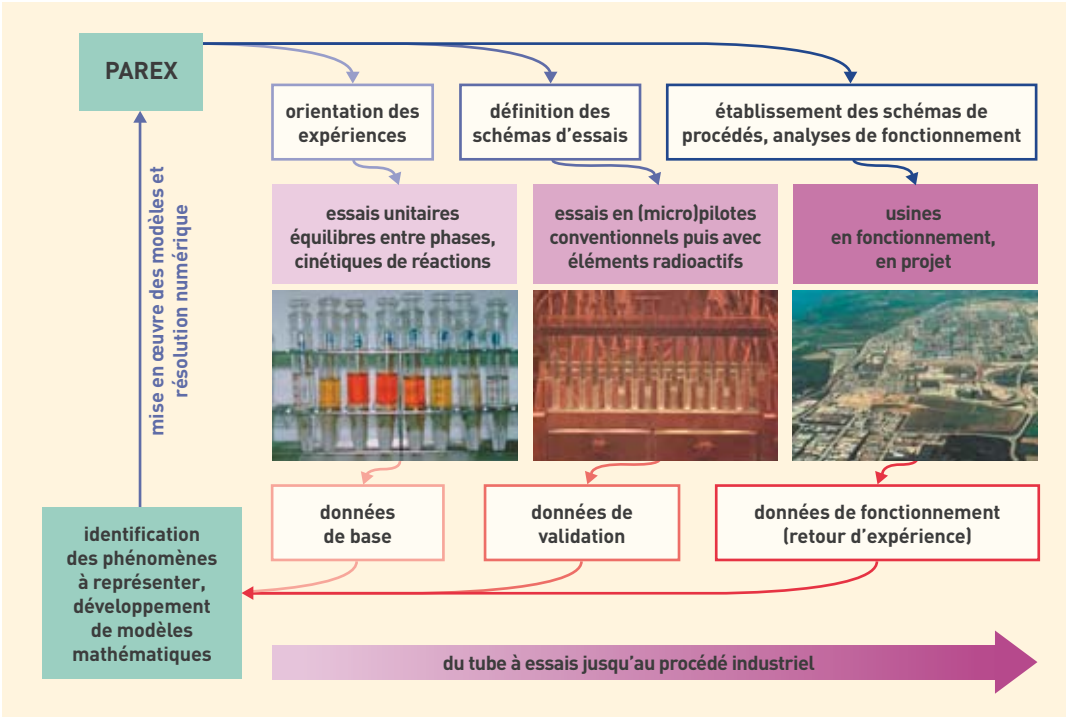

Figure 3.
Démarche de modélisation/simulation en support aux études de développement de concepts de séparation des actinides. Cette démarche itérative entre modélisation et expérimentation permet de rationaliser l'acquisition de données élémentaires et de limiter le nombre d'essais d'intégration. Elle présente également l'avantage d'une capitalisation des connaissances obtenues au sein du code de simulation, qui pourra être mise à profit pour poursuivre le développement du procédé et/ou effectuer sa transposition sur une application industrielle.

CEA

La séparation américium et curium

L'Am et le Cm sont les principaux contributeurs à l'inventaire radiotoxique des effluents issus du procédé PUREX/COEX™ (après séparation du Pu) ; voir *Chimie et génie chimique, le procédé COEX*, p. 12. Ces deux éléments constituent par conséquent la cible privilégiée des études de séparation-transmutation. La difficulté à surmonter pour définir les molécules capables d'opérer la séparation de l'Am et du Cm d'un raffinat PUREX/COEX™ tient surtout à la grande similarité de comportement chimique des deux familles d'éléments An(III) et Ln(III) (éléments 5f et 4f respectivement, voir *Les spécificités chimiques des actinides*, p. 10). Les An(III) sont des cations « durs », c'est-à-dire formant des liaisons de type purement ionique. Il est donc nécessaire d'utiliser des ligands à base de « donneurs durs », autrement dit des ligands oxygénés, pour les extraire (*théorie HSAB de Pearson*). Afin de renforcer le pouvoir extractant de ces ligands tout en procurant une bonne sélectivité vis-à-vis du proton de l'acide nitrique, les chercheurs recourent à un extractant multidendate et présentant un effet chélate. Cependant, ces familles d'extractants n'offrent qu'une très faible sélectivité par rapport aux Ln, cations « durs » eux aussi. La solution a été trouvée dans le fait que l'expansion spatiale des orbitales 5f étant légèrement plus grande que celle des orbitales 4f, les An(III) s'avèrent des cations « légèrement plus mous » que les Ln(III), autrement dit plus aptes à former des liaisons partiellement covalentes. Pour la séparation An(III)/Ln(III), il faut par conséquent recourir à des ligands azotés « donneurs mous ». Malheureusement, ces ligands présentent une faible sélectivité par rapport aux autres produits de fission PF (métaux de transition d) et vis-à-vis du proton.

Les chercheurs vont élaborer une stratégie en deux temps pour aboutir à la séparation des An(III). Une première étape de coextraction des An(III) et des Ln(III) est mise en œuvre sur un raffinat PUREX, au moyen d'un extractant « donneurs durs » oxygéné multidendate. Une seconde étape de séparation An(III)/Ln(III), réalisée à partir de la solution de production de l'étape précédente (mélange An(III)+Ln(III)), moins acide que le raffinat PUREX, est effectuée à l'aide de ligands « donneurs mous » azotés.

Pour la première étape, le Service de chimie des procédés de séparation (SCPS) du CEA/DRCP a développé le procédé DIAMEX (*DIAMide EXtraction*). Des procédés analogues mis au point aux États-Unis (TRUEX pour *separation of TRansUranium element by EXtraction*) et au Japon (TODGA pour TétraOctylDiGlycolAmide) sont également basés sur des familles d'extractants de type « donneurs oxygénés » multidendates et chélatants (figure 4). La faisabilité de la mise en œuvre du procédé DIAMEX dans des extracteurs à colonnes pulsées a été démontrée, en 2005, sur 15 kg de combustible irradié dans la Chaîne Blindée Procédé (CBP) d'ATALANTE.

Pour la seconde étape, le procédé SANEX, les chercheurs ont développé différents extractants azotés multidendates. Réalisées dans le cadre de collaborations européennes, leurs études montrent que deux familles s'avèrent particulièrement performantes : les bis-triazinyl-pyridines ou les bis-triazinyl-bis-pyridines. Malheureusement, ces molécules présentent soit une tenue à la radiolyse insuffisante, soit des cinétiques d'extraction trop faibles. D'où la recherche d'un nouveau concept. Celui-ci va consister à coextraire An(III) et Ln(III), puis à procéder à leur partition par désextraction sélective des An(III)

CEA

Vue des colonnes pulsées implantées dans la CBP de l'installation ATALANTE. Leur principe de fonctionnement 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. Mesurant 4 mètres de haut, elles sont représentatives des appareils utilisés à l'échelle industrielle.

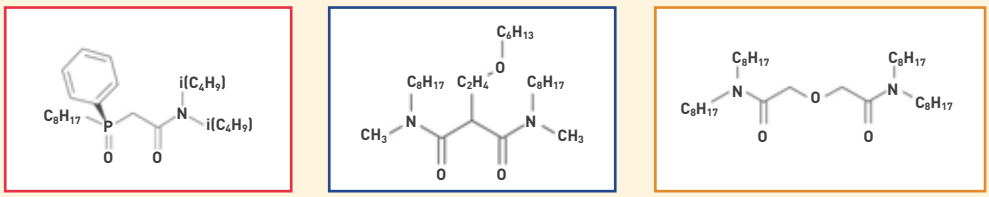

Figure 4.
Extractants bidendates (CMPO et diamide du procédé DIAMEX) ou tridendate (TODGA) nécessaires pour coextraire An(III)/Ln(III) avec effet chélate. CMPO : octyl[phenyl]-N, N-diisobutylCarbamoylMethyl Phosphine Oxide ; TODGA : TétraOctylDiGlycolAmide.

à l'aide d'un complexant hydrosoluble. Par exemple, le procédé américain TALSPEAK (*Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes*) emploie des acides polyaminocarboxyliques.
Aujourd'hui, en juxtaposant les avantages des procédés DIAMEX et TALSPEAK, les chimistes opèrent cette séparation directement, et en une seule étape, à partir d'un raffinat PUREX : il s'agit du procédé DIAMEX-SANEX. Son principe repose sur l'extraction sélective de l'Am, du Cm et des Ln au moyen d'un diamide à forte acidité, le DiMéthylDiOctylHexylÉthoxyMAlonamide (DMDOHEMA). La séparation An(III)/Ln(III) est ensuite effectuée à un pH proche de 3 par désextraction sélective en utilisant un acide polyaminocarboxylique, l'acide Hydroxy-Éthylène-Diamine-TriAcétique (HEDTA). Mais dans le milieu où le complexant s'avère efficace, le DMDOHEMA n'extrait plus les cations. D'où le recours à un autre extractant : l'acide bis(2-ÉthylHexyl)Phosphorique (HDEHP), efficace dans cette zone d'acidité et qui sera donc ajouté au diamide.

La séparation de l'américium « seul »

La production d'un flux d'Am pur nécessite, non seulement une séparation An(III)/Ln(III) et An(III)/autres PF, mais aussi une séparation Am/Cm, deux éléments se caractérisant par un comportement chimique très proche. Sur la base du procédé DIAMEX-SANEX, cette séparation s'opère à partir de ce double constat : le DMDOHEMA extrait un peu mieux l'Am que le Cm, et la famille des diglycolamides, notamment le TétraÉthylDiGlycolAmide (TEDGA), complexe mieux le Cm que l'Am.
La compréhension de ce système a exigé de nombreuses études en inactif et en boîte-à-gants, mais aussi d'importants développements analytiques, en particulier pour comprendre le devenir du TEDGA dans le système. Complexant aqueux, le TEDGA peut complexer les Ln(III) et les An(III) sous diverses formes ou se trouver protoné par l'acide nitrique (figure 5). La mise au point du système final, testé lors d'une série d'essais sur ATALANTE, supposait une compréhension fine de l'ensemble de ces phénomènes.
Un essai de validation haute activité de l'ensemble de ce procédé, appelé EXAm (EXtraction de l'Américium), a été réalisé en mars 2010 dans la CBP d'ATALANTE. Cet essai constitue une première mondiale. Il a montré la faisabilité du concept de la récupération de l'Am en un cycle sur une solution réelle de haute activité. D'excellentes performances ont été obtenues dont la récupération de 99,2 % de l'Am à l'extraction-lavage (98,5 % sur la totalité du procédé) ainsi qu'un facteur de décontamination en Cm supérieur à 500.

La séparation groupée des actinides

L'opération s'effectue en deux temps. D'abord, intervient *l'extraction sélective de l'U* (voir *La chimie de l'uranium : des avancées importantes*, p. 11), une étape reposant sur l'utilisation de molécules de la famille des monoamides $RC(O)NR_2^2$. En modifiant leur structure, il devient possible d'optimiser leurs propriétés extractantes. Pour y parvenir, la ramification du substituant alkyle R ($—C_nH_{2n+1}$) sur l'atome de carbone adjacent à la fonction carbonyle (C=O) permet d'accroître la sélectivité U(VI)/Pu(IV), même à forte acidité nitrique, et donc d'extraire sélectivement l'U sans ajout d'autre réactif. Parmi différents monoamides à disposition, la molécule DEHiBA (N,N-Di-(Éthyl-2-Hexyl)-isoButyrAmide) a été sélectionnée pour sa capacité à produire la sélectivité recherchée.
Ensuite, arrive le cycle GANEX proprement dit, à savoir *la séparation groupée des An* (*Np*, *Pu*, *Am*, *Cm*). La particularité et l'enjeu de cette étape résident dans l'aptitude du procédé à gérer les An sous leurs différents états d'oxydation en solution nitrique : +III (Am, Cm), +IV (Np, Pu), +V (Np), +VI (U, Np). Les études réalisées par le SCPS indiquent que le système extractant du procédé DIAMEX-SANEX, contrairement aux extractants classiques, aboutit à l'extraction quantitative des An, quel que soit leur degré d'oxydation en solution, à condition que l'acidité nitrique du milieu soit supérieure à 3 mol/L. D'où le choix de ce procédé, privilégié pour sa robustesse, comme point de départ pour cette séparation groupée des An. Concernant la récupération des An en phase aqueuse, les études montrent que la désextraction conjointe de tous les An (Np, Pu, Am, Cm) s'avère quantitative et sélective vis-à-vis des PF extractibles (Ln, Y, Zr, Fe). Cette opération exige néanmoins deux conditions : la présence d'un agent réducteur pour désextraire le Np sous forme de Np(IV) et Np(V) en phase aqueuse, mais aussi l'élévation de la température de 23 à 45 °C afin d'accélérer la cinétique de désextraction du Pu et du Np.
En 2008, le succès des essais de validation de ces deux étapes dans la CBP d'ATALANTE a clairement démontré la faisabilité du concept GANEX sur solution réelle de haute activité.

Aujourd'hui, les performances des procédés démontrées sur des solutions réelles permettent de répondre aux besoins des différents scénarios de séparation-transmutation. Il s'agit d'une avancée majeure. Même si de nombreux points restent à optimiser, les études qu'ils ne manqueront pas de susciter pourront s'appuyer efficacement sur les progrès actuels enregistrés dans les domaines de la modélisation/simulation et des approches multi-échelles, en collaboration notamment avec l'ICSM (Institut de chimie séparative de Marcoule).

> Pascal Baron
Département radiochimie et procédés
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Marcoule

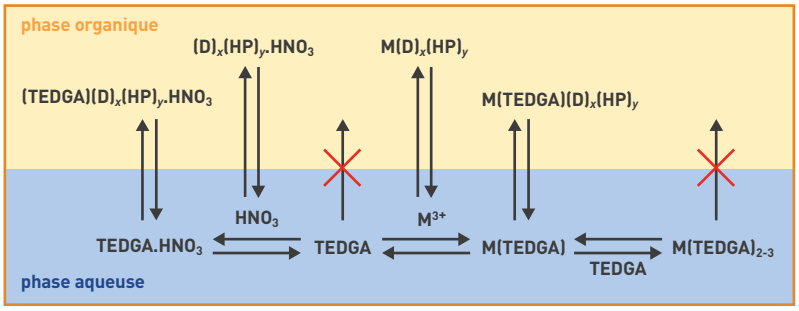

Figure 5.
Synthèse des phénomènes qui interviennent en présence de TEDGA, montrant la complexité des différents équilibres mis en jeu (M : An(III) ou Ln(III), D : diamide, HP : HDEHP). Bien qu'on le trouve préférentiellement en phase aqueuse, le TEDGA se coextrait partiellement en phase organique avec l'acide nitrique (HNO_3) ou les cations (M^{3+}). Le TEDGA seul et $M(TEDGA)_{2-3}$ ne sont pas extractibles.