

La chimie, au cœur des enjeux d'un nucléaire durable

Une vision globale des matières

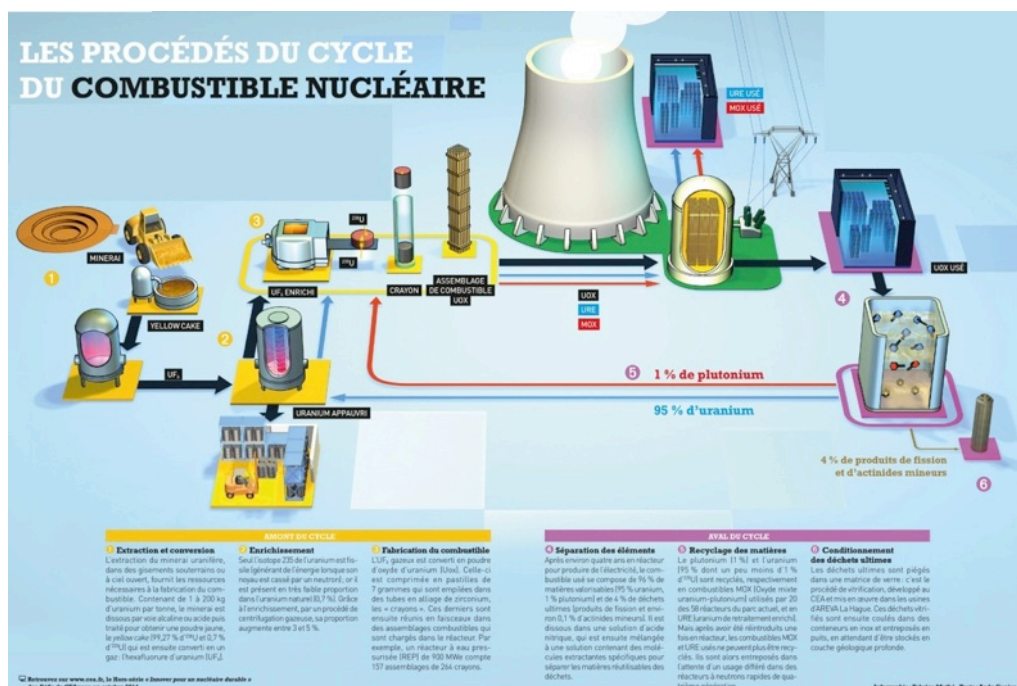


Pour économiser les ressources naturelles et compte-tenu des contraintes spécifiques liées aux matières radioactives et aux rayonnements ionisants, l'industrie électro-nucléaire a intégré depuis ses origines de grands principes qui correspondent à ceux qui seront structurés 50 ans plus tard sous le nom de chimie verte. Elle a en particulier privilégié l'économie de matière première, le recyclage et la minimisation des déchets ultimes, la réduction de l'empreinte environnementale et la maîtrise des risques d'exposition pour les travailleurs. Cette vision globale, de la matière première aux déchets, est au cœur même des préoccupations du nucléaire durable.

C'est ce qui a notamment amené à la mise en place de la stratégie de traitement et de recyclage des combustibles usés, qui permet de récupérer 96 % des matières et de confiner de façon sûre une quantité minimale de déchets radioactifs ultimes. Derrière cette stratégie globale, c'est tout un ensemble de procédés chimiques, qui intègrent eux aussi, chacun à leur échelle, ces grands principes de la chimie verte, avec par exemple un recyclage *in situ* des réactifs chimiques mis en jeu et une minimisation de la production de déchets secondaires. L'amélioration continue de ces procédés, non seulement en termes de rendement ou d'économie, mais aussi vis-à-vis des critères environnementaux constituent des enjeux de R&D qui structurent durablement l'innovation. C'est une des missions de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA (CEA DEN) dont les recherches sont à l'origine de quasiment tous les procédés actuellement mis en œuvre industriellement par Areva dans son usine de La Hague et prépare aujourd'hui les procédés de demain. Ces compétences et cette expertise en chimie nucléaire trouvent aussi des applications dans d'autres domaines que celui du cycle du combustible, par exemple pour l'assainissement démantèlement des installations nucléaires, avec la mise en œuvre de procédés de décontamination innovants, mais aussi au-delà de l'industrie nucléaire, en particulier pour l'extraction et le recyclage d'autres matières rares, comme les métaux critiques.

Le cycle du combustible fermé

Il y a plus de trente ans, la France a fait le choix pour son industrie électronucléaire d'un cycle dit « fermé ». Il consiste à traiter les combustibles usés, pour récupérer ses matières valorisables (uranium et plutonium), tandis que ses autres composés (produits de fission et actinides mineurs) constituent les déchets ultimes.



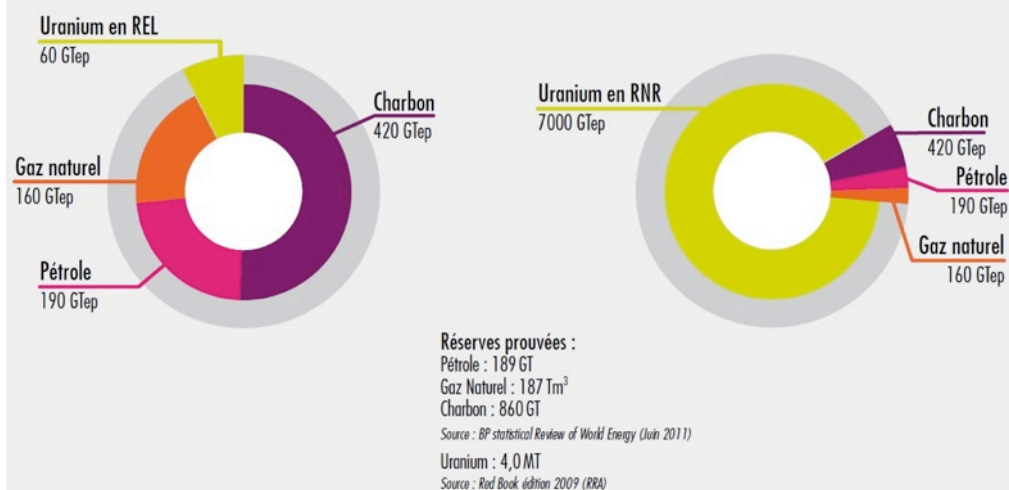
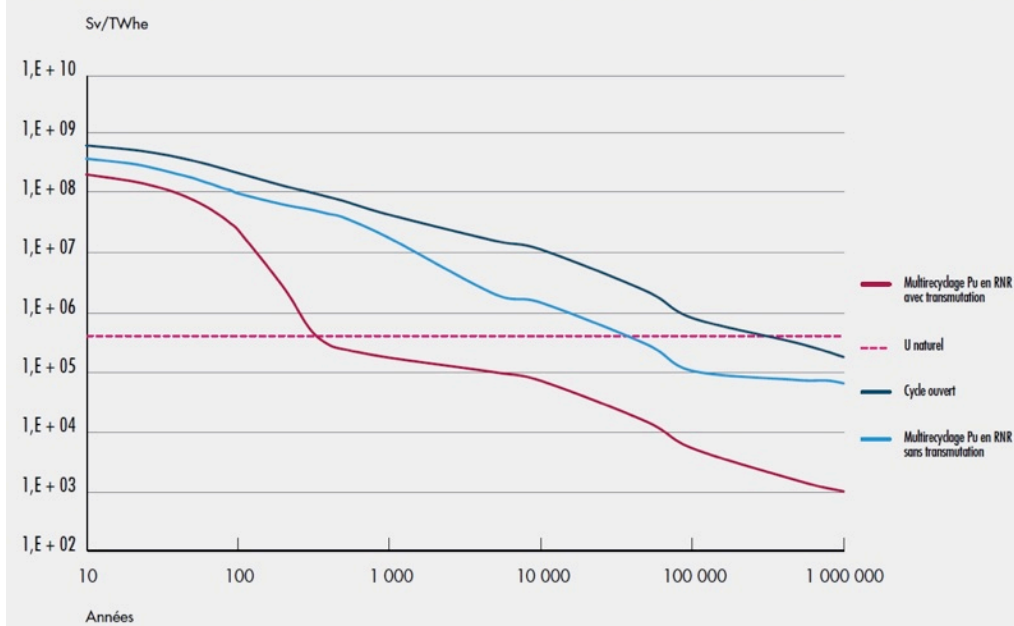
En effet, après son utilisation en réacteur, le combustible usé se compose de 96 % de matières valorisables (95 % uranium, 1 % plutonium) et de 4 % de déchets ultimes (principalement des produits de fission et environ 0,1 % d'actinides mineurs). Avec la stratégie de traitement-recyclage telle qu'elle est mise en œuvre industriellement en France :

- Le plutonium et l'uranium sont recyclés, respectivement en combustibles MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium) utilisés dans 22 des 58 réacteurs du parc actuel, et en URE (uranium de retraitement enrichi) utilisé dans 4 réacteurs.
- Les déchets ultimes sont confinés dans une matrice de verre. Ces déchets vitrifiés sont ensuite coulés dans des conteneurs en inox et entreposés en puits, en attendant d'être stockés en couche géologique profonde.

Les opérations de traitement et de recyclage des combustibles usés ont aujourd'hui atteint une pleine maturité industrielle, résultat de décennies de R&D. Elles permettent d'atteindre des taux de recyclage très élevés (supérieurs à 99 %) tout en ne générant que très peu de déchets secondaires. Environ 30 000 tonnes de combustibles usés ont ainsi été traitées et près de 2 000 tonnes de MOX ont été fabriquées. Cette stratégie présente de grands atouts en termes de gestion durable des matières, avec notamment une économie des ressources en uranium naturel, pouvant avoisiner les 25 % si la totalité de l'uranium et du

plutonium est recyclée, et un conditionnement sûr de déchets ultimes ne contenant pas de plutonium.

Toutefois, cette stratégie de traitement recyclage trouve ses limites dans le parc de réacteur à eau pressurisée actuel. En effet, pour des raisons de physique, les combustibles MOX et URE usés ne peuvent pas être recyclés dans ce type de réacteurs. C'est avec les réacteurs à neutrons rapides de quatrième génération, qu'elle pourrait trouver sa pleine mesure. Ceux-ci sont en effet capables de multirecycler (recycler sans limitation) le plutonium et de valoriser toute la ressource en uranium (y compris l'uranium appauvri et de retraitement). Sur le plus long terme, ils permettent aussi d'envisager le recyclage de certains actinides mineurs, ce qui réduirait ainsi la radiotoxicité à long terme des déchets et l'emprise de leur stockage.

VALORISATION DE L'URANIUM EN RÉACTEUR À EAU (À GAUCHE) ET EN RNR (À DROITE)

RADIOTOXICITÉ DES DÉCHETS ULTIMES SANS OU AVEC TRANSMUTATION DES ACTINIDES MINEURS


Les procédés du cycle du combustible

La stratégie française de gestion des matières se traduit par la mise en œuvre industrielle d'un grand nombre de procédés. En amont, de la mine au réacteur, il s'agit, au travers de très nombreuses transformations successives, d'extraire, de purifier et d'enrichir l'uranium, puis d'élaborer les assemblages combustibles. En aval, il s'agit de séparer les matières valorisables des déchets ultimes, par des procédés chimiques fondés sur la dissolution des combustibles usés, l'extraction des matières valorisables par des molécules spécifiques et leur purification, et enfin de confiner les déchets ultimes.

Dans ce cadre, l'industrie électronucléaire a été amenée à rechercher des procédés toujours plus performants, mais aussi toujours plus « propres ». En effet, si le rendement est évidemment un des critères qui a présidé aux choix technologiques caractérisant ces procédés, d'autres critères ont depuis toujours été pris en considération, en particulier pour tenir compte des contraintes spécifiques liées aux matières radioactives, avec des enjeux en termes d'économie des solvants utilisés; de minimisation des déchets secondaires produits; et surtout de minimisation drastique de l'impact radiologique sur les travailleurs et l'environnement.

De nombreuses innovations technologiques ont permis de répondre à ces enjeux :

- développement de procédés les plus compacts possibles (ce qui minimise le volume utile et donc les matières utilisées) ;
- développement de procédés recyclant *in situ* leurs solvants ainsi que les sous-produits issus des réactions chimiques ;
- développement de procédés de grande durée de vie (tous les procédés mis en œuvre à La Hague, sont conçus pour durer sur toute la durée de fonctionnement de l'usine, soit plus de 40 ans), ce qui minimise les déchets technologiques ;
- développement de procédés utilisant le moins d'énergie possible (basse pression, basse température).

PUREX : séparer l'uranium et le plutonium

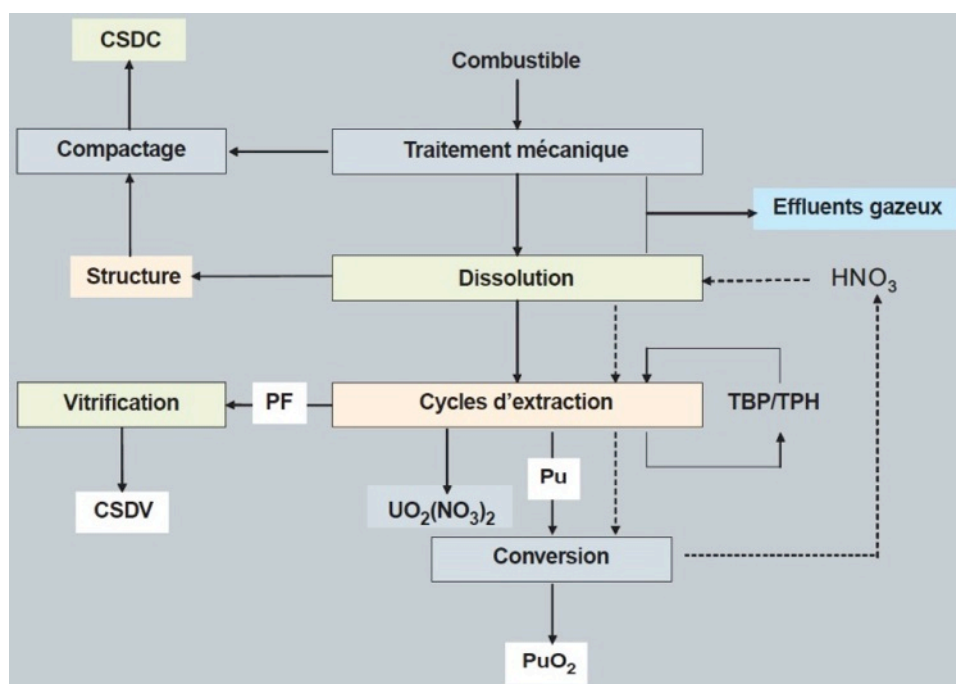
Le procédé PUREX consiste d'abord en une étape de mise en solution du combustible dans une solution d'acide nitrique, suivie d'une étape de séparation/purification de l'uranium et du plutonium par des techniques de séparation par solvant. À ces opérations principales sont associées des opérations permettant de recycler l'acide nitrique et les solvants d'extraction, de traiter les effluents liquides, gazeux et les déchets solides. Ainsi, les principales étapes du procédé comprennent :

- les opérations de tête de procédé qui permettent de découper et dissoudre l'assemblage combustible usé pour aboutir à une solution

nitrique contenant l'uranium, le plutonium, les produits de fission et les actinides mineurs ;

- les opérations de cœur de procédé qui, à l'aide de cycles d'extraction-dés extraction, permettent d'isoler l'uranium et le plutonium à recycler et 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 des matières purifiées en oxyde ;
- les opérations annexes de traitements des différents effluents liquides, gazeux ou des déchets solides produits au cours des opérations principales. Parmi elles, la vitrification des produits de fission et le compactage des déchets de structure.

Ce procédé, très performant, permet de récupérer plus de 99,8 % de l'uranium et du plutonium initial avec un degré de pureté très élevé (facteur de décontamination de l'ordre de 10 000 000 à 100 000 000) tout en produisant de très faible volume de déchets. Il présente une très faible empreinte environnementale et permet d'améliorer notablement l'empreinte globale du nucléaire, par exemple en termes d'émissions de CO₂, de rejets chimiques ou atmosphériques ou d'utilisation des terres agricoles.



Principales étapes du procédé PUREX

Intensification des procédés, un enjeu de R&D

Les performances des technologies déployées aujourd'hui pour la fabrication ou le traitement des combustibles sont tout à fait suffisantes, et ne constituent pas en ce sens un verrou technologique majeur. Ainsi, la R&D vise plutôt aujourd'hui à améliorer l'efficacité des procédés pour diminuer encore le coût, les quantités de déchets ou les rejets associés, et améliorer la sûreté. Cela doit ainsi permettre d'aller encore plus loin dans la compacité et la robustesse des installations notamment via le déploiement d'outils de contrôle et de pilotage encore plus performants. Il s'agit aussi d'explorer de nouveaux concepts technologiques, en ruptures avec les technologies actuelles. Sont décrits ci-après quatre exemples de recherches et d'innovations menées par le CEA.

De nouveaux extractants pour diminuer encore l'impact environnemental de l'extraction minière



Les procédés classiques de l'industrie minière utilisent des quantités massives d'acide afin de solubiliser de grande quantité de roches pour en extraire le minerai d'uranium présent en faible concentration. Cela conduit à produire en général de grandes quantités de stériles miniers dont il faut ensuite assurer la gestion sur le long-terme. L'extraction et la purification de l'uranium sont par ailleurs responsables de la majeure partie de l'empreinte environnementale globale de l'électronucléaire. Améliorer les procédés mis en œuvre à ces étapes permettra donc de réduire très significativement cette empreinte.

C'est pourquoi les chercheurs du CEA développent des procédés innovants pour extraire sélectivement l'uranium des minerais à basse teneur, et ce à moindre coût et impact environnemental. Ils mettent au point de molécules extractantes extrêmement sélectives chimiquement vis-à-vis de l'uranium, notamment vis-à-vis de certaines impuretés comme le fer. Sollicité par Areva en 2009, le CEA a sélectionné de nouvelles molécules bifonctionnelles pour améliorer le procédé de séparation par solvant mis en œuvre industriellement. Testé à l'échelle du laboratoire, ce procédé a permis de récupérer plus de 95 % de l'uranium du minerai dans des solutions d'uranium plus concentrées qu'actuellement (gain d'un facteur 3) avec des teneurs en impureté largement inférieures aux normes actuelles (qui sont de 0,15 %). Ces résultats vont permettre d'améliorer notablement les procédés industriels de récupération de l'uranium des minerais tant d'un point de vue du coût que de l'empreinte environnementale.



A gauche : Synthèse de molécules organiques pour l'extraction sélective du minéral d'uranium ©P. Stroppa/CEA – CEA. A droite, Expérience d'extraction sélective de l'uranium en colonne pulsée de laboratoire ©S. Le Couster/CEA

Nouveaux solvants

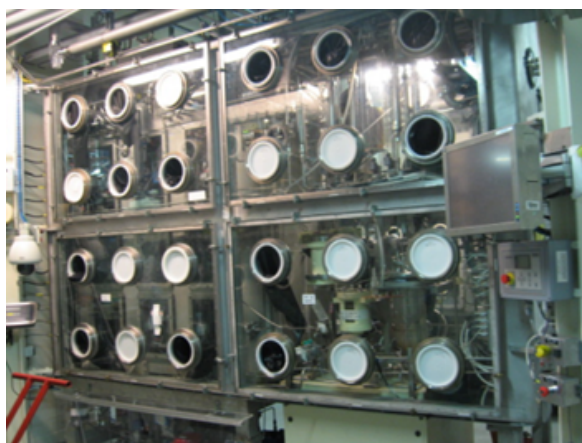
À sa sortie de réacteurs, le combustible nucléaire usé contient encore 96 % d'uranium et de plutonium qui peuvent être utilisés pour produire de l'énergie dans les réacteurs nucléaires actuels ou futurs. La préservation et l'économie des ressources naturelles militent donc pour un recyclage de ces matières. C'est le choix qu'a fait la France en développant puis mettant en œuvre à l'échelle industrielle le recyclage des combustibles nucléaires usés dans les usines Areva de La Hague et Melox. Les procédés de séparation qui sont aujourd'hui utilisés permettent de récupérer plus de 99,9 % de ces matières avec une concentration finale en radioéléments diminuée de plus de 10 millions par rapport à celle initiale, et ce, pour un coût inférieur à 3 % du KWh et en toute sûreté comme le démontre le fonctionnement de ces usines depuis 30 ans. Afin d'améliorer encore ce recyclage, le CEA développe de nouveaux procédés de séparation plus efficaces et plus compacts basés sur des nouvelles familles de molécules. L'enjeu est de réussir à faire aussi bien que le procédé actuel mais de manière plus simple et plus robuste, ce qui permettra de gagner en coût, en taille des usines, en volume de réactifs chimiques et en volume de déchets produits. C'est ainsi que le CEA a pu démontrer en décembre 2014 dans l'installation Atalante la capacité d'un procédé basé sur ces nouvelles molécules à récupérer sélectivement l'uranium et le plutonium à partir de quelques kilogrammes de combustibles nucléaires usés. Les développements restent à poursuivre avant de pouvoir envisager l'industrialisation mais cela ouvre la voie à des procédés de recyclage des combustibles nucléaires encore plus respectueux de l'environnement, plus sûrs et plus économes.



Chaîne blindée (à gauche) et boîte à gants (à droite) de l'installation Atalante à Marcoule, où sont menées les études sur le traitement des combustibles usés © S. Le Couster-L. Godart /CEA

Un procédé innovant utilisant l'eau supercritique

Le CEA a mis en œuvre un procédé en rupture destiné à détruire les solvants organiques contaminés, c'est-à-dire des liquides contenant à la fois des espèces organiques et en faible quantité des radioéléments. Ce procédé repose sur l'oxydation hydrothermale de ces composés dans de l'eau supercritique. L'avantage de ce procédé est qu'il n'utilise aucun autre réactif chimique que de l'eau, et repose uniquement sur la forte solubilité et réactivité des composés organiques dans l'eau dans des conditions de température et de pression supérieures à 374 °C et 221 bars. Dans ces conditions et en présence d'air, les composés organiques sont détruits par oxydation totale en moins d'une minute et se transforment en une phase gazeuse (CO₂) non contaminée et une phase liquide, essentiellement H₂O qui concentre également l'ensemble des radioéléments initialement présents. Cette dernière phase aqueuse peut-être ensuite facilement traitée par les procédés actuels alors que la phase organique ne l'était pas. Ce procédé a ainsi permis pour la première fois de détruire en décembre 2014 des solvants organiques contaminés. La mise en œuvre de ce procédé dans l'installation Atalante (Marcoule) est le fruit de plus de 20 ans de recherche et de développement technologique.



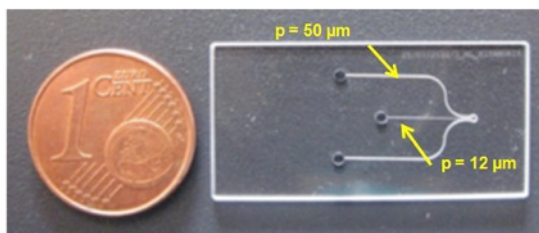
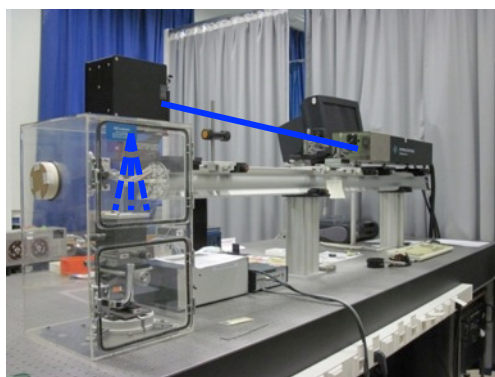
A gauche : prototype de traitement d'effluents, vue des internes du réacteur. A droite : pilote inactif de l'installation Delos de traitement des effluents organiques de haute activité, démarrée sur l'installation Atalante au CEA Marcoule fin 2014.

Les laboratoires sur puce et la miniaturisation des systèmes

La microfluidique se révèle aujourd'hui comme un des domaines émergents les plus dynamiques pour de nombreuses applications liées aux sciences chimiques, biologiques et analytiques. À l'interface de l'ingénierie et de la chimie, il vise à développer des systèmes de laboratoire sur puce, offrant la possibilité de réaliser des réactions chimiques complexes au sein de micro-dispositifs. Dans une optique d'intensification des procédés, le CEA s'investit dans ces microsystèmes depuis plusieurs années car ils présentent un intérêt fort pour l'industrie électronucléaire. En effet ils exacerbent les concepts d'économie d'atome et de matières premières, de minimisation de déchets et donc d'impact environnemental, ou encore du débit de dose reçu par les opérateurs du nucléaire.

Deux grands types d'applications peuvent être envisagés :

- des applications au service de la R&D. Ces microsystèmes ouvrent en effet des perspectives intéressantes pour tester de nouveaux procédés, ou le criblage de nouvelles molécules, comme par exemple les molécules extractantes ;
- des applications industrielles, dans le domaine de l'analyse et du contrôle des matières radioactives. Dans les microsystèmes, les volumes d'échantillons analysés sont passés en 5 ans de 1 ml à 1 μ l, en gardant les mêmes performances analytiques. Cette diminution d'un facteur 1000 des volumes d'échantillons permet de diminuer en retour l'irradiation reçue par les techniciens de laboratoire et le volume des déchets secondaires produits. Le concept de *chimie analytique verte* est développé au CEA en imaginant associer le recyclage des solvants d'analyse et la diminution de l'eau consommée aux microsystèmes. Enfin, le CEA travaille sur la possibilité de positionner des systèmes analytiques miniaturisés au plus près des procédés pour améliorer la capacité à détecter en temps réel tout écart de fonctionnement. Cela permettra un pilotage encore plus sûr et plus robuste des procédés, et donc une amélioration de la sûreté des systèmes.



De gauche à droite : Banc de gravure laser pour fabrication de micro-systèmes © Droits réservés - Microsystème en verre fabriqué par gravure laser pour des études d'extraction liquide-liquide © Droits réservés

Valorisation à l'ensemble de la filière nucléaire : la chimie au cœur de l'assainissement et du démantèlement des installations

Les contraintes et les concepts décrits dans les paragraphes précédents à travers l'exemple du cycle du combustible se retrouvent à toutes les étapes du cycle de vie des installations nucléaires. En particulier, l'assainissement-démantèlement représente un enjeu industriel fort, avec un marché de plus en plus important.

En tant qu'exploitant nucléaire, le CEA est responsable du démantèlement de ses installations et de la gestion des déchets qui en sont issus. À travers les grands chantiers qu'il conduit, les équipes du CEA ont acquis une expérience importante, aussi bien dans la maîtrise d'ouvrage des opérations, que des méthodologies et des savoir-faire nécessaires à leur réalisation. Par ailleurs, dans le cadre de leurs missions de R&D, ils développent pour les besoins propres du CEA et au profit des industriels, des techniques et des outils permettant de mener à bien ces travaux de manière optimale, notamment en améliorant la sûreté et en réduisant les délais, les coûts et les volumes de déchets. Les innovations portent sur l'évaluation en temps réel de l'état radiologique, la réalisation d'opérations en milieu hostile, la décontamination des structures et des sols, le traitement et le conditionnement des déchets et des effluents, etc... Ces derniers domaines constituent des enjeux en termes de chimie nucléaire, sous-tendus là encore par les grands principes de la chimie verte.



De gauche à droite : Mousse de décontamination de terres contaminées © S. Le Couster/CEA - Confection de gels de décontamination pour des usages nucléaires et non nucléaires © S. Le Couster/CEA - L'AspiLaser, développé au CEA, pour le décapage par laser des surfaces contaminées ©CEA

Parmi les résultats récents obtenus par le CEA, on peut citer le développement de procédés utilisant des gels ou des mousses ou des fluides supercritiques pour la décontamination. L'objectif est ici de décontaminer des surfaces très importantes (bâtiments et structures, cuves, ...) en minimisant les volumes d'eau à utiliser. Cela limite les effluents secondaires à conditionner tout en concentrant la contamination résiduelle pour mieux la traiter. Les gels aspirables participent efficacement à ces opérations de décontamination : projetés sur les murs contaminés, après séchage ils sont simplement aspirés et entraînent avec eux la contamination de surface. Pour une contamination plus profonde, le système *aspilaser* permet de faire une ablation contrôlée de la surface à l'aide d'un laser et d'aspirer la contamination mise en suspension. Pour la décontamination des cuves de produits de fission ou bien des réseaux de transports pneumatiques, les mousses de décontamination permettent de diviser d'un facteur 10 l'eau utilisée classiquement.

Le pôle de valorisation des sites industriels (PVSI)

Pour valoriser l'expérience acquise en France en matière d'assainissement-démantèlement, le CEA et six partenaires de la Région Languedoc-Roussillon ont créé autour du centre de Marcoule, le Pôle de valorisation des sites industriels (PVSI). PVSI devra notamment permettre le développement de technologies innovantes, leur standardisation et leur industrialisation.

Valorisation au-delà de la filière nucléaire

Afin d'être à même de séparer et recycler l'uranium et le plutonium, l'industrie nucléaire a développé un savoir-faire scientifique et technologique unique sur les procédés de séparation et de recyclage. Or, développer le recyclage des matières rares ou à forte valeur ajoutée est aujourd'hui devenu un enjeu industriel, économique et sociétal majeur pour nos sociétés européennes. Dans la droite ligne de sa mission historique de transfert de la recherche à l'industrie, le CEA DEN a donc entrepris de mettre son savoir-faire et ses compétences au service de l'industrie française pour aider à l'émergence de procédés et de filières industrielles de recyclage des métaux stratégiques.

Téléphones portables, ordinateurs, écrans plats, éoliennes, panneaux solaires, véhicules électriques ... les métaux stratégiques comme le niobium, le platine, les terres rares ou le tantale sont aujourd'hui devenus des constituants indispensables des objets de haute technologie, en particulier dans l'électronique ou les énergies renouvelables. Le développement économique des industries européennes nécessitent donc de maîtriser l'accès à ces ressources qui proviennent aujourd'hui pour l'essentiel de l'étranger, notamment de Chine. Il y a donc un enjeu technologique majeur non seulement à être capable de recycler ces matières des produits en fin de vie ou des rebuts de production, mais également à être capable de les récupérer dans des minerais à basse teneur ou de composition complexe. Dans les deux cas, cela requiert des procédés de séparation innovants, performants et durables. En particulier, les procédés hydrométallurgiques présentent un potentiel important du fait de leur grande sélectivité et leur faible production de déchets. Or, il n'existe pas aujourd'hui en Europe de structure mutualisée au service des industriels capable de développer et qualifier des procédés hydrométallurgiques de séparation, contraignant les industriels à qualifier leurs procédés sur des plateformes hors d'Europe.

C'est dans ce contexte que le CEA a initié le projet d'Institut Européen d'hydrométallurgie (IEH). Porté par le CEA avec douze partenaires académiques et industriels européens (au premier rang desquels les français Veolia et Eramet), l'IEH a été inauguré en juillet 2014. Ses objectifs sont :

- accélérer l'innovation en métallurgie extractive en créant un outil apte à faciliter le passage de technologies nouvelles à des niveaux de maturité technologique plus élevés ;
- contribuer à la création d'emplois en Europe, en France et en Région Languedoc-Roussillon en favorisant la ré-industrialisation ;
- faciliter la croissance et assurer le succès des entreprises en contribuant à la formation de futurs métallurgistes de haut-niveau et de techniciens compétents.

L'institut comprend la mise en service, à partir de 2016, de plateformes pilotes de qualification de procédés dont les bâtiments seront construits à côté du centre CEA de Marcoule dans le Parc régional d'activité économique Marcel Boiteux. Le soutien de la région Languedoc-Roussillon à l'Institut européen d'hydrométallurgie va notamment permettre de contribuer au financement de la première plateforme dite « bas débit » (8,5 millions d'euros) ainsi que les études de la deuxième dite « haut débit ».

En parallèle, le CEA contribue à la structuration de la recherche européenne dans ce domaine. C'est ainsi qu'a été créée en décembre 2014 sous la forme d'une association, un réseau européen sur la minéralurgie et la métallurgie

extractive des ressources minérales, appelé Prometia. Ce réseau a vocation à rassembler les principales équipes de recherche européennes dans ces domaines, les plateformes technologiques de démonstration et les industriels concernés. Il rassemble d'ores et déjà 18 partenaires et devrait rapidement s'élargir. Il permettra de favoriser la mise en réseau des équipes européennes de recherche pour répondre aux besoins des industriels tout en s'appuyant sur les réseaux de plateformes technologiques de démonstration, dont l'IEH.

Ces projets s'inscrivent dans la droite ligne du plan « recyclage et matériaux verts », l'un des 34 plans de réindustrialisation de la France initiés par le Gouvernement. Par ailleurs, une large part de son volume de R&D sera consacrée à la dépollution des effluents de procédés afin de promouvoir l'éco-conception des procédés. En ce sens, l'IEH est aussi lié au plan « Qualité de l'eau et gestion de la rareté ».



De gauche à droite : Vue aérienne du Parc régional d'activités économiques Marcel Boiteux © S. Le Couster/CEA - Expérience d'extraction de l'uranium en colonne pulsée de laboratoire. Préparation des échantillons avant analyse, par centrifugation (milieu). Emulsion dans le fût de la colonne pulsée (droite) © S. Le Couster/CEA