

La chimie pour la séparation et la gestion des déchets nucléaires

Bernard Boullis est professeur à l'Institut national des sciences et techniques nucléaires (INSTN) et enseigne également à l'École nationale supérieure de chimie de Paris et à l'École polytechnique. Après avoir dirigé le département « Radiochimie et Procédés » du CEA, il est aujourd'hui directeur des programmes portant sur « l'aval du cycle du combustible nucléaire » au CEA : retraitement du combustible usé, radionucléides à vie longue, séparation et transmutation, technologies innovantes pour de futurs systèmes nucléaires. Ce chapitre présente tous ces sujets de recherche¹, qui impliquent en particulier l'intervention des chimistes.

Le nucléaire occupe une large part dans la production d'électricité en France, près de 75 %, suite à des décisions prises au début des années 1970 en réaction au premier choc pétrolier. EDF exploite 58 réacteurs aujourd'hui en France, tous des réacteurs à eau pressurisée,

appelés REP, et qui utilisent la fission de l'isotope 235 de l'uranium (**Figure 1**). Cet isotope n'est pas le plus abondant dans l'environnement naturel (de l'ordre de 0,7 % d'uranium 235 et 99,3 % d'uranium 238, non fissile). Le combustible utilisé est un oxyde d'uranium enrichi

1. Voir aussi : B. Boullis, M. Lecomte, *Séparation et recyclage des actinides. Enjeux, avancées et perspectives* (2005). *L'Act. Chim.*, n° thématique : Sciences chimiques et déchets radioactifs 285-286 : 110-115.

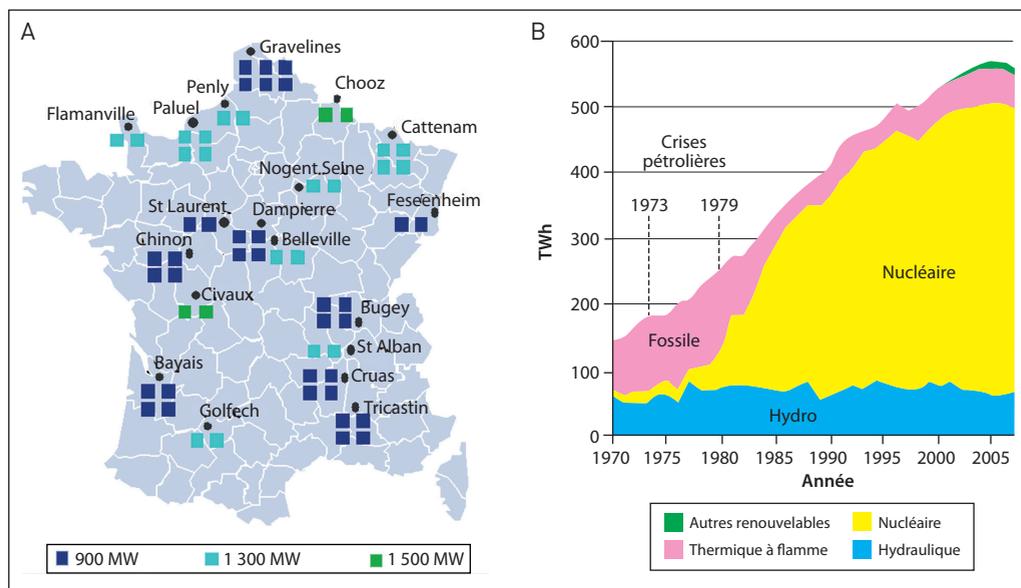


Figure 1

A. Le parc électronucléaire français comprend 58 réacteurs à eau (REP), traitant de l'oxyde d'uranium enrichi (UOX), fournissant 63 gigawatts d'électricité (GWe), soit plus de 410 TWh par an. **B.** Répartition de l'électricité produite en France par type d'énergie : 75 % de l'électricité française sont d'origine nucléaire.

Source : RTE

à quelques pour cent en uranium 235, dont la consommation annuelle est d'environ 1 000 tonnes par an pour l'ensemble du parc français.

Avant d'examiner les solutions envisageables pour une gestion durable des matières liées à la production d'énergie nucléaire, il paraît important de revenir sur les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire.

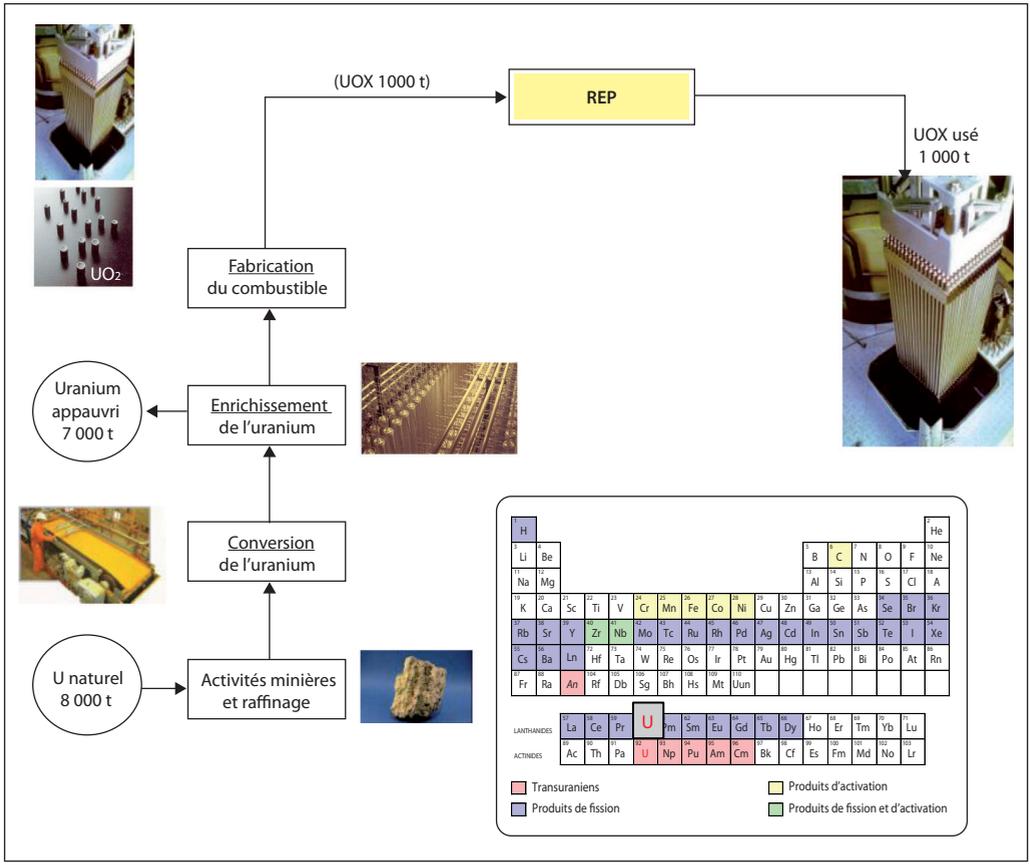
1 Le cycle du combustible nucléaire

1.1. Les étapes du cycle du combustible nucléaire

Le cycle du combustible est l'ensemble des opérations qui conduisent de la mine où l'on va chercher l'uranium jusqu'à la gestion des déchets (Figure 2).

On désigne l'ensemble des opérations qui mènent de la mine au réacteur sous l'ex-

pression *l'amont du cycle*. L'uranium y est extrait du minerai, concentré, purifié, converti, enrichi. On compte à peu près une quinzaine de transformations successives de l'uranium entre le moment où on le prend dans le minerai et le moment où il est conditionné en combustible et entre en réacteur – un vaste champ de jeu pour les chimistes, et aussi de très larges potentialités de progrès. La gestion des combustibles déchargés des réacteurs constitue ce qu'on appelle *l'aval du cycle*. Puisque l'on charge chaque année 1 000 tonnes d'uranium dans le parc de réacteurs, cela veut dire que l'on en retire 1 000 tonnes qui sont des combustibles dits « usés ». Dans ces réacteurs nucléaires, l'uranium s'est transformé : l'uranium 235 a fissionné et donné naissance à des *produits de fission*, éléments chimiques qui se trouvent distribués sur l'ensemble des colonnes du tableau



périodique de Mendeleïev (Figure 2). Il s'agit en opération d'environ 700 radionucléides, et on y trouve des solides, des oxydes, des métaux, des gaz, avec une très grande diversité de propriétés chimiques. Les propriétés radioactives des produits de fission sont elles aussi très diverses ; certains sont des éléments stables, d'autres sont très radioactifs mais à durée de vie très courte, d'autres encore sont moins radioactifs mais à durée de vie très longue. Une fois que le combustible est sorti du réacteur, les radionucléides à vie courte disparaissent peu à peu et il en reste environ une centaine au bout de quelques mois.

Au cours du fonctionnement du réacteur, l'isotope non fissile de l'uranium, le 238, a également évolué ; par cap-

ture de neutrons puis émission radioactive bêta moins, il a donné naissance à ce qu'on appelle des *éléments transuraniens*, éléments plus lourds que l'uranium. Il s'agit essentiellement de plutonium et d'éléments présents en moindres quantités – l'américium, le curium, le neptunium – globalement désignés sous le nom d'*actinides mineurs*.

À la sortie du réacteur, quatre années après y avoir été introduit, le combustible contient encore 95 % d'uranium résiduel, auquel s'ajoutent 4 % de produits de fission issus de l'uranium 235 et 1 % de transuraniens (environ 1 % de plutonium et 0,1 % d'actinides mineurs). Certains isotopes de l'uranium et du plutonium se prêtent à la *fission nucléaire* et peuvent donc être recyclés

Figure 2
 L' « amont du cycle du combustible » à gauche et l'« aval du cycle du combustible » à droite. Ordres de grandeur des concentrations des éléments présents dans le combustible (flux annuels indicatifs pour ~ 400 TWh) : uranium : ~ 95 % ; produits de fission : ~ 4 % ; transuraniens : ~ 1 % (essentiellement Pu, actinides mineurs ~ 0,1 %). REP = réacteur à eau pressurisée.

et utilisés de nouveau dans un réacteur. Le combustible utilisé contient ainsi à la fois des éléments qui ont une valeur – un potentiel énergétique – et des éléments très radioactifs non fissionnables qui en font un objet potentiellement dangereux.

1.2. Que faire des combustibles usés ?

Les options à retenir pour la gestion de ces combustibles usés doivent être construites sur cette double propriété. Il en existe trois principales (**Figure 3**) :

– une première option est celle de l'entreposage, où l'on conditionne le combustible usé de façon sûre en vue de le reprendre ultérieurement. Il ne s'agit que d'une solution d'attente, qui laisse ouvert le choix du mode de gestion ultérieur. L'entreposage concerne l'immense majorité (plus de 90 %) des combustibles qui ont été déchargés dans le monde à ce jour. Il s'agit d'à peu près 300 000 tonnes de combustibles usés ;

– deux options contrastées peuvent ensuite être mises en œuvre : on peut renoncer

Figure 3

Trois options pour la gestion des combustibles usés : l'entreposage (**A**), le stockage direct (**B**) et le recyclage (**C**).

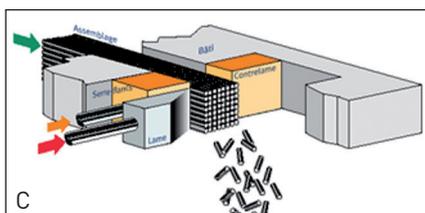
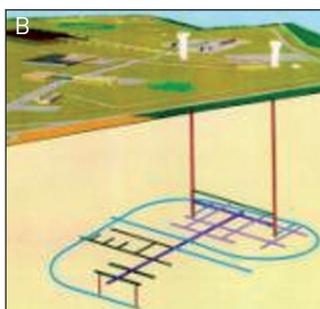
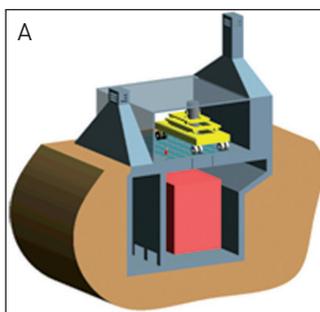


Figure 5

Procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) utilisant le tributylphosphate (TBP) (B) pour l'extraction liquide-liquide (A) de l'uranium et du plutonium des produits de fission (PF) et des actinides mineurs (AM), mis en œuvre dans l'usine de La Hague à la Pointe du Nord Cotentin (C).

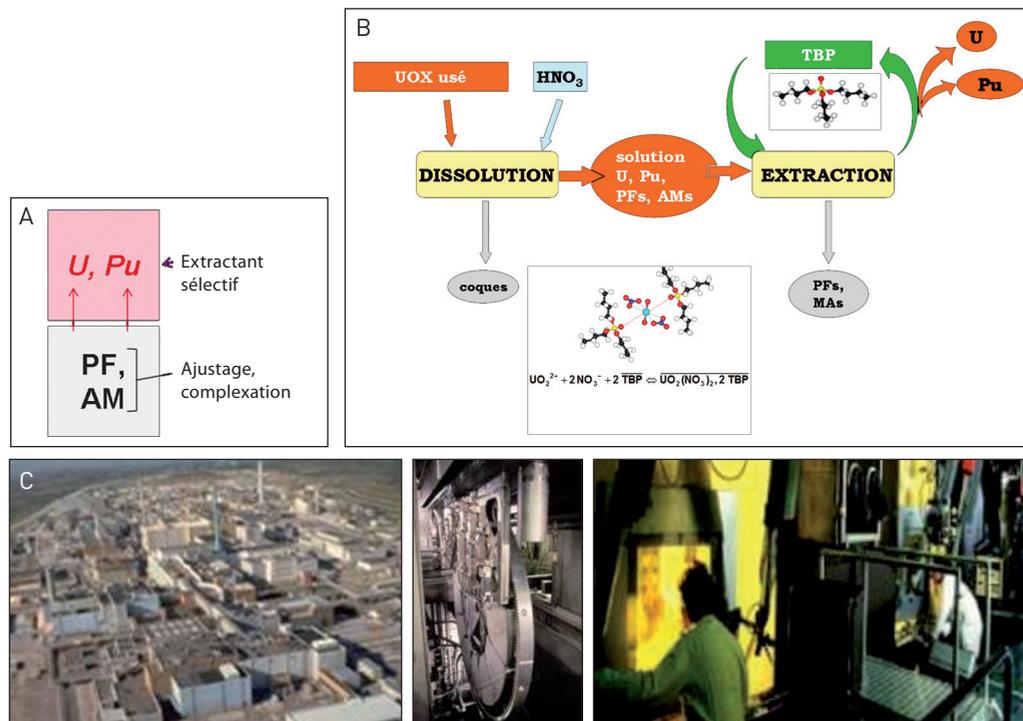
donc 950 tonnes qui peuvent se substituer à l'uranium extrait de la mine. La deuxième matière que l'on récupère est le plutonium, 1 % du combustible utilisé environ. La majeure partie des isotopes du plutonium est fissile, comme l'est l'uranium. On élabore par mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium appauvri des combustibles mixtes appelés MOX, utilisés dans une partie des réacteurs REP du parc.

Des 1 000 tonnes sorties des réacteurs chaque année, il ne reste plus que 40 tonnes d'éléments (les produits de fission et les actinides mineurs) pour lesquels on n'a pas d'usage et qui vont constituer les déchets ultimes, de masse ainsi considérablement réduite par rapport à l'ensemble du combustible utilisé.

2.2. Le procédé PUREX, pour la séparation des éléments

La séparation des éléments intéressants du combustible utilisé utilise un procédé chimique classique, l'extraction liquide-liquide. Par dissolution à l'acide nitrique, on met tout le combustible (constitué principalement d'oxyde d'uranium irradié) sous forme d'une solution aqueuse qui contient donc l'uranium, le plutonium, les produits de fission et les actinides mineurs (Figure 5A).

La séparation proprement dite utilise l'affinité très sélective que présente une molécule organique, le tributylphosphate (TBP), pour l'uranium U et le plutonium Pu, éléments que l'on veut recycler (Figure 5B). Ce composé organique est conditionné dans une solution



organique immiscible avec la solution aqueuse. L'extraction des éléments d'intérêt que sont l'uranium et le plutonium de la solution aqueuse vers la solution organique se fait dans des colonnes d'extraction.

Les photos de la **Figure 5C** montrent une vue des conditions actuelles de mise en œuvre en France, à l'usine de La Hague à la Pointe Nord du Cotentin.

Cette opération de séparation, dont le concept est très simple, est technologiquement très complexe du fait de la sévérité du cahier des charges. Il va s'agir d'extraire l'uranium et le plutonium avec des *taux de récupération* (actuellement à La Hague, il est couramment de 99,9 % pour l'uranium) et des *taux d'épuration* importants vis-à-vis de tous les éléments qui les accompagnent. La concentration des éléments présents dans la solution, qui seraient des contaminants dommageables s'ils étaient réintroduits en réacteurs, doit obéir à des spécifications très strictes, avec des facteurs, *des taux d'épuration* qui sont de l'ordre de 10^8 .

On voit qu'il s'agit d'aller extraire de façon très sélective les éléments d'intérêt que sont l'uranium et le plutonium. Une amélioration du procédé serait, au-delà de l'utilisation de l'extractant le plus sélectif possible (le TBP ou un substitut éventuel), de chercher simultanément à retenir dans la solution aqueuse les éléments dont on ne veut pas qu'ils s'extraitent, au moyen de complexants sélectifs.

2.3. Des contraintes sévères

La technologie de mise en œuvre de ces opérations doit respecter de très sévères contraintes de mise en œuvre du fait de la présence de risques que l'on ne rencontre pas dans les autres industries. Ainsi, la *radioactivité des éléments* que l'on manipule oblige à les *confiner de façon très stricte*. Les opérations vont se dérouler derrière un mètre de béton pour protéger le personnel des radiations. Également, les installations et les procédés doivent y être *particulièrement fiables*, car les interventions en cas d'incident sont rendues difficiles par la radioactivité. Il faut encore citer le *risque de criticité*, qui est le risque d'occurrence d'une réaction en chaîne incontrôlée. Il oblige à mettre en œuvre toutes ces opérations de séparation dans des géométries très spécifiques, garantissant la non-occurrence de toute excursion critique.

Les colonnes d'extraction utilisées à La Hague sont de géométrie annulaire avec un noyau bore le long de l'axe. Le bore est un piège à neutrons et est introduit pour capter les neutrons émis de façon spontanée par les espèces présentes dans la solution (tel le plutonium) et éviter ainsi le développement d'une réaction en chaîne (incident de criticité).

L'industrie des matières nucléaires, qui peuvent aussi donner lieu à des applications non pacifiques, doit s'obliger à *un contrôle permanent des quantités de matière* pour pouvoir assurer qu'aucun détournement de matière n'a pu être opéré. Enfin, la *radiosensibilité des réactifs organiques*,

propriété qui désigne leur capacité à se dégrader sous l'effet du rayonnement, impose des contraintes spécifiques, tant pour la sélection des réactifs que pour gérer les sous-produits qui peuvent en être issus par radiolyse.

Le procédé PUREX est lié à la découverte au début des années 1940 des propriétés « miracles » de cette fameuse molécule, le tributylphosphate, qui allie une très grande sélectivité pour l'uranium et le plutonium par rapport à la majeure partie des autres éléments présents et une grande résistance au rayonnement. Elle permet donc de respecter l'essentiel du cahier des charges, mais son utilisation industrielle, qui a atteint sa maturité à la fin du siècle précédent, a requis de l'ordre d'un demi-siècle d'efforts de développement.

2.4. La gestion des déchets radioactifs dans le cadre du recyclage : vers le stockage géologique

Les déchets ultimes issus du procédé PUREX sont immobilisés dans une matrice

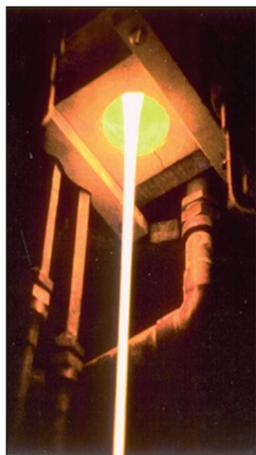
de verre conçue pour être particulièrement résistante puisque la radioactivité de ces déchets va rester dangereuse pendant des millénaires. On place le verre dans des contenants métalliques (les colis), qui restent stockés dans des puits ventilés tant que leur radioactivité est élevée et qu'ils dégagent une chaleur importante (Figure 6).

La Figure 7A montre l'installation en service à La Hague. Ainsi qu'indiqué plus haut, les volumes des déchets sont relativement faibles, l'ordre de grandeur en étant de 10 à 15 conteneurs de 200 litres de verre par réacteur et par an. Leur dangerosité est importante mais ainsi confinée au sein d'un nombre limité d'objets qui peuvent être entreposés sur les sites de production.

Après une période d'entreposage que l'on estime aujourd'hui de 50 à 100 ans, les colis de déchets vitrifiés devront être mis en place dans des sites géologiques appropriés. En France, ANDRA étudie la faisabilité d'un stockage dans une couche d'argile

Figure 6

Étapes du procédé de vitrification des déchets puis de leur stockage.



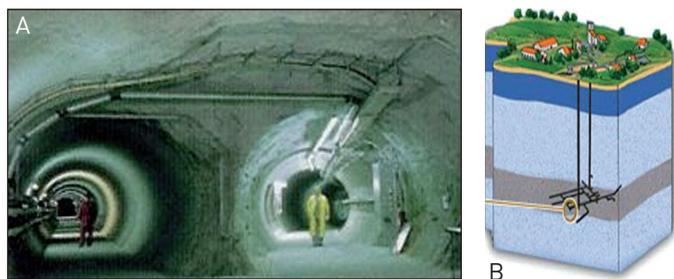


Figure 7

Vers le stockage géologique des déchets radioactifs.

d'une cinquantaine de mètres d'épaisseur située à environ 500 mètres de profondeur sur un site de l'Est de la France, entre la Meuse et la Haute-Marne. Une installation de stockage devrait y être mise en service à l'horizon 2025. La **Figure 7B** présente un schéma conceptuel du stockage.

Un des rôles de l'installation est d'éviter que l'eau ne remette rapidement en solution les éléments radioactifs qui ont été immobilisés. Des études ont donc été conduites sur la résistance des colis vis-à-vis de la lixiviation par l'eau. On considère aujourd'hui, sur la base des résultats qui ont été acquis en laboratoire, qu'avec la qualité des eaux présentes dans ce stockage souterrain, l'altération du verre pourrait être de l'ordre du micromètre tous les mille ans. La nécessité de prédire les comportements des matériaux à une échelle aussi éloignée pose évidemment un défi original pour ces études, qu'il faut aborder avec l'humilité qui convient.

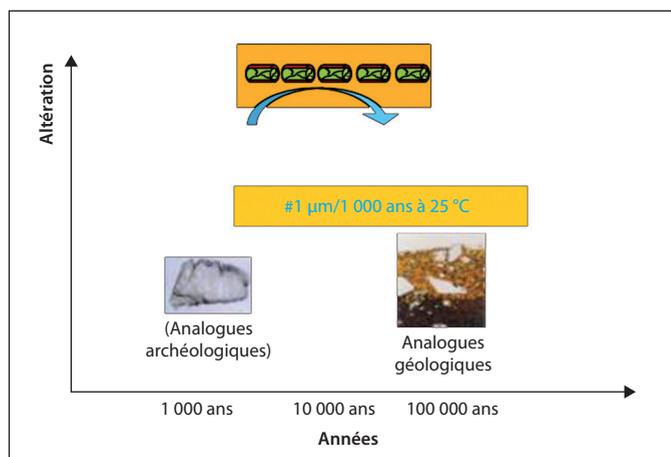
Des conditions « d'accélération du temps » sont ainsi développées en laboratoire, pour essayer d'observer en quelques années une altération qui se produirait au bout de plusieurs millénaires. L'observation des évolutions

très longues offertes par l'archéologie est aussi très instructive, comme l'a montré une collaboration avec le laboratoire d'archéologie du CNRS, qui analyse des objets en verre noyés en mer au large des Embiez il y a environ 2 000 ans. Après reconstitution de l'objet initial, on valide ainsi les modèles d'altération des verres dans des conditions qui, sans être exactement celles des verres nucléaires, permettent un « recalage » utile. Pour des temps plus longs, on étudie des analogues géologiques, comme certaines roches basaltiques.

La **Figure 8**, déduite des résultats de ces études, présente les ordres de grandeur calculés par l'Agence nationale

Figure 8

Prévisions sur l'impact de l'installation de stockage sur les habitants du voisinage au cours des millénaires où les déchets resteront significativement radioactifs.



pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA), qui fait des prévisions sur l'impact de l'installation de stockage. La figure ci-après montre que, selon ces estimations, la personne la plus exposée recevrait une dose de 1 μSv par an (mille fois moins que la radioactivité naturelle), un million d'année après la mise en stockage².

2.5. La recherche scientifique pour l'amélioration du recyclage

L'industrie du cycle du combustible en France a aujourd'hui atteint un stade de maturité remarquable : la stratégie du recyclage adoptée permet d'économiser environ 20 % de la ressource en uranium (l'utilisation du combustible MOX qui fournit à elle seule environ 10 % de la production de l'électricité nucléaire française). Elle permet également de limiter de façon très importante le volume des déchets ultimes (on a extrait l'uranium et le plutonium) et on réduit ainsi également la radiotoxicité à long terme et les risques de prolifération qui seraient associés à la présence de plutonium dans les déchets.

En ce qui concerne la mise en œuvre industrielle, les solutions actuelles sont également satisfaisantes et ma-

tures, et ne produisent qu'un minimum de déchets secondaires.

Quelles sont les principales voies de progrès ?

2.5.1. Accroître le taux d'utilisation du plutonium

Le recyclage du plutonium dans les réacteurs REP de la technologie actuelle n'est aujourd'hui opéré qu'une seule fois. Une évolution de sa composition isotopique intervient en effet lors de son utilisation, conduisant à une proportion accrue d'isotopes pairs non fissiles dans les réacteurs actuels et ceci dégrade la qualité des combustibles MOX qui en sont (ou en seraient) issus. Un premier axe de progrès serait donc de pouvoir *recycler de façon récurrente* le plutonium et l'uranium dans les réacteurs. Cela demande d'adopter une nouvelle technologie de réacteurs et de se diriger vers les réacteurs à neutrons rapides, lesquels peuvent fissionner l'ensemble des isotopes du plutonium : il s'agit là d'un programme technologique de grande ampleur.

Le multi-recyclage de l'uranium et du plutonium permettrait un considérable *accroissement de la ressource en matière énergétique* : il ouvrirait la voie à une extension drastique du taux d'utilisation de la ressource initiale d'uranium. La **Figure 9A** illustre les ressources fossiles (le gaz, le pétrole et le charbon) identifiées et « conventionnelles » (sans gaz de schiste ni uranium des phosphates) converties en Gigatep (tep = tonnes d'équivalent pétrole). Elles sont comparées aux ressources connues d'uranium

2. L'unité Sievert (Sv), en hommage au physicien suédois Rolf Sievert qui a travaillé sur la mesure des doses radioactives et leurs effets biologiques des radiations, est utilisée pour donner une évaluation de l'impact des rayonnements sur l'Homme. Elle exprime un débit de dose radioactive.

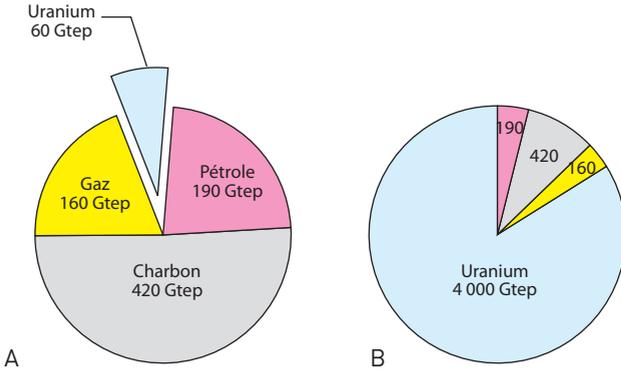


Figure 9

Le potentiel des ressources fossiles. Les ressources conventionnelles identifiées : **A)** avec utilisation de l'uranium en réacteurs à eau ; **B)** avec multi-recyclage de l'uranium et du plutonium en réacteurs rapides.

qui atteignent ainsi environ 10 % du total. En simulant une utilisation de cet uranium dans des réacteurs à neutrons rapides, on obtient le diagramme de la **Figure 9B** qui fait apparaître l'uranium comme, et de très loin, la principale ressource terrestre, représentant plus des trois quarts des ressources non renouvelables.

2.5.2. La gestion de la radiotoxicité à long terme

Un deuxième axe de progrès consiste à aller plus loin dans l'élimination des éléments du combustible usé pour arriver à des déchets ultimes potentiellement moins dangereux sur le très long terme. Il s'agirait d'éliminer les éléments à vie très longue dans l'espoir de faciliter la gestion des déchets.

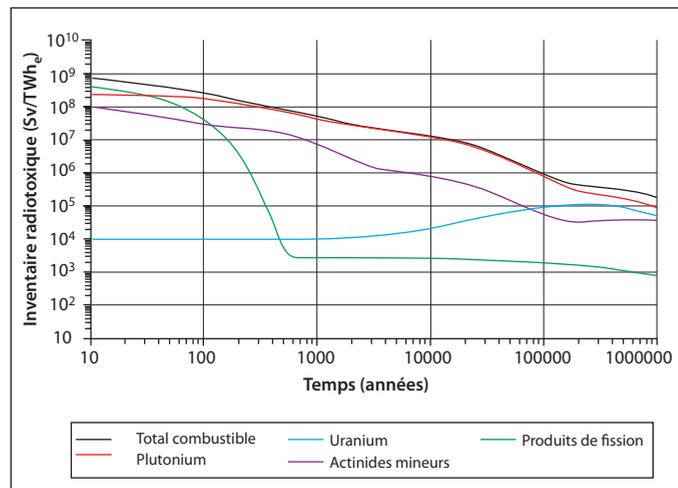
La **Figure 10** présente l'évolution de la radiotoxicité du combustible usé jusqu'à un million d'années : L'évolution de la toxicité totale (en noir), et la contribution des différentes familles d'éléments qui composent ce combustible usé (le plutonium (en rouge), l'uranium (en bleu), les produits de fission (en vert) et les actinides mineurs (en violet)). Dès que l'on a passé un siècle, le plutonium devient le contri-

buteur dominant à la toxicité. Cela apporte un argument *a posteriori* à la stratégie de recyclage qui non seulement diminue la masse du déchet ultime, mais qui en élimine ce qui serait le principal contributeur à sa toxicité à long terme. On note aussi qu'après un siècle la contribution des produits de fission – qui sont pour l'essentiel des éléments à vie courte – décroît de plusieurs ordres de grandeur.

Une fois le plutonium retiré (et recyclé), ce sont les actinides mineurs (un millième seulement de la masse des combustibles usés) qui apportent la contribution essentielle à la radiotoxicité à long terme des déchets ; si l'on souhaite

Figure 10

Radiotoxicité du combustible nucléaire usé. Après quelques siècles : Pu >> actinides mineurs >>> produits de fission.



la diminuer encore, on doit donc les extraire et les recycler pour les détruire.

Ainsi (*Figure 11*) sans actinides mineurs, les déchets nucléaires deviendraient peu radiotoxiques après quelques siècles. Ceci aurait un effet sur l'emprise surfacique de l'installation de stockage et les évaluations récemment menées avec l'ANDRA montrent que le gain pourrait être d'un facteur 10. C'est cela qui a motivé les recherches menées sur la séparation, en vue de leur transmutation, des actinides mineurs.

2.5.3. La loi de gestion des déchets radioactifs

Le Parlement a voté en juin 2006 une loi « pour une gestion durable des matières et des déchets radioactifs ». Cette loi reprend le principe de traitement des combustibles usés, le recyclage de certains constituants permettant de diminuer le volume et la toxicité du « déchet ultime » ; et elle indique que la solution de référence pour la gestion des déchets ultimes est le stockage géologique réversible. La loi a également fixé un calendrier. Le CEA doit évaluer pour fin 2012 les perspectives industrielles du concept de recyclage avancé

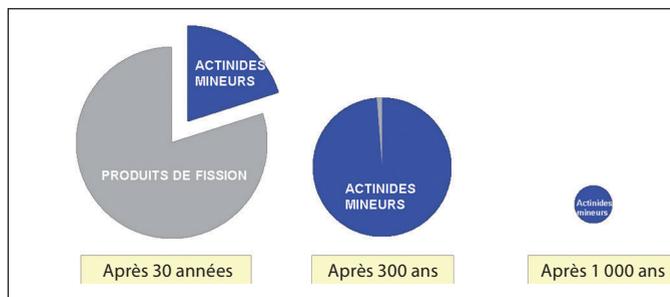
(et en particulier du recyclage de ces actinides mineurs) et l'ANDRA doit préparer une demande d'autorisation pour un stockage en vue d'une mise en service en 2025.

2.6. Un champ de recherche original pour la chimie

Le cas du technétium 99 illustre ce que peut théoriquement apporter la transmutation d'éléments radioactifs à vie longue : ce nucléide présente une période de 210 000 ans et décroît en ruthénium 99 stable. C'est donc un élément à vie très longue. Si ce noyau de technétium 99 capture un neutron, il se transforme en technétium 100, lequel décroît en ruthénium 100 (stable) avec une période radioactive de l'ordre de 15 secondes. Cette transformation conduit à un noyau, certes dans l'immédiat plus radioactif que le noyau originel, mais dont la radioactivité s'éteindra beaucoup plus rapidement : on passe d'un radioélément à vie très longue à un radioélément à vie très courte. Il serait très intéressant de pouvoir appliquer un tel schéma aux actinides mineurs, les éléments qui constituent l'essentiel de la radiotoxicité résiduelle

Figure 11

Après mille ans de stockage des déchets, il restera des actinides mineurs radiotoxiques.



des déchets ultimes après quelques siècles. Cependant, le schéma simple de la transmutation du technétium ne s'applique pas directement aux actinides mineurs pour lesquels il faut envisager plusieurs réactions nucléaires successives avant d'aboutir à leur fission, qui seule permet l'obtention de radionucléides de période radioactive moindre. Ce ne peut donc être obtenu qu'au bout d'un processus long et complexe, avec des recyclages multiples au sein de réacteurs aptes à provoquer leur fission (à cet égard, les réacteurs à neutrons rapides apparaissent les plus appropriés). Et il faut bien sûr commencer par les séparer du reste des déchets, ce qui a constitué un objectif de recherche important lors des deux décennies précédentes, en France mais aussi dans de nombreux autres pays.

Il s'agirait, en aval des opérations de traitement du combustible mises en œuvre aujourd'hui (dissolution du combustible usé puis extraction de l'uranium et du plutonium, voir plus haut) et avant vitrification (**Figure 12**), de mettre en œuvre une étape complémentaire spécifique

pour la récupération sélective de ces actinides mineurs.

L'objectif est en premier lieu l'extraction de l'américium (le principal contributeur à la radiotoxicité à long terme et à la puissance thermique résiduelle des colis dans les premiers siècles du stockage) ; on s'intéresse également, mais à un degré moindre, à l'extraction du curium (dans une approche plus complète). Ces éléments sont des actinides comme le sont l'uranium et le plutonium avec des propriétés chimiques particulières. Le TBP, l'extractant utilisé pour l'uranium et le plutonium, ne présente que très peu d'affinité pour ces actinides lourds ; il faut imaginer de nouveaux extractants.

Le cahier des charges de l'extractant est particulièrement sévère : il faut d'une part qu'il présente une affinité pour l'élément à séparer (ici l'américium et le curium), mais il faut aussi que cette affinité soit sélective (le milieu est très riche, avec des produits de fission aux propriétés chimiques très diverses) et l'extraction doit être réversible. Par ailleurs, les effets du milieu sont importants : la capacité des extractants

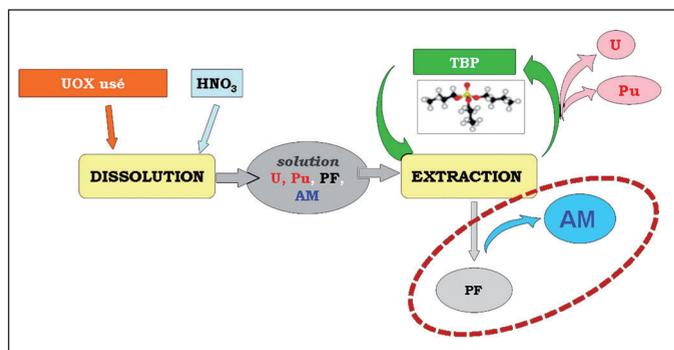


Figure 12

Le principe de la récupération des actinides mineurs en aval du procédé de traitement du combustible usé.

Entouré en rouge : des étapes complémentaires au procédé actuel de récupération d'uranium et de plutonium.

à opérer sous flux important de rayonnements est ici une contrainte majeure, qui se révèle critique. D'autres contraintes sont également à considérer : cinétiques de réactions suffisamment élevées, propriétés physiques adaptées à une séparation rapide des phases après contact, tolérance des procédés à la présence de sous-produits générés, capacité enfin à éliminer aisément ces derniers...

Cette recherche a donné lieu à des programmes foisonnants au sein de très nombreuses équipes, avec un apport considérable de la communauté académique qui a su se mobiliser sur ce sujet. Le CEA s'est orienté vers la famille des diamides, « donneurs durs » susceptibles de se lier aux actinides lourds et ne comportant pas de charge minérale (permettant ainsi d'éviter ou de limiter la formation *in fine* de déchets secondaires solides : une molécule ne comportant que des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, on peut espérer n'avoir que des sous-produits gazeux).

Et l'on a ensuite cherché à transformer les critères « de procédé » listés plus haut en critères « moléculaires »,

cherchant à optimiser l'architecture moléculaire des diamides afin qu'elle réponde au mieux au cahier des charges : plusieurs dizaines de molécules différentes ont ainsi été conçues, synthétisées et expérimentées sur des échantillons réels de produits radioactifs, dans les laboratoires du CEA.

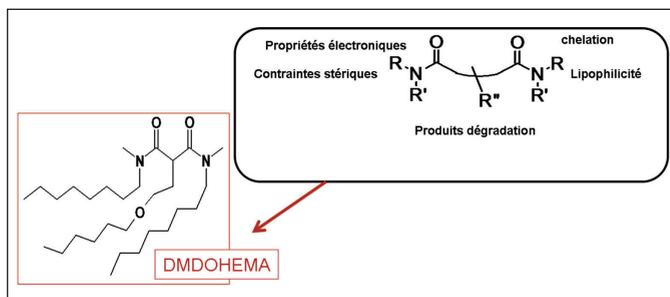
Au bout de plusieurs années d'efforts de conception et de synthèse, notre molécule de référence, la diméthyl-dioxydehexyléthoxymalonamide (DMDOHEMA) a été sélectionnée (Figure 13). Elle apparaît aujourd'hui, compte tenu de tout ce qui a été expérimenté, comme la meilleure pour répondre au cahier des charges.

L'étude du comportement sous rayonnements de cette molécule illustre bien la complexité de ce travail d'ingénierie moléculaire. Il a fallu pour les molécules présélectionnées imaginer et vérifier quels sont les sous-produits générés sous radiolyse, donc connaître les ruptures de liaisons probables et les produits résultants.

La molécule peut ainsi être optimisée avec ses points de fragilité, pour que la plupart des ruptures radiolytiques donnent naissance à des

Figure 13

La diméthyl-dioxydehexyl-éthoxymalonamide (DMDOHEMA), extractant retenu après un long travail d'optimisation (plusieurs dizaines de molécules synthétisées et expérimentées) pour répondre au cahier des charges.



produits que l'on saura gérer et éliminer. Il faut mener un travail complexe d'identification des produits formés, imaginer et valider les procédés pour les éliminer, vérifier l'innocuité des produits sur la mise en œuvre du procédé. Une molécule extractante étant sélectionnée, il est nécessaire de vérifier si elle peut donner naissance à un procédé industriel. On reproduit ainsi à l'échelle du laboratoire l'ensemble des opérations que l'on envisagerait dans une installation industrielle, afin de tester le procédé que l'on imagine et d'en évaluer les performances. On a ainsi expérimenté dans les installations du CEA de Marcoule, au sein de cellules blindées, à l'échelle de quelques kilogrammes, la viabilité de procédés de récupération de l'américium et du curium à partir d'échantillons de véritable combustible nucléaire usé.

On a démontré, à l'échelle du laboratoire, la faisabilité de séparation des actinides mineurs, avec des taux de récupération de l'ordre de 99,9 %.

La séparation des terres rares et des actinides

Si les diamides mis au point permettent la récupération de l'américium et du curium, ils conduisent également à l'extraction de lanthanides (éléments 4f) qui ont des propriétés chimiques très voisines de celles des actinides. Les extractants très performants pour les actinides le sont également souvent pour les lanthanides. Environ le tiers des produits de fission sont des lanthanides, ce qui

les rend cinquante fois plus abondants que les actinides mineurs dans les combustibles usés. Le travail de séparation des actinides mineurs (éléments 5f) est donc impérativement à poursuivre au-delà de l'étape déjà décrite : il s'agit de mettre au point la séparation entre terres rares et actinides mineurs.

À l'occasion de ces recherches, les chimistes n'ont pas été au bout de leurs surprises, comme l'illustre l'**Encadré « Un défi pour les chimistes »**.

Une approche plus « fine » doit être mise en œuvre pour séparer ces éléments aux propriétés voisines, essentiellement « durs » c'est-à-dire aptes à s'engager plutôt dans des liaisons de type « ionique ». Cependant, les actinides sont un peu moins « durs » que les lanthanides et peuvent être engagés dans des liaisons de nature partiellement covalente avec certains ligands ; c'est cette différence que l'on cherche à exploiter pour la séparation actinides/lanthanides, en concevant des extractants appropriés. Les ligands azotés en particulier, plus « mous », sont intéressants pour une complexation moins forte mais plus sélective des actinides ; mais si la compétition avec les lanthanides est ainsi surmontée, de tels extractants ont un caractère basique prononcé et c'est la compétition avec le proton, très abondant dans ces milieux très acides, qui affecte l'extraction des actinides. Cette complexité supplémentaire a finalement conduit à la mise au point de systèmes extractants pluriels

UN DÉFI POUR LES CHIMISTES

La recherche de molécules présentant une affinité sélective envers les actinides s'est orientée vers des extractants à motif « pyridinique », les atomes d'azote étant présumés pouvoir être engagés dans des liaisons de nature partiellement covalente avec les actinides. Mais les diverses architectures synthétisées ne présentaient qu'une sélectivité médiocre, et encore fallait-il les mettre en œuvre en association synergique avec des anions lipophiles et après avoir considérablement abaissé la teneur en acide de la phase aqueuse. Soudain, une pépite, une molécule (« BTP », bis-triazinylpyridine) qui présente un facteur de sélectivité cent fois plus fort que les autres, en utilisation directe sur la solution acide (Figure 14) ! Elle est proposée la première fois par Kolarik dans le cadre d'un projet européen. De nombreux essais en laboratoire confirment que, oui, cela fonctionne ! Elle extrait cent fois mieux l'américium que l'euprium. Excitation !

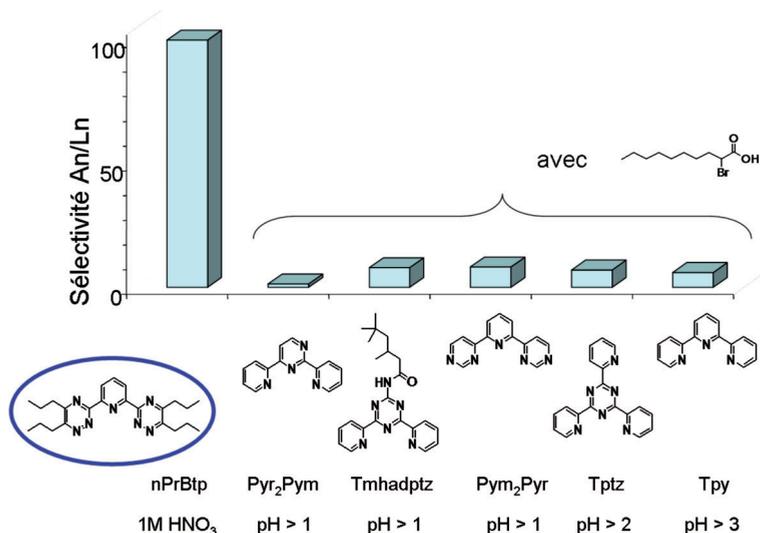


Figure 14

Selectivité actinides versus lanthanides : les « BTP » et les autres...

Il a fallu pourtant ensuite déchanter : la molécule était fragile et, en présence des solutions de fission, perdait ses propriétés en quelques jours (Figure 15). L'analyse des produits de dégradation permet l'identification des points de fragilité, ce qui conduit à imaginer des « BTP renforcées », qui restent efficaces et qui tiennent !!

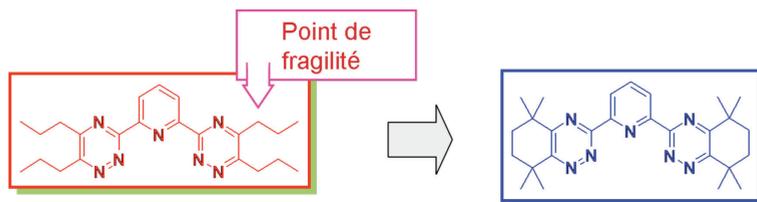


Figure 15

Après avoir identifié le point de fragilité de la molécule, les chimistes ont su la transformer par synthèse en une molécule plus stable en supprimant ce point de fragilité.

Reste une frustration : certes, on a su concevoir des molécules répondant à l'imposant cahier des charges qui s'impose à des extractants potentiellement industrialisables. Mais on reste très loin d'avoir identifié et maîtrisé les phénomènes fondamentaux qui sont à la base des performances observées (ce qui « fait » la sélectivité d'un extractant est la résultante de processus très divers et éminemment complexes).

C'est pourquoi le CEA s'est résolument engagé dans des collaborations avec le monde académique pour adresser ces diverses questions en cherchant à tirer le meilleur parti des diverses approches envisageables (tant théoriques qu'expérimentales) ; cela a en particulier abouti à la création de l'Institut de chimie séparative de Marcoule, associant le CNRS, l'université de Montpellier l'École de chimie de Montpellier et le CEA (Figure 16) – en vue de décrypter les mécanismes fondamentaux... qui sont complexes mais dont on espère qu'ils seront ainsi surmontés, pour nous doter des meilleurs outils pour la conception de futurs extractants, aptes à répondre aux objectifs de séparation des systèmes nucléaires de demain.

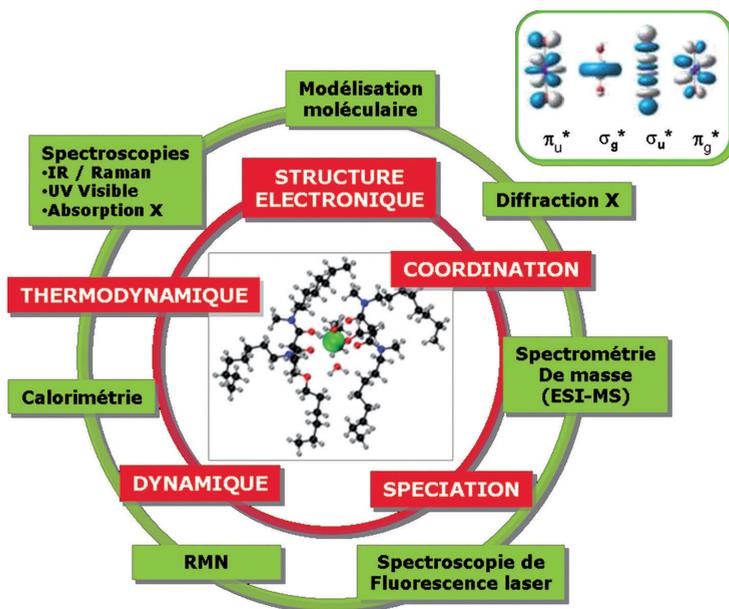


Figure 16

L'Institut de chimie séparative de Marcoule (CNRS - UM2 - ENSCM - CEA).

et complexes pour aboutir à l'extraction quantitative et sélective des actinides. Là encore, il a fallu appliquer la démarche exposée plus haut : identification de molécules d'intérêt, vérification de leurs propriétés, essais de procédés pour montrer la faisabilité, réalisations de pilotes à

l'échelle du laboratoire. Mais là encore, les résultats obtenus sur des installations pilotes ont été concluants : on sait, à l'échelle du laboratoire, extraire quantitativement et avec une grande sélectivité les actinides mineurs d'une solution de dissolution des combustibles usés.

Chimie séparative et cycle du combustible nucléaire : quel rôle, quels enjeux pour demain ?

Si l'énergie nucléaire est issue de la recherche des physiciens, la chimie y occupe aujourd'hui une place essentielle. La chimie séparative a permis, par ses développements dans l'amont du cycle (des activités minières à la fabrication des combustibles), l'avènement de systèmes nucléaires ayant aujourd'hui atteint leur pleine maturité industrielle. Ce sont maintenant les questions relatives à l'aval du cycle qui la placent au cœur des enjeux de « durabilité » : il est évident qu'une gestion durable des matières et des déchets radioactifs repose pour une très large part sur la capacité que l'on aura à opérer un recyclage efficace du combustible usé, qu'il s'agisse d'utiliser au mieux les ressources naturelles en uranium ou de limiter la nocivité des déchets produits.

L'Encadré « La séparation des actinides : bilan des recherches fin 2012 » synthétise l'état du savoir-faire actuel.

La recherche en chimie séparative est donc essentielle pour les systèmes nucléaires de nouvelle génération, aujourd'hui à l'étude. La complexité des processus chimiques mis en jeu, l'extrême diversité des propriétés des éléments présents dans les combustibles usés, la sévérité

LA SÉPARATION DES ACTINIDES : BILAN DES RECHERCHES FIN 2012

On sait récupérer l'uranium et le plutonium à l'échelle industrielle (procédé PUREX, **Figure 17**). Un nouveau concept, dit « COEX », a été mis au point pour une gestion conjointe de ces éléments.

En aval, les recherches ont permis de valider à l'échelle du laboratoire des étapes complémentaires, mettant en œuvre de nouveaux extractants, pour extraire l'américium (procédé EXAm), le cas échéant avec le curium (procédés DIAMEX et SANEX). On a également expérimenté un procédé qui permettrait de gérer de façon groupée l'ensemble des transuraniens (plutonium et actinides mineurs).

Ces résultats ont été rapportés dans un dossier remis au gouvernement fin 2012, répondant ainsi aux attentes de la loi du 28 juin 2006 relative à la « gestion durable des matières et déchets radioactifs ». Les recherches se poursuivent aujourd'hui, notamment pour optimiser et consolider les divers concepts mis au point.

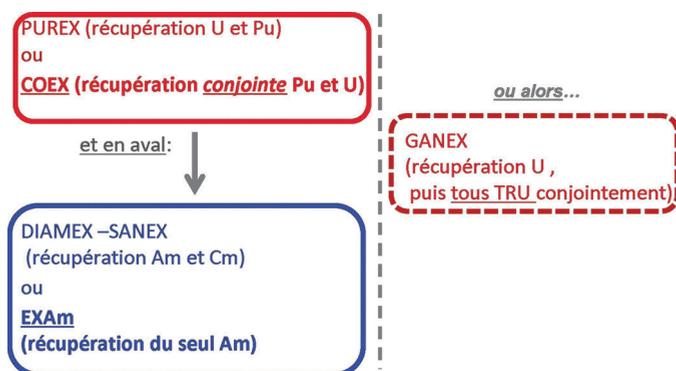


Figure 17

Les procédés de séparation des actinides : le bilan des recherches fin 2012.

des contraintes qui s'appliquent à des procédés opérant sur des matières radioactives, sont autant de challenges pour les ingénieurs chimistes, qui doivent pouvoir s'appuyer sur une recherche fondamentale de premier plan en ce domaine.

