

La chimie et sa R&D dans l'industrie nucléaire

François Drain est ingénieur de l'École de génie chimique de Nancy et travaille à AREVA depuis 1973. Il est actuellement directeur de l'unité d'expertise d'innovation pour la direction « ingénierie et projet » d'AREVA.

1 La chimie et la production d'électricité nucléaire

Quand on parle du nucléaire, on pense d'abord à la physique ; ainsi la radioactivité est un phénomène purement physique et Marie Curie a été d'abord prix Nobel de physique. Cependant, pour pouvoir isoler le radium, il a fallu d'abord de très fortes compétences en chimie, et Marie Curie a d'ailleurs obtenu le prix Nobel de chimie en 1911, huit années après son prix Nobel de physique (**Figure 1**).

On trouve la chimie à tous les étages (**Figure 2**) de la mise en œuvre de l'énergie nucléaire

[1], peut-être moins d'ailleurs dans le réacteur lui-même que dans les opérations annexes. Il faut citer d'abord l'extraction de l'uranium de la mine, puis la conversion de l'uranium pour fabriquer l' UF_6 qui va permettre les opérations d'enrichissement isotopique ; ensuite vient la fabrication du combustible destiné à être « brûlé » dans le réacteur. Après la sortie du combustible usé du réacteur, viennent les transformations effectuées dans les usines de retraitement comme celle de La Hague (site proche de Cherbourg) ou celle construite au Japon (en partie avec un transfert de technologie d'AREVA) qui

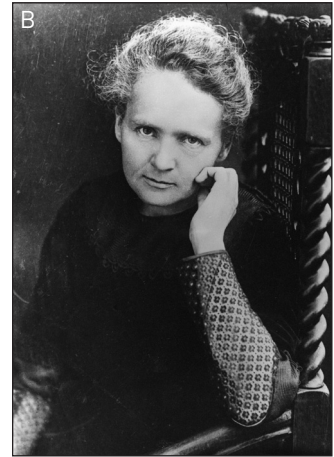
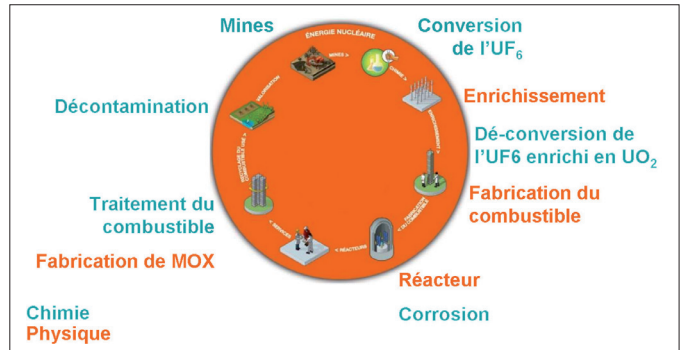


Figure 1
A. Tableau des éléments chimiques faisant ressortir la série des lanthanides (terres rares) et celle des actinides. Les éléments cerclés de rouge ont été découverts en 2000 pour l'élément 116 et 2006 pour l'élément 118.
B. Marie Curie a mis au point les techniques séparatives qui lui ont permis d'isoler l'élément radium. Elle a obtenu le prix Nobel de physique en 1903 puis de chimie en 1911.

Photo Marie Curie
 Source : Musée Curie (coll. ACJC)

Figure 2
 Dans le nucléaire, on trouve de la chimie à tous les étages !

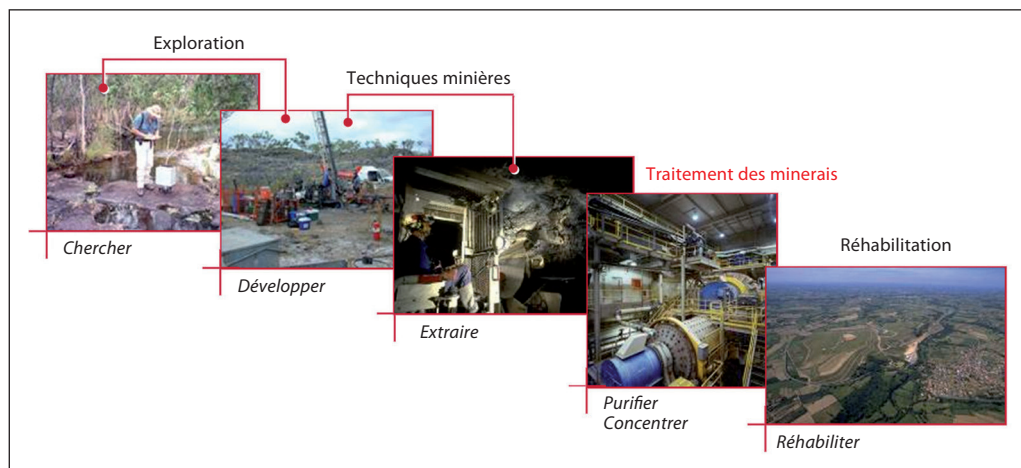


permettent recycler le plutonium et l'uranium. La chimie intervient à nouveau à des stades ultérieurs des opérations, pour remettre les sites en état après leur fermeture.

2 Le traitement des minerais d'uranium

Les techniques d'extraction du minerai d'uranium de la mine à l'aide d'excavatrices ou

autres machines sont du ressort de l'industrie mécanique, mais il faut ensuite traiter par la chimie le minerai brut (opérations désignées en rouge sur la **figure 3**). Enfin, en fin de vie d'une mine (c'est entre autres le cas en France pour les mines de Bessines et de Lodève), on doit procéder à la réhabilitation du site, opération qui fait appel partiellement à la chimie.



La première opération du traitement des minerais d'uranium est la lixiviation (Figure 4) – c'est-à-dire la mise en solution de l'uranium. La mise en œuvre dépend de la géologie du terrain et de la richesse du minerai. Sur la droite de la Figure 4, ISR désigne la technique *In Situ Recovery* actuellement mise en œuvre au Kazakhstan dans laquelle on injecte directe-

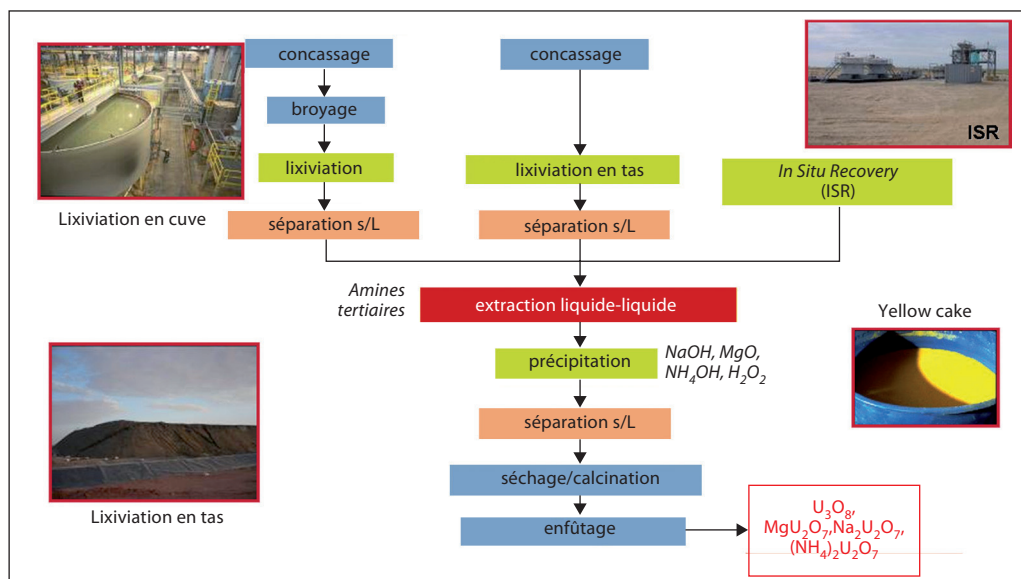
ment dans le sol la solution de lixiviation pour dissoudre l'uranium et le remonter vers l'usine. Dans le cas de minerais plus riches (exemple du Canada), on va utiliser le procédé de lixiviation en cuve ou en réacteur (à gauche sur la figure) ; dans le cas intermédiaire de concentrés de faible teneur (exemple de la mine d'Imouraren en cours de démarrage au Niger), on

Figure 3

Le traitement des minerais d'uranium, un des métiers du cycle industriel de la mine.

Figure 4

Les opérations du traitement des minerais d'uranium. L'aboutissement de ces opérations est le yellow cake, mélange d'oxydes d'uranium.



fait une « lixiviation en tas ». Dans cette technique, on étale le minerai sur des tas de plusieurs centaines de mètres de long et plusieurs dizaines de mètres de haut que l'on arrose au goutte-à-goutte par une solution de lixiviation ; celle-ci dissout peu à peu l'uranium et quelques autres produits et les conduit vers l'unité de purification.

L'étape de purification de l'uranium qui suit se fait par extraction liquide-liquide. Cette technique consiste à mettre en contact une solution aqueuse (qui contient l'uranium et quelques autres produits) avec un solvant organique (en général à base d'amines tertiaires). L'uranium extrait sélectivement (avec parfois quelques impuretés) dans ce solvant est concentré puis, après précipitation, récupéré sous forme

d'oxyde et envoyé dans les usines de purification finale sous la forme de *yellow cake*, mélange d'oxydes d'uranium.

Les opérations de traitement du minerai d'uranium sont résumées dans l'**Encadré « Le traitement des minerais d'uranium »**. On utilise souvent de l'acide sulfurique pour la lixiviation, à des températures variables (entre 30 et 65°) et des temps variables (de 3 à 10 heures). La purification par extraction se fait le plus souvent dans des grands mélangeurs-décanteurs (ils peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres) qui utilisent des amines comme extractants. Une réextraction – au carbonate par exemple – permet de récupérer l'uranium à peu près pur. Les impuretés restantes (molybdène, tungstène, vanadium, arsenic, zirconium), seront ensuite éliminées pour

LE TRAITEMENT DES MINERAIS D'URANIUM DES OPÉRATIONS CHIMIQUES – LA VOIE ACIDE

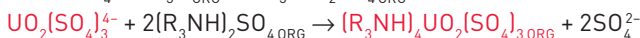
Lixiviation avec l'acide sulfurique (T = 30-65 °C, t = 3-10 heures)

- Oxydation : $\text{UO}_2 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$.
- Complexation : $\text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$.

Très bon rendement (U résiduel < 70 g/t), mais faible sélectivité.

Purification par extraction liquide-liquide avec des amines tertiaires

- Extraction :



- Réextraction :



La présence des impuretés formant des complexes anioniques (Mo, W, V, As, Zr...) peut conduire à :

- une augmentation de la consommation d'extractant ;
- l'existence des étapes supplémentaires de purification en aval du procédé.

arriver à la pureté nécessaire pour l'utilisation en réacteur nucléaire.

3 La purification des concentrés miniers

L'opération suivante est la purification des concentrés miniers (**Encadré : « La purification des concentrés miniers. Des opérations chimiques ! »**). Elle est mise en œuvre en France par AREVA dans des unités sises à Narbonne (Malvésii) dans le département de l'Aude et à Pierrelatte (Drôme). On dissout les concentrés avec de l'acide nitrique puis on purifie par extraction liquide-liquide dans des colonnes agitées. Le solvant, sélectif de l'uranium,

est le tributylphosphate (TBP) (que l'on utilise aussi pour les opérations de retraitement) qui permet d'atteindre la pureté voulue.

4 La conversion de l'uranium

La conversion de l'uranium désigne l'ensemble des opérations qui conduisent du mélange d'oxyde issu du traitement du minerai au tétrafluorure d'uranium puis à l'hexafluorure d'uranium, la forme gazeuse utilisée pour réaliser l'enrichissement isotopique. Suivant les opérations dans l'ordre chronologique (**Figure 6**), on rencontre, après la dissolution et la purification déjà décrites, la dénitruration.

LA PURIFICATION DES CONCENTRÉS MINIERES – DES OPÉRATIONS CHIMIQUES !

Dissolution avec l'acide nitrique



Purification par extraction liquide-liquide avec tributylphosphate (TBP) (**Figure 5**)

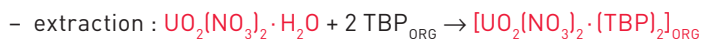


Figure 5

Colonnes d'extraction des composés miniers.



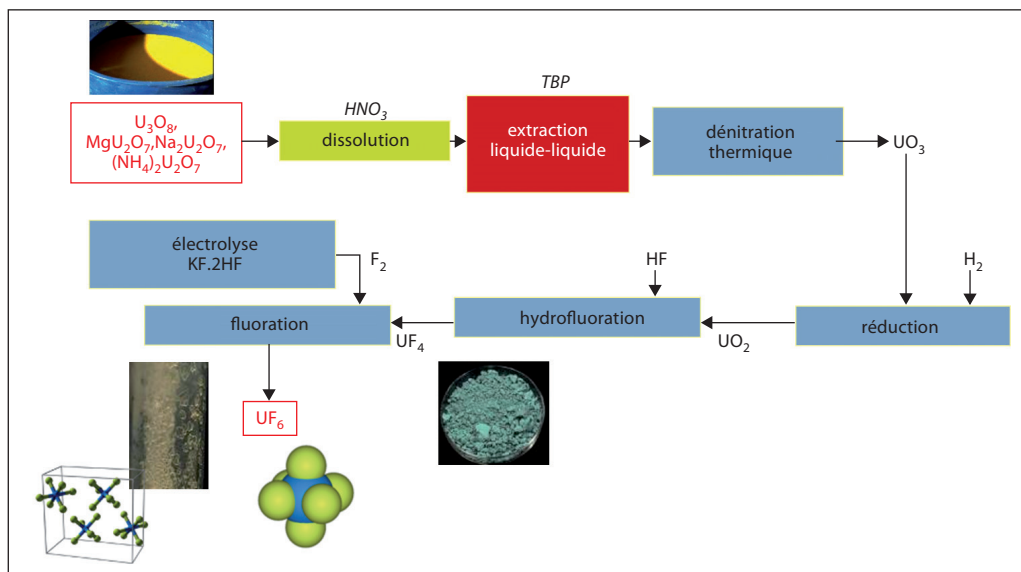


Figure 6

Les différentes opérations à mettre en œuvre pour la conversion de l'uranium de la forme oxyde issue du traitement du minerai à la forme hexafluorure nécessaire pour réaliser la séparation isotopique.

Celle-ci se fait actuellement par un procédé chimique qui produit des sels mais une technique de dénitrification thermique est en développement. Dans cette technique, la solution de nitrate d'uranyle se décompose sous l'effet de la température, et produit des vapeurs nitreuses et de l'oxyde UO_3 que l'on utilise pour la suite des opérations. Les vapeurs nitreuses sont recombinaées sous forme d'acide nitrique, qui sera réutilisé à la dissolution.

L' UO_3 est ensuite réduit par de l'hydrogène en dioxyde UO_2 , puis attaqué par l'acide fluorhydrique qui le transforme en tétrafluorure UF_4 . Pour les opérations d'enrichissement isotopique (voir plus loin), on utilise l'hexafluorure d'uranium, UF_6 qui a la propriété d'être gazeux à une température à peine supérieure à la température ambiante. L' UF_6 est produit à partir de l' UF_4 par contact avec le fluor dans un réacteur à flamme ; dans une

tour verticale d'une dizaine de mètres de hauteur, on injecte en haut l' UF_4 et le fluor, on obtient une flamme d' UF_6 et on récupère ce dernier en bas de la tour.

5 L'enrichissement de l'uranium. Fabrication du combustible

L'enrichissement (ou séparation isotopique) de l'uranium consiste à modifier les concentrations relatives des deux espèces isotopiques $^{235}UF_6$ et $^{238}UF_6$. La concentration naturelle est d'environ 0,7 % du premier et 99 % du second ; pour l'utilisation de l'uranium en réacteur, on doit avoir de 3 % à 5 % du premier et donc de 97 % à 95 % d'isotope 238. Cette opération se réalise soit par « diffusion gazeuse », soit par « centrifugation ». L'usine d'Eurodif par diffusion gazeuse a été arrêtée en 2012 et remplacée progressivement par l'usine dite GB2 (Georges-Besse 2)

qui a démarré en 2010 à Pierrelatte. Elle devrait atteindre sa pleine capacité dans quelques années. L'avantage de la centrifugation par rapport à la diffusion gazeuse est de consommer beaucoup moins d'énergie, ce qui permet aux quatre réacteurs du Tricastin, qui étaient utilisés essentiellement pour l'usine Eurodif de diffusion gazeuse, d'être disponibles pour d'autres usages.

Après enrichissement, l'uranium, transformé en oxyde, est conduit dans les usines de fabrication du combustible (comme l'usine AREVA de Romans) où l'on engaine l'oxyde d'uranium fritté dans des tubes en zirconium pour utilisation dans le réacteur producteur d'électricité.

6 Traitement du combustible usé (Figure 7)

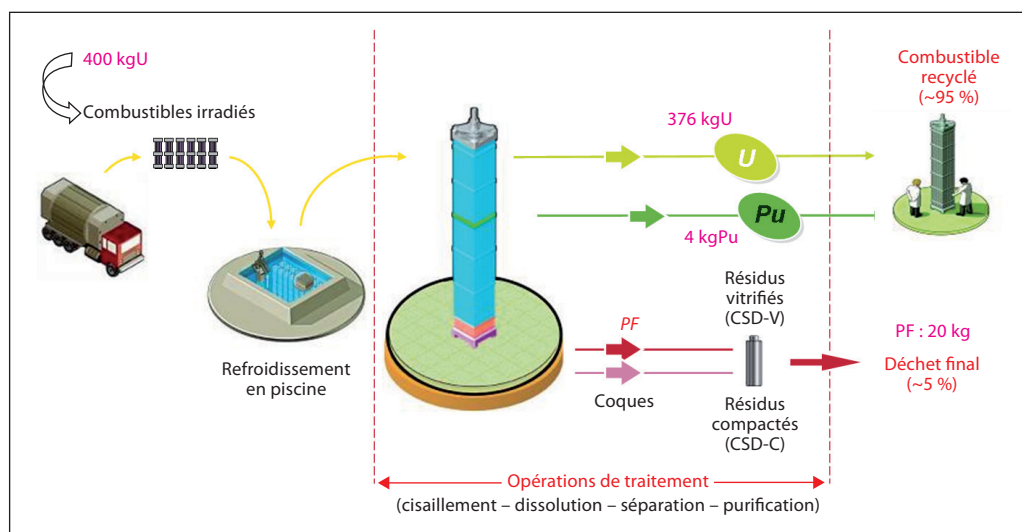
À la sortie du réacteur, le combustible est extrêmement radioactif – il est impossible

de l'approcher –, on laisse la radioactivité décroître pendant quelques mois dans les piscines des réacteurs puis pendant quelques années dans des piscines spécifiques (pour la France, construites à La Hague). Les temps de refroidissement moyens sont de quelques années, (entre 3 et 10 ans), suffisants pour la décroissance des produits de fission les plus actifs.

Après son utilisation dans le réacteur, l'élément combustible de départ, typiquement d'environ 400 kilos d'uranium pour les réacteurs à eau pressurisée français, s'est modifié ; usé, il contient de l'ordre de 370 kilos d'uranium, de 4 kilos de plutonium (environ 1 %), une vingtaine de kilos de produits de fission plus les « actinides mineurs » tels que curium, américium et neptunium, qui ne sont pas facilement recyclables. Les opérations de traitement commencent par un passage en « cisaille » – en fait une déchiqueteuse – qui l'éclate

Figure 7

Les principales étapes du recyclage du combustible irradié (ou combustible usé).



en petits éléments ; elles se poursuivent par la « dissolution » où l'on introduit ces éléments dans une solution d'acide nitrique bouillant qui va dissoudre la quasi-totalité de ce qui est contenu dans le combustible. La solution obtenue, qui contient l'uranium, le plutonium, les produits de fission, les actinides dans de l'acide nitrique de normalité 3 ou 4 N doit être purifiée pour permettre le recyclage des matières. Les opérations chimiques à mettre en œuvre pour atteindre cet objectif sont décrites dans le *Chapitre de Bernard Boullis* de cet ouvrage [2] ; elles sont rappelées ci-après. Le procédé de retraitement utilisé est dénommé PUREX et permet de récupérer de l'uranium très pur, du plutonium avec lequel on fabriquera les combustibles MOX (ce raccourci de *Mixed OXides* désigne un mélange d'uranium et de plutonium recyclé comme nouveau combustible dans les centrales). D'un autre côté, on recueille

les produits de fission qui, bien qu'en faible quantité, sont responsables de la presque totalité de la radioactivité du combustible irradié ; ces produits de fission sont ensuite conditionnés dans des matrices de verre et stockés.

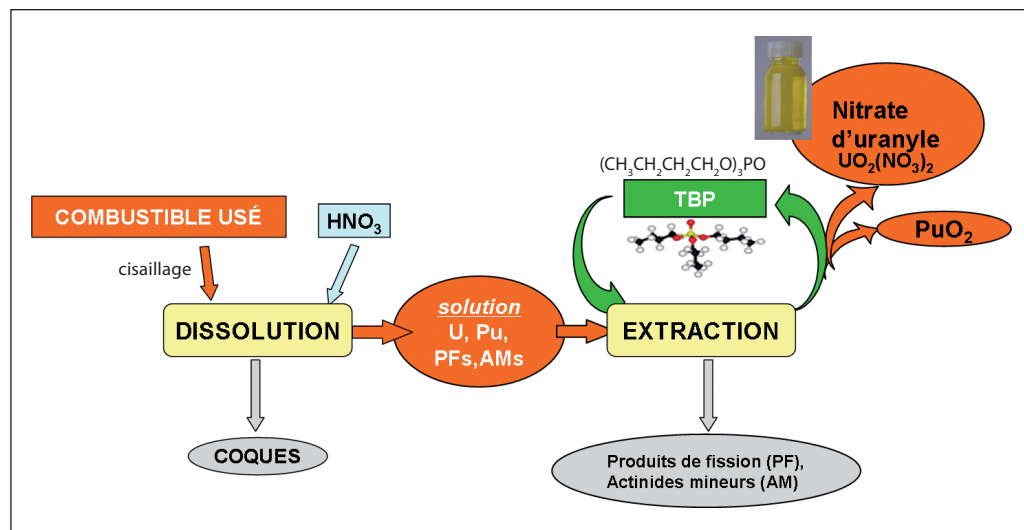
Restent cependant, sous forme de « coques », les éléments constitutifs de la structure de l'assemblage, constituée de zircaloy ; rincés pour être débarrassés des traces d'uranium, plutonium ou de produits de fission, ils sont ensuite compactés pour constituer un colis pour stockage ultérieur.

Figure 8

Procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). La dissolution en acide nitrique est suivie de trois cycles d'extraction liquide-liquide : un cycle pour la décontamination et la séparation U/Pu, un cycle de purification poussée de l'uranium et un cycle de purification et concentration du plutonium.

7 Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction)

Le procédé PUREX (*Plutonium Uranium Refining by EXtraction*) a été inventé par les Américains il y a plus de cinquante ans (Figure 8) ; il est construit autour d'une extraction liquide-liquide voisine dans son principe de celle du



traitement du minerai (voir plus haut) mais beaucoup plus complexe à mettre en œuvre car s'exerçant dans un milieu dont la radioactivité est extrêmement élevée du fait de sa forte concentration et de la présence, en plus de l'uranium et du plutonium, d'actinides mineurs et de produits de fission qui recouvrent une grande partie des éléments du tableau de Mendeleïev.

L'opération de purification dans le procédé PUREX comprend trois cycles d'extraction. Un premier cycle réalise le gros de la décontamination, c'est-à-dire sépare les produits de fission d'une part et les matières à recycler – l'uranium et le plutonium – d'autre part. Le facteur de décontamination de cette opération est de l'ordre du million. Toujours dans ce même cycle, on sépare l'uranium du plutonium en jouant sur la dépendance de l'opération d'extraction par rapport à l'état chimique des éléments. L'uranium de la solution, qui est à la valence 6, comme le plutonium, qui est à la valence 4, sont extractibles par le TBP. Pour les séparer l'un de l'autre, on utilise des réactions d'oxydoréduction qui passent le plutonium à la valence 3, qui, elle, n'est pas extractible par le TBP.

Dans deux cycles d'extractions complémentaires, on termine la purification de l'uranium en particulier vis-à-vis du neptunium, l'un des actinides les plus gênants du fait de sa durée de vie extrêmement longue, et celle du plutonium, dans lequel restent encore quelques traces de produits de fission qu'il

s'agit d'éliminer avant de le concentrer pour l'opération suivante, sa conversion en oxyde nécessaire pour son utilisation en MOX.

Le procédé de conversion du plutonium en oxyde utilisé, la conversion oxalique, l'est depuis plusieurs dizaines d'années en France comme en Angleterre ; c'est un procédé éprouvé qui a l'avantage de ne produire aucun résidu, favorisant la gestion des déchets, un souci constant dans l'industrie nucléaire.

8 La gestion des déchets radioactifs

La dernière étape du cycle est le conditionnement des déchets et l'aspect qui concerne particulièrement la chimie en est la vitrification des produits de fission qui sont ceux où est concentrée la presque totalité de l'activité radiologique. Qui dit vitrification dit haute température, plus de 1 000 °C (*Figure 9*). La technologie de la vitrification doit être compa-

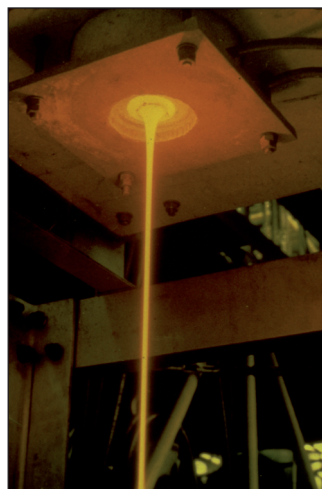


Figure 9

Une étape de la vitrification des produits de fission.

tible avec ces hautes températures ainsi qu'à des niveaux de radioactivités gigantesques qui demandent des protections de l'ordre de 2 m de béton pour les murs des cellules dans lesquelles sont mis en œuvre ces procédés. Le volume final du déchet vitrifié est de l'ordre de grandeur de 100 à 150 litres pour une tonne de combustible.

Les déchets de moindre activité sont soit compactés soit cimentés, de façon à pouvoir ensuite aller vers un stockage approprié (surface ou profondeur selon le niveau d'activité).

9 Étude de la corrosion

On ne peut pas parler de chimie dans le nucléaire sans parler de corrosion. Dans l'amont du cycle, on doit faire face à la corrosion due au fluor, au niveau des réacteurs à celle qui est due aux conditions sévères de températures de 300 à 400 °C et de pressions supérieures à 150 bars. Dans l'aval du cycle, les problèmes de corrosion sont essentiellement dus à l'emploi de l'acide

nitrique dans les appareils chauds – les cuves de dissolution où on est bouillant – ou dans les systèmes de récupération acide mis en œuvre pour que les rejets en nitrate soient réduits. Par ailleurs, on manipule de l'uranium mais aussi du plutonium, du neptunium qui sont des éléments particulièrement corrosifs.

Pour se prémunir de la corrosion, la première mesure est de choisir les matériaux judicieusement : des aciers spéciaux ou des matériaux plastiques – selon les températures des réactions – pour les milieux fluorés de l'amont du cycle ; des aciers spéciaux comme l'Inconel 600 pour les échangeurs de chaleur des réacteurs ; le zircaloy, qui a la propriété d'être transparent aux neutrons, pour les gaines de combustible. Pour l'aval du cycle, on utilise le zirconium qui résiste bien à la corrosion par l'acide nitrique.

Pour atténuer la corrosion, on peut aussi adapter les conditions physico-chimiques. Par exemple, lorsqu'on fait une évaporation, on peut la faire sous pression réduite ce qui permet d'abaisser la température et de réduire la corrosion.

Une maintenance active reste cependant nécessaire – remplacement régulier des fours à flammes par exemple dans l'amont du cycle, des échangeurs de chaleur au niveau des réacteurs ou des pots de fusion dans la vitrification. Dans l'aval du cycle, cette maintenance est compliquée par la forte radioactivité des milieux qui empêchent d'approcher des équipements et

Figure 10

Autoclave du centre technique dédié à l'étude sur la corrosion.



obligent à utiliser des cellules équipées de hublots et de télémanipulateurs.

Pour traiter les questions de corrosion, il existe un centre

technique dédié. Il s'occupe d'étudier la corrosion aqueuse, la chimie, l'électrochimie, la corrosion sous contrainte (*Figure 10*).

Le développement du nucléaire demande de la recherche en chimie

Il ressort de ce chapitre que la chimie est essentielle pour l'exploitation de l'énergie nucléaire, que ce soit pour purifier les matières au départ et répondre aux exigences en termes de qualité de produit ou pour les recycler ensuite de façon à optimiser l'utilisation des ressources. Le retraitement du combustible usé permet ainsi de gagner environ 20 % par rapport à l'utilisation de l'uranium en cycle ouvert.

L'industrie nucléaire poursuit des recherches scientifiques, soit dans ses propres laboratoires soit au moyen de collaborations avec des partenaires externes au premier rang duquel vient le CEA [3]. Cette R&D a permis de minimiser les déchets, d'améliorer la sûreté et de réduire les coûts de production. La position de leader d'AREVA dans le nucléaire – en particulier dans le cycle du combustible – est soutenue par le développement constant de la connaissance technique par le biais de réseaux d'expertise et d'investissements dans des projets de rupture multidisciplinaires à long terme.

Références

[1] P. Rigny, Le cycle du combustible nucléaire : de la mine d'uranium jusqu'au recyclage et aux déchets, *L'Actualité Chimique* n° 345, octobre 2010.

[2] P.B. Boullis, « La séparation et la gestion des déchets nucléaires », in : *Chimie et Enjeux énergétiques*, EDP Sciences, 2013.

[3] P.B. Bigot, « La chimie, une science au cœur des énergies d'avenir », in : *Chimie et Enjeux énergétiques*, EDP Sciences, 2013.

