



**HAL**  
open science

## Séparation de l'américium : Développement d'un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide

Cécile Marie, Vincent Pacary, Marie-Christine Charbonnel, Manuel Miguirditchian

► **To cite this version:**

Cécile Marie, Vincent Pacary, Marie-Christine Charbonnel, Manuel Miguirditchian. Séparation de l'américium : Développement d'un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide. *L'Actualité Chimique*, 2016, 108-409, pp.109-111. cea-02389253

**HAL Id: cea-02389253**

**<https://cea.hal.science/cea-02389253>**

Submitted on 2 Dec 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **Séparation de l'américium**

Développement d'un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide

Cécile Marie,<sup>1</sup> Vincent Pacary,<sup>1</sup> Vincent Vanel,<sup>1</sup> Manuel Miguirditchian<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Direction de l'Energie Nucléaire, Département de RadioChimie et Procédés, Centre de Marcoule, BP17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France.

Résumé : La séparation-transmutation des actinides mineurs des combustibles nucléaires irradiés permettrait de réduire significativement la radiotoxicité et la puissance thermique à long terme des déchets de haute activité. Une des stratégies considérée consisterait à recycler l'américium tout en laissant le curium avec les produits de fission vitrifiés. Dans ce contexte, le procédé d'extraction liquide-liquide EXAm a été développé pour séparer l'américium seul du curium et des produits de fission (dont les lanthanides). Cette séparation est difficile car ces deux éléments ont des propriétés physico-chimiques très similaires. Un autre procédé est également en cours de développement dans le cadre du programme européen SACSESS utilisant la molécule TPAEN comme complexant sélectif pour désextraire l'Américium dans une solution de faible acidité.

Mots-clés: américium, curium, lanthanides, extraction liquide-liquide

Summary: The separation of minor actinides from spent nuclear fuels would allow to significantly reduce the long-term radiotoxicity and heat power of vitrified high activity waste. One strategy would consider the recycling of americium alone, leaving curium in final waste with fission products. In this framework, a liquid-liquid extraction process called EXAm (Extraction of Americium) was developed to separate americium alone from curium

and other fission products (especially lanthanides). This separation is challenging considering very similar physico-chemical properties of americium and curium. In EXAm the selectivity is reached by introducing the TEDGA complexing agent in the high acidity feed solution of the process. Another process was also developed in the European SACSESS project using TPAEN ligand as a selective americium stripping agent in low acidity solution.

Keywords: americium, curium, lanthanides, liquid-liquid extraction

## 1. Introduction

En France, l'uranium et le plutonium sont recyclés des combustibles nucléaires usés grâce au procédé PUREX, mis en œuvre industriellement à l'usine de La Hague en Normandie. Après son passage en réacteur, un combustible nucléaire contient environ 96 % d'uranium, 1% de plutonium, 3 à 4 % de produits de fission et d'activation et moins de 0,1 % d'actinides mineurs (neptunium, américium et curium). Ce procédé d'extraction liquide-liquide utilise la molécule TBP (tri-*n*-butylphosphate) pour co-extraire sélectivement l'uranium et le plutonium en phase organique, tandis que le reste des produits de fission et les actinides mineurs restent dissous dans la phase aqueuse acide. Le plutonium peut ensuite être recyclé sous forme d'un nouveau combustible MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium). Le reste des produits de fission et les actinides mineurs présents dans les raffinats d'extraction sont actuellement confinés dans une matrice de verre coulé dans un conteneur en acier. Ces colis de haute activité sont entreposés en surface en attendant un éventuel stockage géologique profond.

La radiotoxicité à long terme des colis de déchets vitrifiés est principalement due aux actinides mineurs. Il faudrait 10000 ans pour que ces déchets atteignent de nouveau le niveau de radiotoxicité de l'uranium naturel au lieu de quelques centaines d'années si les actinides mineurs étaient séparés. Ces actinides mineurs pourraient ensuite être transmutés en

radionucléides à vie plus courte dans des réacteurs dédiés (ADS) ou dans les cœurs de réacteurs à neutrons rapides, si leur déploiement voit le jour dans le futur parc nucléaire français (réacteurs de génération IV).

Le neptunium, qui possède une chimie rédox particulière, peut être facilement séparé en adaptant la chimie du procédé PUREX. En revanche, l'américium et le curium ont des propriétés physico-chimiques très proches des lanthanides (Ln) qui sont des produits de fission de l'uranium. Leur séparation est plus difficile mais faisable comme l'ont démontrés les équipes du CEA avec le développement du procédé DIAMEX-SANEX (DIAMide EXtraction –Selective ActiNides EXtraction)<sup>[1]</sup> ainsi que les équipes européennes avec le procédé *innovative*-SANEX.<sup>[2, 3, 4, 5]</sup> Une des stratégies envisagées aujourd'hui consisterait à ne recycler que l'américium (et laisser le curium avec les produits de fission). En effet, après 100 ans, l'américium est le principal contributeur aux émissions de chaleur dans les déchets ultimes. Séparer cet élément permettrait donc de réduire l'impact thermique des déchets sur l'environnement et donc de réduire la surface nécessaire à un futur stockage géologique profond.<sup>[6, 7]</sup> De plus, le curium est un fort émetteur neutronique et son recyclage nécessiterait la mise en place de barrières biologiques importantes à toutes les étapes du procédé de re-fabrication du combustible. Il a donc été nécessaire de réfléchir à un nouveau procédé de séparation qui permettrait de récupérer l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX (solution hautement radioactive de produits de fission déjà débarrassée de l'uranium, du plutonium et du neptunium).

Il existe deux difficultés majeures pour la mise au point d'un procédé de récupération de l'américium seul : la séparation américium/curium et américium/lanthanides. En effet, ces éléments ont des propriétés physico-chimiques très semblables (rayons ioniques proches, acides durs selon la théorie HSAB, degré d'oxydation stable +III en solution, etc...), en particulier l'américium et le curium puisqu'ils sont juxtaposés dans le tableau périodique. Il

est donc très difficile de sélectionner un seul ligand qui soit capable de récupérer l'américium en une seule étape et sélectivement vis-à-vis des lanthanides ET du curium.

L'américium présente la singularité d'être oxydable aux états d'oxydation (V) et (VI). A ces degrés d'oxydation supérieurs à (III), l'américium peut être sélectivement extrait et séparé des cations trivalents.<sup>[8-10]</sup> Néanmoins ces procédés sont limités par la difficulté de stabiliser ces états d'oxydation en phase organique ce qui ne permettrait pas d'atteindre des taux de récupération élevés en un nombre limité d'étapes. Le procédé LUCA a également été développé pour récupérer l'américium sans chimie redox grâce à la sélection d'un extractant de type acide dithiophosphonique.<sup>[11]</sup> Au CEA le choix s'est porté vers la sélection de molécules de type « CHON » (carbone, hydrogène, oxygène et azote) pour permettre une combustion totale au cours de leur incinération et minimiser ainsi les déchets générés par le procédé. La combinaison d'un extractant en phase organique avec une molécule complexante en phase aqueuse a souvent été nécessaire pour atteindre des facteurs de séparation Am/Cm intéressants sans changement d'état redox.

Un nouveau procédé d'extraction liquide-liquide appelé EXAm a ainsi été développé au CEA pour séparer l'américium des produits de fission (dont les lanthanides) et du curium<sup>[12, 13]</sup> en utilisant la molécule complexante TEDGA (*N,N,N',N'*-tetraéthyl diglycolamide) pour séparer l'américium du curium. Ce procédé été développé à l'échelle du laboratoire avec des essais en haute activité réalisés à partir d'un raffinat PUREX réel en chaîne blindée. Un second procédé appelé EuroEXAm est en cours d'élaboration dans le cadre du programme européen SACSESS utilisant la molécule complexante TPAEN (*N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethylenediamine) pour désextraire sélectivement l'américium à faible acidité.<sup>[14,</sup>

15]

## 2. Développement du procédé EXAm

### a) Description du procédé

Dans ce procédé le solvant est constitué d'un mélange de deux extractants : un extractant neutre de type malonamide, le DMDOHEMA (*N,N'*-diméthyl *N,N'*-dioctyl hexyl oxyéthyl malonamide) et un échangeur cationique, l'HDEHP (acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique) dilués dans le diluant TPH (tétrapropylène hydrogéné). Le principe du procédé EXAm repose sur deux étapes successives principales (Figure 1):

- La co-extraction de l'américium et des lanthanides légers (La, Ce, Pr et Nd) par le DMDOHEMA en phase organique à partir du raffinat PUREX à forte acidité, étape qui permet de séparer l'américium du curium qui reste en phase aqueuse avec les PF et lanthanides lourds (*Séparation Am/Cm*) grâce à l'ajout du complexant TEDGA.
- La dés extraction sélective de l'américium du solvant chargé par complexation en phase aqueuse avec un acide polyaminocarboxylique (DTPA) à faible acidité (*Séparation Ln/Am*). Le DMDOHEMA n'extrait plus les lanthanides à faible acidité, il est donc relayé par l'échangeur cationique HDEHP qui permet de maintenir les lanthanides en phase organique tandis que l'américium est dés extrait.

Avant d'effectuer l'étape de dés extraction de l'américium, il est préalablement nécessaire de dés extraire le molybdène qui a été co-extrait avec l'américium dans le solvant. Sans cette étape, la présence du Mo occasionnerait une forte consommation du complexant DTPA ainsi qu'une pollution de la production d'américium. Cette étape supplémentaire est introduite entre la partie « Extraction » et la « Dés extraction Am » en utilisant l'acide citrique en tant qu'agent complexant et tampon afin de maintenir le pH proche de 3. Cette étape intermédiaire est également mise à profit pour neutraliser l'acide extrait dans le solvant et passer d'un milieu fortement acide ( $\text{HNO}_3$  4-5M) à un milieu pH2-3 par ajout de soude.

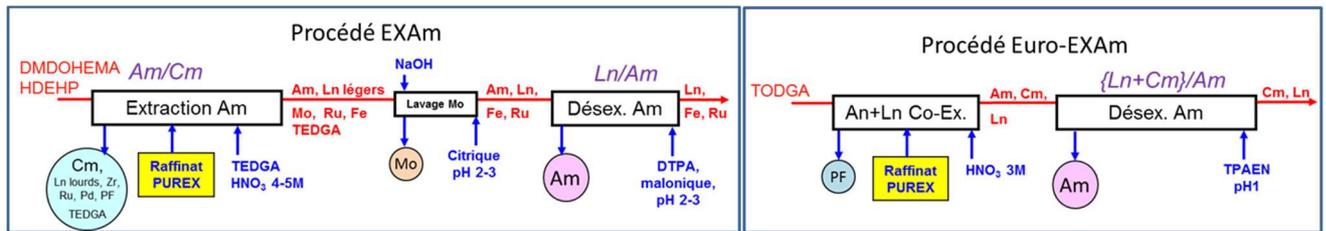


Figure 1. Schémas simplifiés des procédés EXAm et Euro-EXAm

Au cours de l'étape clé du procédé (« Extraction Am »), la sélectivité Am/Cm est améliorée grâce à l'ajout du complexant TEDGA en phase aqueuse qui permet d'augmenter le facteur de séparation Am/Cm de 1,6 à 2,5. Cette sélectivité plus élevée permet de réduire de 33% le nombre d'étages théoriques nécessaires à la séparation Am/Cm. Sur la Figure 2 sont représentés les coefficients de distribution (D) des lanthanides et actinides(III) en fonction de leur rayon ionique. En l'absence de TEDGA, le solvant {HDEHP + DMDOHEMA dans TPH} extrait quantitativement tous les lanthanides, américium et curium sans sélectivité marquée (*i.e.* les coefficients de distribution de ces éléments sont proches). L'ajout de l'agent complexant TEDGA en phase aqueuse permet d'y retenir préférentiellement les lanthanides lourds et le curium alors que les lanthanides légers et l'américium ont plus tendance à être extraits en phase organique par le DMDOHEMA.

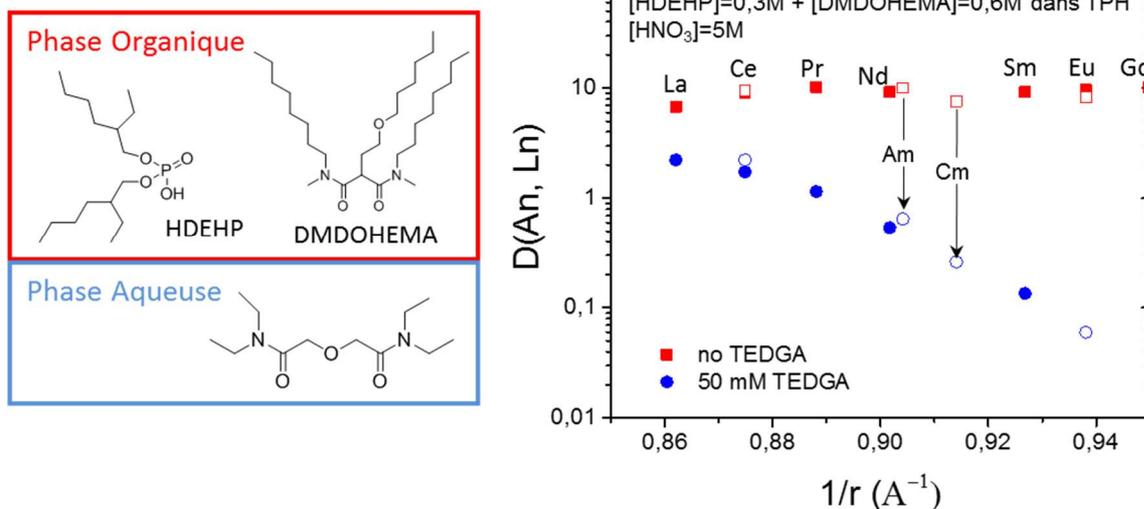


Figure 2. (gauche) Structures des molécules complexantes et extractantes utilisées dans le procédé EXAm; (droite) Coefficients de distribution des lanthanides et actinides avec et sans complexant TEDGA en phase aqueuse,<sup>[16]</sup>  $r$  = rayon ionique ( $\text{\AA}$ ).

#### b) Spéciation en phase aqueuse

Des études de spéciation en phase aqueuse ont permis de caractériser les espèces formées entre le ligand TEDGA et les cations trivalents lanthanide et actinide en phase aqueuse acide nitrique grâce à plusieurs techniques : Spectrométrie de Masse à Ionisation Electro-Spray (ESI-MS), spectrophotométrie UV-visible, microcalorimétrie et Spectroscopie Laser Résolue en Temps (SLRT) et calculs de dynamique moléculaire.<sup>[16]</sup> Ces études ont démontré que le ligand peut former trois complexes avec les lanthanides et actinides(III) avec une à trois molécules de TEDGA par cations (stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3). Avec les lanthanides légers comme le lanthane, les complexes 1:1 et 1:2 sont stables tandis que les lanthanides lourds forment préférentiellement des complexes 1:3 ce qui a été mis en évidence par la détermination des constantes thermodynamiques de complexation associées.<sup>[16]</sup> Ces résultats confirment que le pouvoir complexant du TEDGA augmente avec le numéro atomique le long de la série des lanthanides (du lanthane au dysprosium). Par analogie avec les lanthanides, le curium formerait également plus de complexes 1:3 avec le TEDGA que l'américium.

Ces données ont permis de décrire de manière réaliste la spéciation du TEDGA en phase aqueuse dans le procédé EXAm.

### c) Mécanismes d'extraction et sélectivité Am/Cm

Des expériences d'extraction ont par ailleurs été menées à l'échelle du millilitre (en tube à essais) afin de comprendre le comportement et l'impact du TEDGA sur le système extractant {DMDOHEMA + HDEHP}. Bien que la molécule de TEDGA soit soluble en phase aqueuse, elle est partiellement transférée en phase organique au cours de l'extraction des cations lanthanide et américium (son coefficient de distribution varie entre 0,02 et 0,2). Le partage du TEDGA entre les deux phases augmente avec la concentration d'acide nitrique de la phase aqueuse, ce qui peut s'expliquer par l'extraction du TEDGA sous sa forme protonnée {TEDGA-H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>}. En effet, dans une solution d'acide nitrique 5M, la forme protonnée du TEDGA est majoritaire à 75% ( $\log K_a = -0,25$ )<sup>[17]</sup> et peut former des adduits en phase organique avec le DMDOHEMA sous la forme {DMDOHEMA-TEDGA-H<sup>+</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>}. Le partage du TEDGA augmente en présence de cations ce qui peut s'expliquer par la co-extraction de certains complexes [Ln-TEDGA<sub>n</sub>]<sup>3+</sup>. En effet, des données d'extraction complémentaires<sup>[18]</sup> ont démontré que les complexes 1:3 formés préférentiellement avec les lanthanides lourds et le curium ne seraient pas extractibles en phase organique alors que les complexes de stœchiométries 1:1 et 1:2 peuvent être extraits par le solvant. Le TEDGA serait ainsi extrait sous la forme de complexes ternaires en phase organique avec le DMDOHEMA tel que représenté sur la Figure 3. Cette spéciation particulière des cations lanthanide est aussi transposable à l'américium et au curium. L'américium a un comportement intermédiaire entre les lanthanides lourds et les légers et peut former les 3 complexes de stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3, tandis que le curium formerait peu de complexes 1:1 et plus de complexes 1:3 ce qui le rendrait moins extractible et pourrait expliquer l'impact favorable du TEDGA sur la

sélectivité Am/Cm.<sup>[17]</sup> L'ensemble des équilibres de complexation et d'extraction mis en jeu dans le procédé EXAm sont schématisés sur la Figure 3.

En phase organique, il a été démontré que l'HDEHP forme des adduits avec le DMDOHEMA et participe à l'extraction des cations en formant des complexes mixtes avec le DMDOHEMA et les cations extraits.<sup>[19]</sup> Ces équilibres supplémentaires ne sont pas représentés sur la Figure 3 pour plus de clarté.

Comme l'illustre la Figure 3, la chimie du procédé EXAm est particulièrement complexe. Pour pouvoir modéliser le comportement de tous les cations à l'étape clé d'extraction à forte acidité, une cinquantaine d'équilibres ont été pris en compte pour construire un modèle thermodynamique le plus représentatif possible.<sup>[20, 21]</sup>

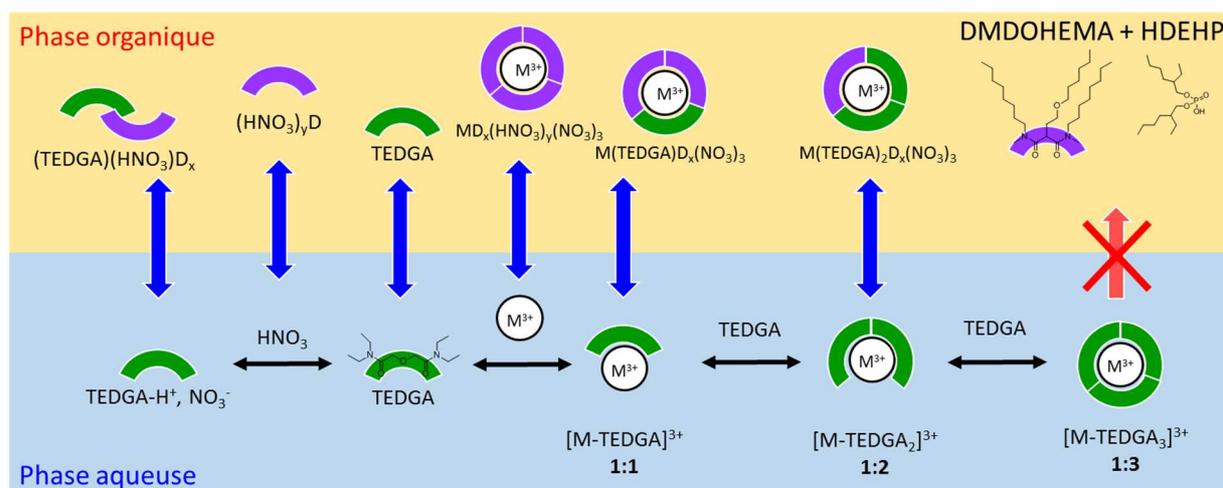


Figure 3: Représentation schématique des équilibres de complexation et d'extraction impliquant le TEDGA dans le système d'extraction EXAm (D = DMDOHEMA, M = Ln, Am, Cm). La participation de l'HDEHP aux équilibres d'extraction n'est pas prise en compte.

La faisabilité de ce procédé a été démontrée en 2010 au cours d'essais pilotes menés sur solutions simulées puis réelles de haute activité dans l'installation ATALANTE au CEA Marcoule.<sup>[22]</sup> Les appareillages utilisés pour les différentes étapes du procédé sont des

mélangeurs-décanteurs. Des études d'optimisation ont ensuite été poursuivies afin d'améliorer la compacité du procédé en l'adaptant au traitement d'un raffinat PUREX plus concentré.<sup>[13]</sup>

### 3 Développement du procédé Euro-EXAm

Un procédé alternatif au procédé EXAm est en cours de développement dans le cadre du programme européen SACSESS. Le procédé Euro-EXAm s'articule en deux étapes successives (Figure 4) :

- La co-extraction des actinides(III) et lanthanides(III) à forte acidité à l'aide de la molécule extractante TODGA (*N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide)
- La dés extraction sélective de l'américium par complexation avec la molécule TPAEN (*N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine) à pH=1 (*Séparation {Ln+Cm}/Am*).

Le solvant utilisé dans ce procédé est composé du TODGA dilué à 0,2 mol/L dans le TPH avec 5%<sub>vol.</sub> d'octanol (utilisé en tant que modificateur de phase pour augmenter la capacité de charge en cations). L'étape clé du procédé est ici la « Dés extraction Am ». Comme le montre la Figure 4, en l'absence de ligand TPAEN en phase aqueuse, le solvant extrait les lanthanides et actinides avec une sélectivité plus marquée pour les lanthanides lourds (Sm, Eu et Gd) et pour le curium. Le ligand TPAEN a été ajouté en phase aqueuse en raison de sa forte sélectivité Am/Cm,<sup>[23]</sup> ce qui permet de dés extraire sélectivement l'américium en augmentant le facteur de séparation Cm/Am de 1,2 à 3,4 (avec 10 mM de TPAEN à pH=1). De plus, dans ces conditions, l'américium est correctement séparé des lanthanides avec un facteur de séparation La/Am de 3,7 (le lanthane étant l'élément le moins extrait par l'extractant TODGA). Par conséquent, la forte affinité de la molécule TPAEN pour l'américium permet de séparer cet élément sélectivement du curium ET des lanthanides en une seule étape. La

molécule TPAEN a de plus l'avantage de ne pas se partager en phase organique (contrairement au TEDGA), simplifiant ainsi la chimie du procédé.

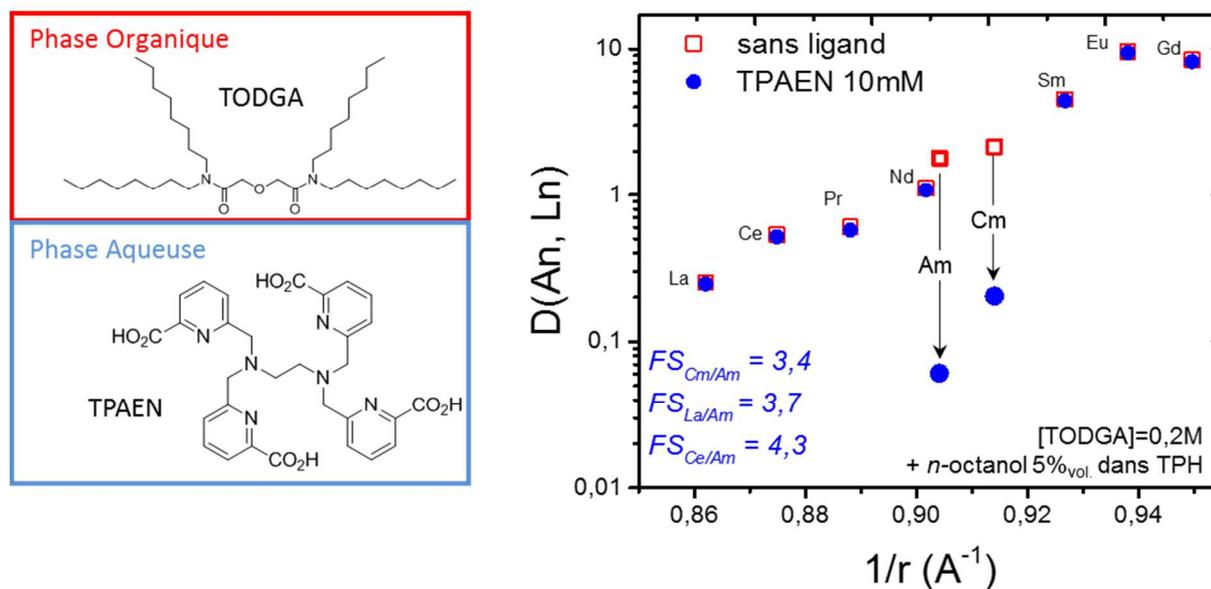


Figure 4. (gauche) Structures des molécules complexantes et extractantes utilisées dans le procédé Euro-EXAm; (droite) Coefficients de distribution des lanthanides et actinides avec et sans complexant TPAEN en phase aqueuse, pH=1,  $r$  = rayon ionique ( $\text{\AA}$ ).

La molécule TPAEN possède une solubilité en milieu aqueux limitée (maximum 10 mM dans l'eau). En conséquence, la présence de fortes teneurs en lanthanides a tendance à saturer le complexant et à rendre difficile la séparation de l'américium vis-à-vis des lanthanides légers (le lanthane et le cérium en particulier).<sup>[14]</sup> Il est donc important de maîtriser la concentration de cations arrivant à l'étape de « dés extraction Am » pour maintenir une bonne séparation de l'américium par rapport aux lanthanides légers. En revanche, le facteur de séparation Cm/Am est assez stable et peu influencé par la teneur en cations. La molécule TPAEN forme des complexes 1:1 en phase aqueuse avec l'américium et les lanthanides. Elle possède une bonne capacité de charge vis-à-vis de l'américium puisqu'avec une concentration de 2,5 mM de

TPAEN, il est possible de désextraire 1,3 mM d'américium, ce qui est très prometteur pour le développement d'un procédé à partir de cette molécule.

#### 4 Conclusion

La récupération de l'élément américium à partir d'un raffinat PUREX est une des stratégies envisagées afin d'optimiser le cycle du combustible dans un futur parc nucléaire (génération IV). Sa séparation des déchets nucléaires ultimes permettrait de réduire les émissions de chaleur à long terme dans les colis de verre et donc la surface nécessaire du site de stockage géologique profond. Cette stratégie ne peut avoir d'intérêt que dans le cadre d'un déploiement de réacteurs à neutrons rapides permettant la transmutation de l'américium en radionucléides à durée de vie plus courte. Dans ce contexte de nouveaux procédés de séparation par voie hydrométallurgique sont en cours d'élaboration pour évaluer la faisabilité et le coût d'une telle séparation. La faisabilité du procédé EXAm a été démontrée au CEA au cours d'essais haute activité à partir d'un raffinat PUREX réel. Un nouveau procédé est également en cours de développement à l'échelle européenne (Euro-EXAm). Dans les deux cas, l'étape clé est la séparation américium/curium, particulièrement difficile à atteindre aux vues des propriétés physico-chimiques très semblables de ces deux éléments. Dans le procédé EXAm, l'américium est co-extrait avec les lanthanides légers par le mélange de deux extractants DMDOHEMA et HDEHP et la sélectivité Am/Cm est améliorée grâce à un complexant aquo-soluble de type diglycolamide (TEDGA). Dans le procédé Euro-EXAm, l'américium est co-extrait avec tous les lanthanides et le curium par l'extractant TODGA puis il est séparé du curium par désextraction sélective avec le complexant TPAEN en milieu faiblement acide. La spéciation du TEDGA dans les deux phases du procédé EXAm a été étudiée et montre que le TEDGA peut se partager entre la phase aqueuse et la phase organique en formant des espèces de stœchiométries variées. Cette chimie est complexe à modéliser mais peut être responsable

de la sélectivité Am/Cm. Cependant, le TEDGA ne permet pas de séparer l'américium des lanthanides légers et du molybdène ce qui nécessite des étapes complémentaires (« Lavage Mo » et « Désextraction Am »). Dans le procédé Euro-EXAm, la molécule TPAEN reste en phase aqueuse et présente une forte affinité et une sélectivité marquée pour l'américium vis-à-vis du curium mais aussi des lanthanides légers. Le procédé est cependant limité en termes de concentration en cations en raison de la faible solubilité de la molécule TPAEN en phase aqueuse, ce qui limite les possibilités d'optimisation de sa compacité (concentration du raffinat PUREX initial et réduction des débits).

## Remerciements

Nous remercions le programme européen SACSESS pour le financement sur les études pour le développement du procédé Euro-EXAm.

## Glossaire

$D_A$ : Coefficient de distribution de l'élément A

$FS_{A/B}$ : Facteur de séparation entre A et B

DMDOHEMA : *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctylhexyloxyéthyl malonamide

EXAm: Procédé d'Extraction de l'Américium

Euro-EXAm: Procédé européen d'Extraction de l'Americium

PF : Produits de fission

HDEHP : Acide di-2-éthylhexylphosphorique

Ln: Lanthanides

An: Actinides

TEDGA : *N,N,N',N'*-tétraéthylidiglycolamide

TODGA: *N,N,N',N'*-tétraoctylidiglycolamide

TPAEN: *N,N,N',N'*-tétrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl] -éthylènediamine

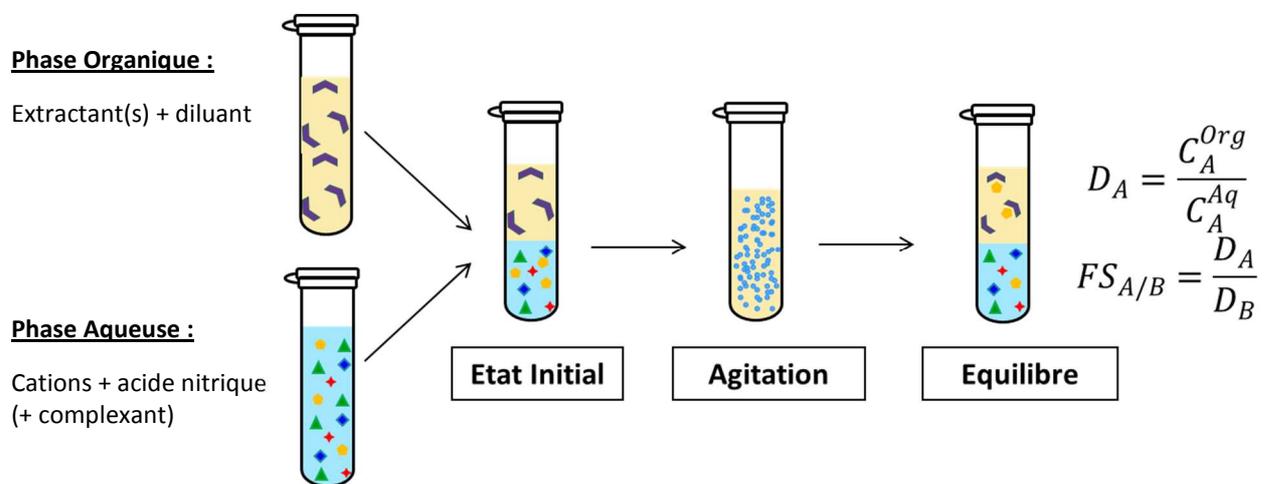
TPH: Tétrapropylène Hydrogéné

## Encadré

### Principe des procédés de séparation des actinides par extraction liquide-liquide

Le principe de la séparation des actinides par extraction liquide-liquide consiste à mettre en contact deux phases non miscibles : la phase organique (ou solvant) qui contient une ou plusieurs molécules extractantes dissoutes dans un diluent aliphatique (comme le TPH ou le dodécane) et la solution aqueuse contenant les cations métalliques (produits de fission, de corrosion et actinides) dans l'acide nitrique. Ces deux phases sont ensuite mises en contact sous agitation afin de former une émulsion (dispersion de fines gouttes d'une phase dans l'autre) afin de maximiser la surface de contact (l'interphase) entre les deux phases. Au cours de cette étape, les cations ayant une affinité pour la molécule extractante sont extraits en phase organique (comme l'américium dans le procédé EXAm par exemple) tandis que les autres cations restent en phase aqueuse. La séparation peut éventuellement être améliorée en ajoutant une molécule complexante en phase aqueuse initiale pour y retenir préférentiellement certains éléments et empêcher leur extraction. Les deux phases immiscibles sont agitées jusqu'à ce que les concentrations (activités) de chaque constituant dans les deux phases deviennent constantes et puissent être exprimées par une constante, appelée le coefficient de distribution,  $D_A$  (rapport des concentrations en phase organique et aqueuse à l'équilibre de l'élément A). Cette constante permet d'évaluer le pouvoir extractant d'un solvant tandis que la sélectivité est déterminée grâce au facteur de séparation entre deux éléments A et B (rapport des coefficients de distribution de A et B). Afin de développer un procédé de séparation, il est nécessaire dans un premier temps de déterminer ces grandeurs thermodynamiques à l'échelle du tube à essais (quelques millilitres) en fonction de différents paramètres (concentrations d'extractants, de cations, d'acide nitrique, température, etc...). Ces données d'extraction sont ensuite combinées à des études de spéciation en phases organique et aqueuse afin de proposer des mécanismes d'extraction et de complexation

représentatifs qui sont ensuite introduits dans un modèle thermodynamique. Ce modèle une fois intégré dans un code de simulation permet de dimensionner un schéma de procédé à contre-courant (nombre d'étages théoriques, débits, concentrations de réactifs, etc...) qui est ensuite mis en œuvre à l'échelle pilote dans des mélangeurs-décanteurs, des extracteurs centrifuges ou des colonnes pulsées. Le modèle permet alors de simuler les concentrations de chaque élément dans les différents étages du procédé et donc de le piloter pour atteindre les performances de récupération et de purification visées.



## Références

- [1] Baron P., Hérés X., Lecompte M., Masson M., Separation of the Minor Actinides: the DIAMEX-SANEX concept. *Proceedings GLOBAL Conference, Paris, France, 2001*,
- [2] Magnusson D., Geist A., Malmbeck R., Modolo G., Wilden A., Flow-Sheet Design for an Innovative SANEX Process Using TODGA and SO<sub>3</sub>-Ph-BTP. *Procedia Chemistry, 2012, 7, 245-250*.
- [3] Wilden A., Modolo G., Kaufholz P., Sadowski F., Lange S., Sypula M., Magnusson D., Mäkilä U., Geist A., Bosbach D., Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Demonstration of an Innovative-SANEX Process Using a Water Soluble BTP. *Solvent Extraction and Ion Exchange, 2015, 33(2), 91-108*.
- [4] Wilden A., Modolo G., Sypula M., Geist A., Magnusson D., The Recovery of An(III) in an Innovative-Sanex Process using a Todga-based Solvent and Selective Stripping with a Hydrophilic BTP. *Procedia Chemistry, 2012, 7, 418-424*.
- [5] Modolo G., Wilden A., Geist A., Magnusson D., Malmbeck R., A review of the demonstration of innovative solvent extraction processes for the recovery of trivalent minor actinides from PUREX raffinate. *Radiochimica Acta, 2012*,
- [6] Poinssot C., Rostaing C., Baron P., Warin D., Boullis B., Main Results of the French Program on Partitioning of Minor Actinides, a Significant Improvement Towards Nuclear Waste Reduction. *Procedia Chemistry, 2012, 7, 358-366*.
- [7] Poinssot C., Rostaing C., Grandjean S., Boullis B., Recycling the Actinides, The Cornerstone of Any Sustainable Nuclear Fuel Cycles. *Procedia Chemistry, 2012, 7, 349-357*.
- [8] Chartier D., Donnet L., Adnet J. M., Electrochemical Oxidation of Am(III) with Lacunary Heteropolyanions and Silver Nitrate. *Radiochimica Acta, 1998, 83, 129*.
- [9] Mincher B. J., Schmitt N. C., Tillotson R. D., Elias G., White B. M., Law J. D., Characterizing Diamylamylphosphonate (DAAP) as an Americium Ligand for Nuclear Fuel-Cycle Applications. *Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014, 32(2), 153-166*.
- [10] Runde W. H., Mincher B. J., Higher Oxidation States of Americium: Preparation, Characterization and Use for Separations. *Chemical Reviews, 2011, 111(9), 5723-5741*.
- [11] Modolo G., Kluxen P., Geist A., Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate. In *Radiochimica Acta, 2010; Vol. 98, p 193*.
- [12] Heres X., Baron P., Method for selectively recovering americium from an aqueous nitric phase *Patent, 2011, WO 2011/012563*
- [13] Marie C., Duchesne M.-T., Pacary V., Vanel V., Montuir M., Rudloff D., Bertrand M., Miguiditchian M., Separation of Americium from a Concentrated Raffinate by Liquid-Liquid Extraction. *Proceedings ISEC Conference, Würzburg, Germany, 2014, 105-110*.

- [14] Marie C., Duchesne M.-T., Russello E., Kaufholz P., Wilden A., Modolo G., Casnati A., Miguirditchian M., Development of a selective americium separation process using TPAEN as a water-soluble stripping agent. *Proceedings of Global 2015, Paris, France*, **2015**,
- [15] Heres X., Burdet F., Borrini J., Duchesne M.-T., Mazzanti M., Bernier G., Pellet-Rostaing S., Favre-Reguillon A., Lemaire M., Process for separating americium from other metallic elements present in an acidic aqueous or organic phase and applications thereof. *Patent*, **2011**, WO2012069573,
- [16] Charbonnel M. C., Berthon C., Berthon L., Boubals N., Burdet F., Duchesne M. T., Guilbaud P., Mabilille N., Petit S., Zorz N., Complexation of Ln(III) and Am(III) with the Hydrosoluble TEDGA: Speciation and Thermodynamics Studies. *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 20-26.
- [17] Chapron S. *Synthèse et évaluation de complexants aqueux pour la séparation américium/curium*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, **2014**.
- [18] Charbonnel M.-C., Miguirditchian M., Berthon C., Berthon L., Boubals N., Burdet F., Guilbaud P., Marie C., EXAm process: basic studies related to the complexation and the extraction of cations. *ATALANTE 2012 Scientific Highlights*, **2012**, 64-66.
- [19] Muller J., Berthon C., Couston L., Zorz N., Simonin J.-P., Berthon L., Extraction of Lanthanides(III) by a Mixture of a Malonamide and a Dialkyl Phosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2016**, 1-20.
- [20] Pacary V., Burdet F., Duchesne M.-T., Experimental and Modeling of Extraction of Lanthanides in System HNO<sub>3</sub>-TEDGA-{DMDOHEMA-HDEHP}. *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 328-333.
- [21] Vanel V., Marie C., Duchesne M.-T., Hérès X., Pacary V., Berthon L., Rudloff D., Bertrand M., Watanabe S., Modelling and simulation of molybdenum extraction by ion-exchanger HDEHP and solvating extractant DMDOHEMA. *Proceedings ISEC Conference, Würzburg, Germany*, **2014**,
- [22] Bollesteros M.-J., Calor J.-N. I., Costenoble S., Montuir M., Pacary V., Sorel C., Burdet F., Espinoux D., Heres X., Eysseric C., Implementation of Americium Separation from a PUREX Raffinate. *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 178-183.
- [23] Borrini J., Favre-Reguillon A., Lemaire M., Gracia S., Arrachart G., Bernier G., Hérès X., Hill C., Pellet-Rostaing S., Water Soluble PDCA Derivatives for Selective Ln(III)/An(III) and Am(III)/Cm(III) Separation. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2015**, 33(3), 224-235.