



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation des équilibres d'extraction des produits de fission par les monoamides

P. Moeyaert, C. Sorel, M. Miguirditchian, Jean-François Dufrêche, E. Bosse,
S. Desio

► To cite this version:

P. Moeyaert, C. Sorel, M. Miguirditchian, Jean-François Dufrêche, E. Bosse, et al.. Etude expérimentale et modélisation des équilibres d'extraction des produits de fission par les monoamides. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM 2015), Jun 2015, Marcoule, France. cea-02492559

HAL Id: cea-02492559

<https://cea.hal.science/cea-02492559>

Submitted on 27 Feb 2020

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.

Étude expérimentale et modélisation des mécanismes d'extraction des produits de fission et des actinides mineurs par les monoamides

Nom, Prénom : Moeyaert Pauline
Responsable CEA : Sorel Christian
Directeur universitaire : Dufrêche Jean-François
Laboratoire d'accueil : DRCP/SMCS/LCPE
Date de début de thèse : 04/11/2013

Contrat : CTCI
Organisme co-financeur : AREVA NC
Université d'inscription : UM2
Ecole doctorale : ED 459
Master : diplôme ingénieur ENSIC

I. Introduction

Le procédé PUREX utilise comme molécule extractante le tri-butyl-phosphate (TBP) pour assurer l'extraction et la séparation de l'uranium et du plutonium des combustibles nucléaires usés. Bien que le retour d'expérience industriel soit très positif, des améliorations de ce procédé sont possibles notamment pour le futur traitement de combustibles riches en plutonium. Le procédé nécessite en effet plusieurs cycles de séparation pour atteindre un niveau de purification et de décontamination suffisant des matières à recycler, et la partition uranium-plutonium est réalisée par ajout de réducteurs chimiques, dont l'hydrazine, réactif CMR concerné par la directive REACH.

Les extractants de la famille des monoamides ont montré par le passé une potentialité avérée pour remplacer le TBP ^[1] : ils permettent de co-extraire l'uranium et le plutonium puis de désextraire sélectivement le plutonium par une diminution de l'acidité du milieu, supprimant ainsi les opérations de réduction du plutonium consommatrices en réactifs toxiques (notamment pour des combustibles riches en Pu).

Le travail de recherche mené au cours de cette thèse vise à comprendre le comportement de certains produits de fission et des actinides mineurs vis-à-vis de leur extraction par différents monoamides. Le technétium, le ruthénium, le césium, l'europium et l'américium ont été choisis pour cette étude soit en raison de leur comportement complexe dans le procédé PUREX (Ru, Tc) soit parce qu'ils représentent de forts contributeurs à l'émission β - γ du combustible usé (Cs, Ru, Eu, Am).

II. Modélisation phénoménologique

La démarche retenue pour modéliser les opérations de séparation par extraction liquide-liquide débute par une identification des phénomènes prépondérants. Une telle approche doit permettre d'aboutir à des simulations fiables dans un large domaine de fonctionnement des procédés de séparation considérés. Ceci est réalisé en déterminant la stœchiométrie des espèces formées en phase organique et éventuellement en phase aqueuse ainsi que les constantes associées à ces équilibres d'extraction ou de complexation.

1. Spéciation en phase organique

La spéciation des phases organiques peut être déterminée directement à partir de l'exploitation de spectres (UV-Visible, IR, Raman, RMN, ESI-MS, EXAFS,...) ou bien proposée lors de la modélisation des coefficients de distribution mais aussi à partir de données issues de modélisation méso ou microscopique.

2. Caractérisation des écarts à l'idéalité

Les solutions mises en œuvre dans le cycle du combustible sont des mélanges complexes fortement concentrés qu'il est impossible de considérer comme des solutions idéales. Les coefficients d'activité en phase aqueuse et organique doivent donc être explicités pour rendre compte du comportement non idéal des solutions. Une hypothèse simplificatrice pour le traitement des écarts à l'idéalité en phase aqueuse selon une approche globale consiste à exploiter le comportement des solutions simples. Lorsque cette règle de mélange est vérifiée, la relation de Mikulin permet de calculer le coefficient d'activité d'un électrolyte dans un mélange en utilisant uniquement les données binaires (m , γ , ϕ , a_w , ρ) des constituants du mélange ^[2]. Dans les systèmes étudiés, les écarts à l'idéalité en phase organique sont faibles et sont donc négligés en première approximation.

3. Modélisation des équilibres d'extraction

Après l'identification des équilibres à prendre en compte, une mise en équation est réalisée en se basant sur l'écriture des lois d'action de masses associées. Les constantes de ces équilibres d'extraction ou de complexation sont alors ajustées d'après les données expérimentales acquises lors de l'élaboration du procédé de séparation en prenant en compte explicitement les coefficients d'activité.

III. Exemple : extraction du technétium par les monoamides

Des expériences ont été réalisées à température ambiante avec du DEHiBA 1 M dilué dans le TPH. La phase organique et la phase aqueuse contenant l'acide nitrique, le technétium et l'uranium ont été contactées, agitées, centrifugées puis séparées.

La modélisation des équilibres d'extraction a été conduite en prenant en compte les coefficients d'activité de l'acide pertechnétique déterminés lors de cette thèse et récemment publiés [3] (Figure 1). La formation du complexe majoritaire $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{TcO}_4)(\text{DEHiBA})_2$ en phase organique permet de rendre compte de l'extraction exacerbée du technétium en présence d'uranium (Figure 2).

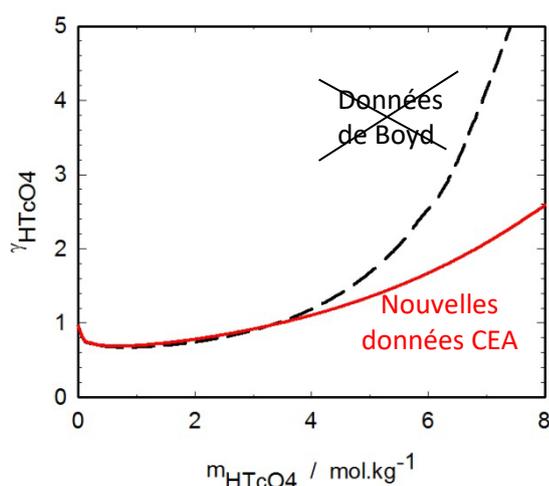


Figure 1 : Variation du coefficient d'activité de l'acide pertechnétique avec sa concentration à 25°C [3, 4]

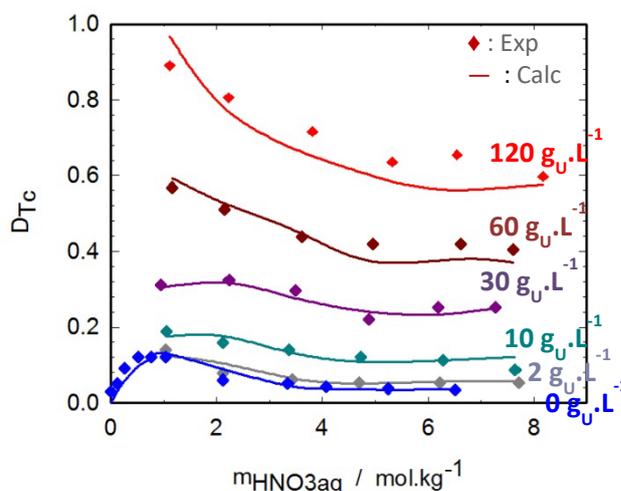


Figure 2 : Extraction du technétium par DEHiBA 1 M en présence d'uranium à 25°C

Des spectres EXAFS du système U(VI)-HTcO₄-DEHiBA vont prochainement être enregistrés à l'ESRF sur la ligne ROBL dans le cadre du projet européen TALISMAN, afin de confirmer la formation d'un complexe mixte U(VI)-Tc-monoamides.

Conclusion et perspectives

Cette démarche de modélisation a également été appliquée aux autres éléments ciblés et a permis le développement de modèles relatifs à l'extraction de l'euprotium, de l'américium et du césium par les monoamides. Compte tenu de ces résultats très prometteurs, l'étude de l'extraction du ruthénium est également en cours afin de simuler son comportement avec les solvants monoamides.

Références

1. Condamines, N., *Contribution à l'étude de l'extraction d'acide minéraux et de cations actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) par des N,N-dialkylamides*. 1989.
2. Dannus, P., *Modélisation physico-chimique de l'extraction de constituants inorganiques par des réactifs solvatants : Elaboration et application à l'extraction de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle par un monoamide*. 1991, Paris VI.
3. Moeyaert, P., et al., *Density and activity of pertechnetic acid aqueous solutions at T=298.15K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015(0).
4. Rard, J.A. and Miller, D.G., *Corrected Values of Osmotic and Activity-Coefficients of Aqueous NaTcO₄ and HTcO₄ at 25-Degrees-C*. Journal of Solution Chemistry, 1991. **20**(12): p. 1139-1147.