Extraction des produits de fission et actinides mineurs par les monoamides: approche expérimentale et modélisation

P. Moeyaert, C. Sorel, M. Miguirditchian, T. Dumas, D. Guillaumont, Ph. Moisy, Jean-François Dufrêche, S. de Sio

▶ **To cite this version:**

P. Moeyaert, C. Sorel, M. Miguirditchian, T. Dumas, D. Guillaumont, et al.. Extraction des produits de fission et actinides mineurs par les monoamides: approche expérimentale et modélisation. Journées Scientifiques de Marcoule 2016, Jun 2016, Bagnols sur cèze, France. hal-02441906

HAL Id: hal-02441906
https://cea.hal.science/hal-02441906

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.

Extraction des produits de fission et actinides mineurs par les monoamides : approche expérimentale et modélisation

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

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 potentiellement toxiques (hydrazine).

Le travail de recherche mené au cours de cette thèse vise à comprendre le comportement de certains produits de fission et 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 $\beta-\gamma$ du combustible usé (Cs, Ru, Eu, Am).

Une étude approfondie de l'extraction du technétium par le monoamide DEHiBA a été réalisée et fera l'objet de cette communication.

II. Une approche multi-échelle pour la description des mécanismes d'extraction

Une étude à l'échelle macroscopique avec l'acquisition de données de distribution a déjà permis par le passé de mettre en évidence le phénomène de co-extraction uranium(VI) – technétium(VII) dans le cas du DEHiBA. Un modèle physico-chimique de distribution des espèces a pu être développé sur la base de ces acquisitions (avec prise en compte des données binaires de l'acide pertechnétique révisées en début de thèse [2]). Celui-ci repose sur l'hypothèse qu'en présence d'uranium, le technétium serait majoritairement extrait sous la forme $UO_2(NO_3)(TcO_4)(DEHiBA)_2$ en substituant un nitrate dans le complexe uranyle-DEHiBA, comme dans le cas du TBP. Dans le but de confirmer la formation de ce complexe, des phases organiques de monoamide DEHiBA-TPH après extraction d'uranium(VI) et de technétium(VII) ont d'abord été analysées par spectroscopie infrarouge. L'influence du rapport de concentrations [Tc]/[U] sur la position des bandes de vibration de l'uranium suggère une modification de la première sphère de coordination de l'uranyle en présence de technétium. Des calculs de chimie théorique effectués en parallèle par le SMCS/LILA confirment que les modifications spectrales observées proviennent de la présence de technétium. Des spectres d'absorption des rayons X ont ensuite été acquis sur ces mêmes phases organiques, au seuil L_3 de l'uranium sur la ligne ROBL de l'ESRF. Les spectres EXAFS ont pu être parfaitement modélisés sur la base des structures calculées par DFT pour les complexes $UO_2(NO_3)_2(DEHiBA)_2$ et $UO_2(NO_3)(TcO_4)(DEHiBA)_2$. Le système étant poly-disperse, l'ajustement des spectres EXAFS a été réalisé grâce à la connaissance des proportions respectives des deux complexes, obtenues par le modèle physico-chimique de distribution du technétium.

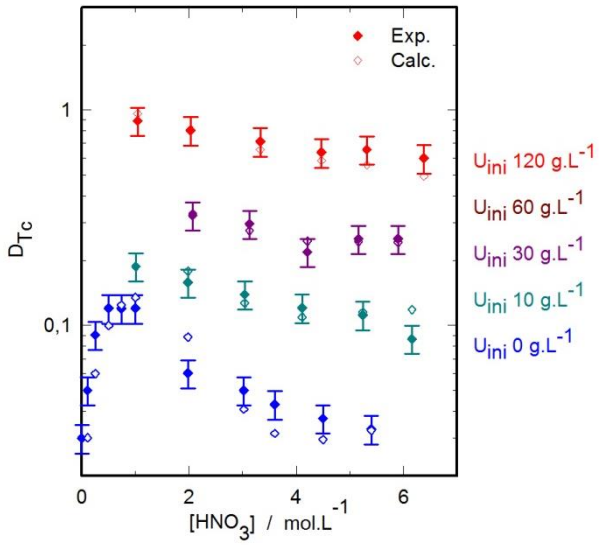


Figure 1 : Variation du coefficient de distribution du Tc en fonction des concentrations en HNO_3 et en U avec DEHiBA 1 M-TPH.

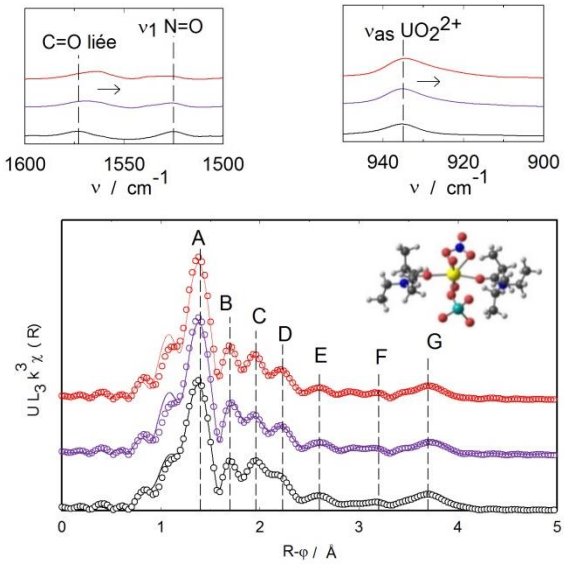


Figure 2 : Spectres infrarouge et spectres EXAFS enregistrés au seuil L_3 de l'U pour des phases organiques de DEHiBA pour différents ratio [Tc]/[U].
● : U. ● : Tc. ● : O. ● : N. ● : C. ● : H.

Conclusion et perspectives

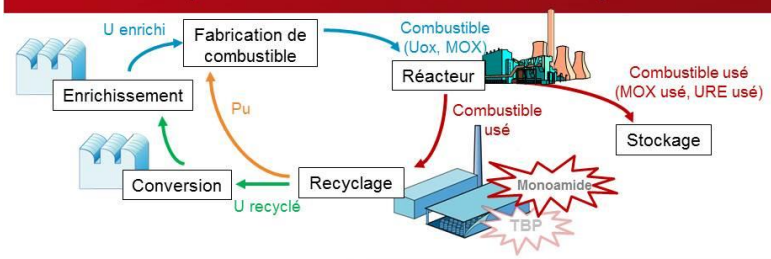
Cette étude [3] illustre parfaitement comment le couplage entre les techniques de spectroscopie infrarouge, d'absorption des rayons X et de chimie quantique a permis de confirmer le mécanisme de co-extraction de l'uranium et du technétium par les monoamides, validant les modèles physico-chimiques de distribution du technétium développés depuis plusieurs années au DRCP. Des investigations concernant le mécanisme de co-extraction U(VI)-Tc(VII) avec le TBP sont également prévues en fin d'année. Elles viseront notamment à élucider le mode de coordination entre l'uranium et le technétium au sein du complexe U(VI)-Tc(VII)-TBP.

Une telle approche multi-échelle a également été appliquée aux autres éléments ciblés et aux autres systèmes extractants étudiés au cours de cette thèse, afin d'approfondir notre compréhension des mécanismes d'extraction impliqués dans les procédés d'aujourd'hui et de demain.

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. Moeyaert, P., et al., *Density and activity of pertechnetic acid aqueous solutions at T=298.15 K.* The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015. **91**(0): p. 94-100.
3. Moeyaert, P., et al., *Modeling and speciation of uranium (VI) and technetium (VII) co-extraction with DEHiBA.* Inorganic Chemistry, Accepté.

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



Le multi-recyclage de l'U et du Pu

Développer un procédé de séparation par ELL :

- → plus compact,
- → sans rédox,
- → avec une meilleure gestion des ressources uranium et plutonium

Extraction des produits de fission et actinides mineurs par les monoamides

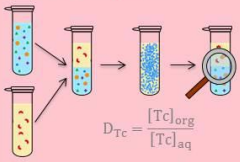
- → Monoamides envisagés pour la séparation U/Pu
- → Cs, Ru et Ln contributeurs à l'activité β-γ du combustible
- → Tc et Ru : comportements complexes (retour d'expérience de La Hague)

Modélisation des équilibres d'extraction
Intégration des modèles dans PAREX

Méthode & résultats
Cas de l'extraction du technétium par DEHiBA

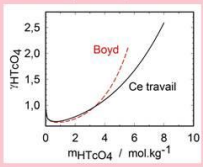
Échelle macroscopique

- Mesure de coefficients de distribution par ELL



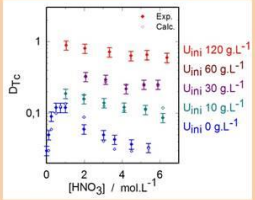
$$D_{Tc} = \frac{[Tc]_{org}}{[Tc]_{aq}}$$

- Acquisition de données thermodynamiques



Modélisation physico-chimique

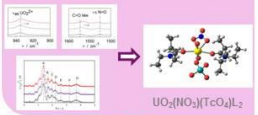
- Modélisation physico-chimique des équilibres d'extraction
  - → Identification des équilibres chimiques
  - → Expression des constantes d'équilibre
- Écarts à l'idéalité en phase aqueuse (et organique)



- Complexe majoritaire : $UO_2(NO_3)(TcO_4)L_2$

Échelle moléculaire

- Stoechiométrie des complexes (IR, EXAFS, DFT …)
- Compréhension des mécanismes d'extraction



$UO_2(NO_3)(TcO_4)L_2$

Modélisation de procédés

- Développement de schémas de procédés

Code de simulation PAREX

Conclusion & Perspectives

Extraction d'eau et d'HNO_3

- Acquisitions expérimentales et modélisation

Extraction de Eu, Am et Cs

- Acquisitions expérimentales et modélisation
- Spéciation en phase organique : ESI-MS

Extraction de Ru par les monoamides et le TBP

- Mise au point d'un protocole de préparation de solutions simulées de Ru
- Acquisitions expérimentales des données de distribution
- Acquisitions des données binaires
- Modélisation des équilibres d'extraction
- **Pour la 1ère fois : modélisation des profils de concentrations Ru dans les cycles d'extraction du procédé PUREX et procédés du futur**

Remerciements

Dr. Thomas Dumas
Dr. Dominique Guillaumont
Dr. Christian Sorel
Dr. Manuel Miguirditchian
Pr. Jean-François Dufrêche
Pr. Philippe Moisy
L16
L28

P. Moeyaert *et al*, *Journal of Chem. Therm.*, 2015, **85**, 61-67.
P. Moeyaert *et al*, *Journal of Chem. Therm.*, 2015, **91**, 94-100.
P. Moeyaert *et al*, *Inorg. Chem.*, 2016, accepté.