
Le cycle du combustible nucléaire en France

Situation actuelle et gestion future

Lionel BION
CEA Saclay - INSTN/UEINE

Le Cycle du Combustible Nucléaire

= Les cycles de l'U et du Pu

LE PRINCIPE

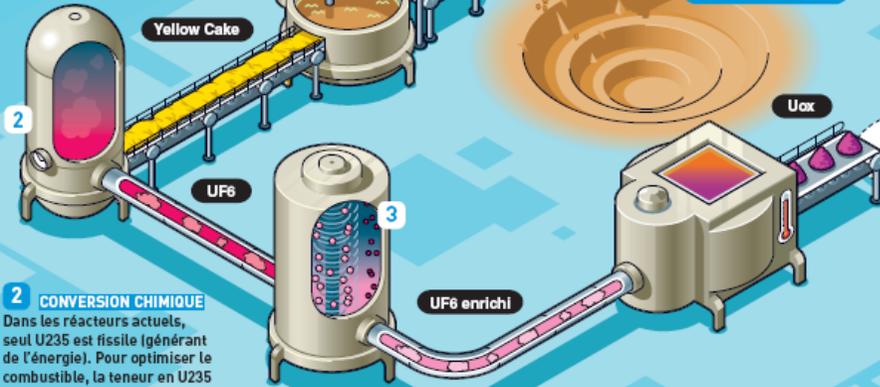
Extraction, conversion chimique, enrichissement, conditionnement... : l'uranium subit de nombreuses opérations pour former le combustible des réacteurs. Après utilisation, il est en majorité recyclé dans du nouveau combustible.

1 EXTRACTION DE L'URANIUM

Le minerai, contenant de 1 à 200 kg d'uranium par tonne, est extrait dans des gisements souterrains ou à ciel ouvert. Sur place, il est dissous par voie alcaline ou acide, puis séché pour récupérer l'uranium sous forme d'une poudre jaune : le *yellow cake*. Il contient 99,27 % d'uranium 238 (U238) et 0,7 % d'uranium 235 (U235).

À SAVOIR

Pour éviter que les mineurs inhalent des particules ou du radon (gaz issu de l'activité de l'uranium), l'extraction est automatisée, et les mines sont ventilées ou arrosées pour fixer les poussières.



2 CONVERSION CHIMIQUE

Dans les réacteurs actuels, seul U235 est fissile (générant de l'énergie). Pour optimiser le combustible, la teneur en U235 devra être augmentée jusqu'à 5 % par enrichissement. Au préalable, le *yellow cake* est purifié, ajouté à de l'acide fluorhydrique puis à du fluor gazeux pour le convertir en hexafluorure d'uranium (UF6), solide à température ambiante mais gazeux au-dessus de 60 °C.

3 ENRICHISSEMENT PAR ULTRACENTRIFUGATION OU DIFFUSION GAZEUSE

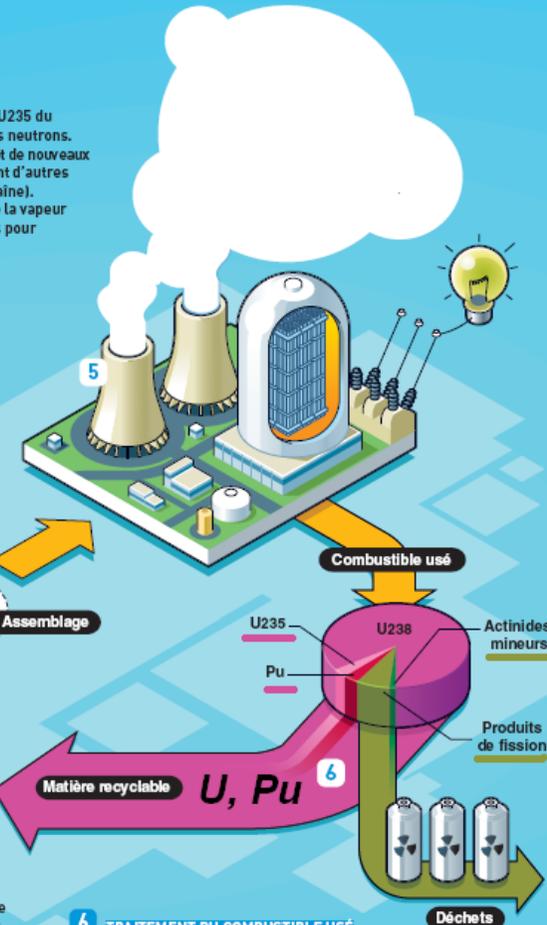
Les molécules du gaz UF6 formées d'U235 sont plus légères que celles formées d'U238. Avec l'ultracentrifugation et sa force centrifuge, les premières restent dans l'axe de rotation de la centrifugeuse où elles sont pompées. Par diffusion gazeuse, elles sont plus rapides à franchir une paroi aux pores microscopiques : le gaz récolté derrière est ainsi plus riche en U235.

4 CONDITIONNEMENT DU COMBUSTIBLE

L'UF6 gazeux enrichi est transformé en poudre d'oxyde d'uranium (UO₂) après sa défluoruration dans un four à haute température (800 °C). UO₂, enrichi de 3 à 5 % en U235, est comprimé en pastilles de 7 g, aussi énergétiques qu'une tonne de charbon ! Celles-ci sont empilées dans des tubes en alliage de zirconium, les « crayons ». Un réacteur de 900 MW compte 157 assemblages de 264 crayons combustibles.

5 FISSION NUCLÉAIRE

Dans le réacteur, les noyaux d'U235 du combustible sont cassés par des neutrons. Cette fission libère de l'énergie et de nouveaux neutrons qui, à leur tour, cassent d'autres noyaux U235 (la réaction en chaîne). Cette chaleur libérée produit de la vapeur d'eau qui actionne des turbines pour générer l'électricité.



6 TRAITEMENT DU COMBUSTIBLE USÉ

Après quatre ans en réacteur pour produire de l'électricité, le combustible utilisé contient 4 % de déchets (dont 0,1 % d'actinides mineurs) et 96 % de matière recyclable, récupérée par séparation chimique. Le plutonium (1 %) est recyclé dans du combustible MOX (utilisé dans 20 réacteurs sur 58 en France), et l'uranium (95 %, dont 1 % d'U235) sert à la refabrication du combustible. Les déchets sont vitrifiés et conditionnés pour être stockés (de façon accessible) en profondeur.

- Préambule -

**Un peu de physico-chimie
nécessaires à la compréhension
de l'ensemble du cycle...**

Mine d'Ag de Joachimsthal en Bohème (actuelle Rép. Tchèque)

- Ag extrait au 16^{ième} siècle jusqu'à la découverte des mines d'Amérique du Sud.
- Présence minéral noir : la pechblende (« qui porte la poisse », car il pollue Ag)

1789 : Klaproth isole UO_2 qu'il nomme uranium (*Uranus* vient d'être découverte)

- Confusion UO_2/U car la dissolution d' UO_2 donne des sels d' UO_2^{2+}

1841 : Eugène Péligot identifie l'élément U

19^{ième} siècle

Sels d'uranium utilisés

pour colorer le cristal de Bohème ⇒



CLASSIFICATION PERIODIQUE

Z=92 (92 protons, 92 électrons)
Elément chimique naturel le plus lourd
Famille des actinides

1 H 1.008 Hydrogène																	2 He 4.003 Hélium
3 Li 6.940 Lithium	4 Be 9.013 Beryllium											5 B 10.82 Bore	6 C 12.010 Carbone	7 N 14.008 Azote	8 O 15.999 Oxygène	9 F 19.001 Fluor	10 Ne 20.183 Néon
11 Na 22.997 Sodium	12 Mg 24.32 Magnésium											13 Al 26.98 Aluminium	14 Si 28.06 Silicium	15 P 30.975 Phosphore	16 S 32.068 Soufre	17 Cl 35.457 Chlore	18 Ar 39.944 Argon
19 K 39.098 Potassium	20 Ca 40.08 Calcium	21 Sc 44.96 Scandium	22 Ti 47.90 Titane	23 V 50.95 Vanadium	24 Cr 52.01 Chrome	25 Mn 54.93 Manganèse	26 Fe 55.85 Fer	27 Co 58.94 Cobalt	28 Ni 58.69 Nickel	29 Cu 63.54 Cuivre	30 Zn 65.38 Zinc	31 Ga 69.72 Gallium	32 Ge 72.60 Germanium	33 As 74.91 Arsenic	34 Se 78.96 Sélénium	35 Br 79.916 Brome	36 Kr 83.80 Krypton
37 Rb 85.48 Rubidium	38 Sr 87.63 Strontium	39 Y 88.92 Yttrium	40 Zr 91.22 Zirconium	41 Nb 92.91 Niobium	42 Mo 95.95 Molybdène	43 Tc 99 Technétium	44 Ru 101.07 Ruthénium	45 Rh 102.91 Rhodium	46 Pd 106.7 Palladium	47 Ag 107.880 Argent	48 Cd 112.41 Cadmium	49 In 114.76 Indium	50 Sn 118.70 Etain	51 Sb 121.76 Antimoine	52 Te 127.61 Tellure	53 I 126.91 Iode	54 Xe 131.3 Xénon
55 Cs 132.91 Césium	56 Ba 137.36 Barium	57 à 71	72 Hf 178.6 Hafnium	73 Ta 180.95 Tantale	74 W 183.92 Tungstène	75 Re 186.31 Rhenium	76 Os 190.2 Osmium	77 Ir 192.2 Iridium	78 Pt 195.23 Platine	79 Au 197.2 Or	80 Hg 200.61 Mercure	81 Tl 204.39 Thallium	82 Pb 207.21 Plomb	83 Bi 209.9 Bismuth	84 Po (210) Polonium	85 At (211) Astate	86 Rn 222 Radon
87 Fr (223) Francium	88 Ra (226) Radium	89 à 103															
		57 La 138.92 Lanthane	58 Ce 140.13 Cerium	59 Pr 140.92 Praséodyme	60 Nd 144.27 Neodyme	61 Pm (145) Prométhium	62 Sm 150.43 Samarium	63 Eu 152 Europium	64 Gd 156.9 Gadolinium	65 Tb 158.93 Terbium	66 Dy 162.46 Dysprosium	67 Ho 164.94 Holmium	68 Er 167.2 Erbium	69 Tm 169.4 Thulium	70 Yb 173.04 Ytterbium	71 Lu 174.99 Lutétiun	
		89 Ac (227) Actinium	90 Th 232.05 Thorium	91 Pa (231) Protactinium	92 U 238.07 Uranium	93 Np (237) Neptunium	94 Pu (242) Plutonium	95 Am (243) Américium	96 Cm (247) Curium	97 Bk (249) Berkélium	98 Cf (251) Californium	99 Es (254) Einsteinium	100 Fm (253) Fermium	101 Md (256) Mendélévium	102 No (254) Nobélium	103 Lr (257) Lawrencium	

remplissage des orbitales 4f

remplissage des orbitales 5f

Série des lanthanides

Série des actinides

« naturels »

« artificiels » - transuraniens

Ions actinides = ions « durs »

→ **Forment des composés (complexes, solides...) avec des « ligands durs**

→ **oxygène** (carbonate, phosphate, extractants organiques oxygénés...)

→ **fluor** (fluorures, extractants organiques fluorés...)

→ *Composés instables avec les ligands « mous » : soufrés, azotés, chlorés...*

Technique utilisée pour
*La séparation d'éléments
chimiques*

La purification

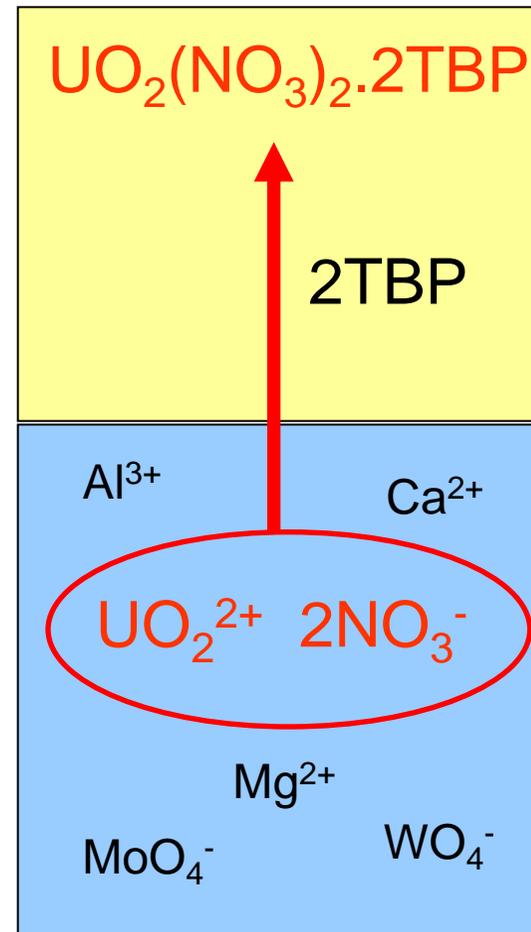
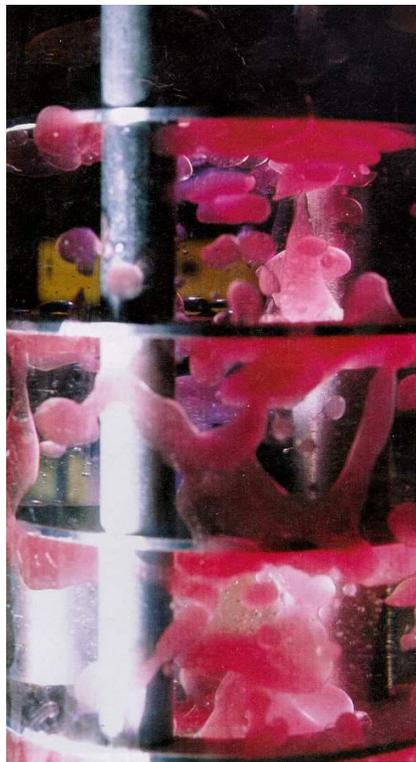
Amont du CCN

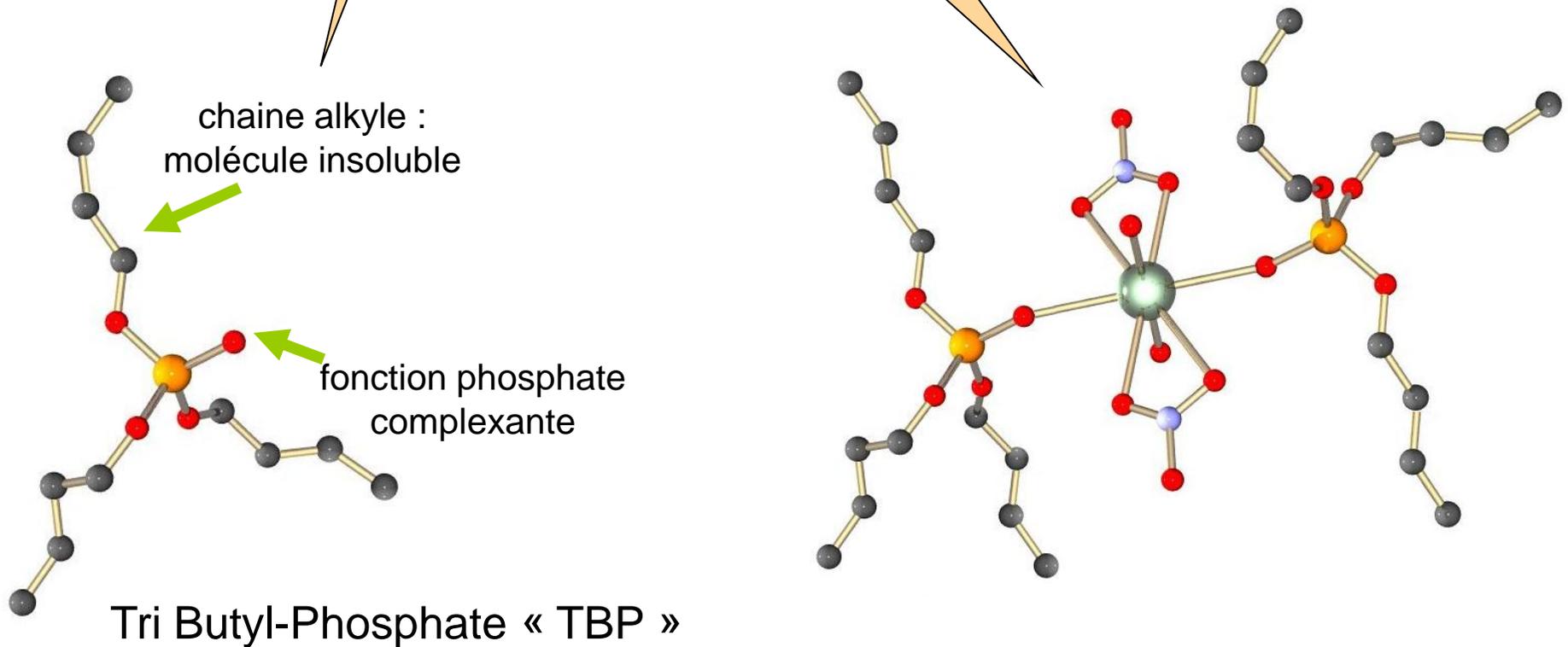
*Concentration et purification
de l'U issu du minerais*

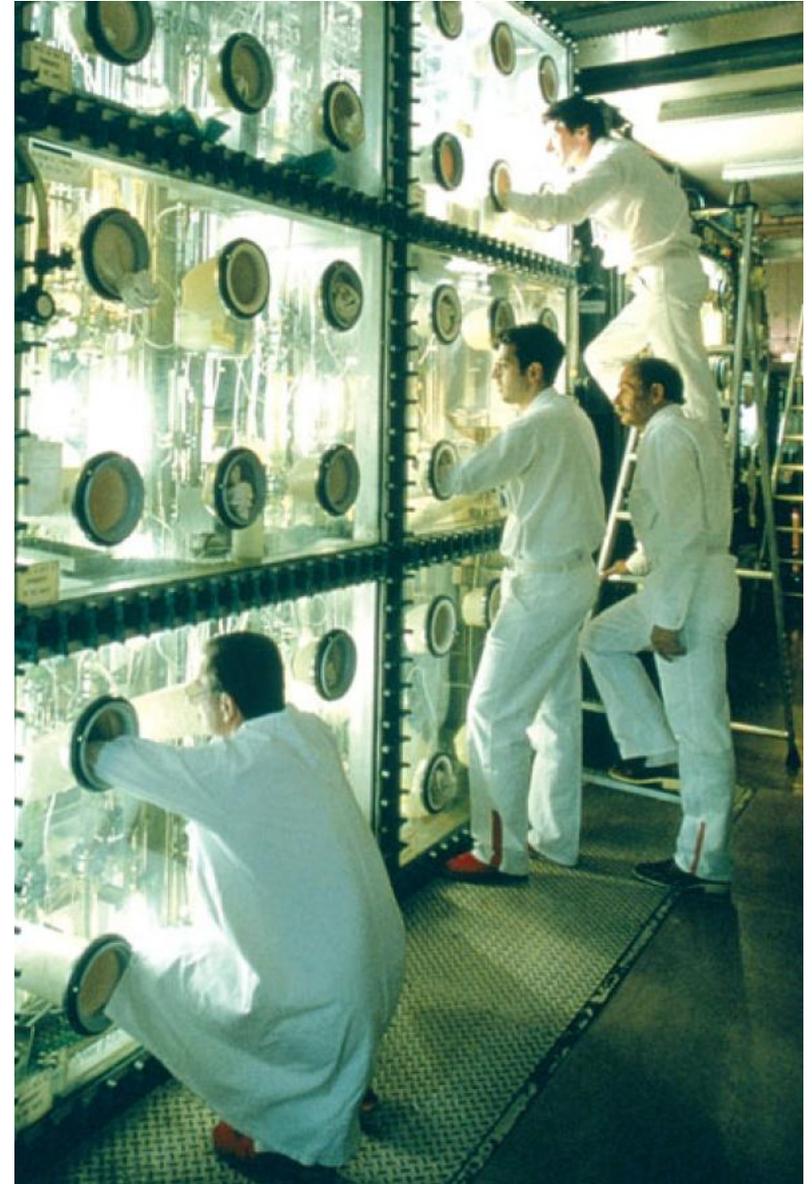
Aval du CCN

*Retraitement du combustible utilisé
Purification et recyclage du Pu
Séparation poussée des déchets
haute activité*

Phase aqueuse + phase organique non miscible







Dans la nature, 2 isotopes de l'uranium ont des périodes très longues :

^{238}U $T=4,5 \cdot 10^9$ années

^{235}U $T=0,713 \cdot 10^9$ années

^{234}U de période plus courte $2,4 \cdot 10^5$ ans est un descendant de ^{238}U

U naturel :

- 3 isotopes : 238 (99,28%), 235 (0,718%), 234 (0,005%)
- Activité spécifique : $24,4 \text{ MBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 50% due à ^{238}U 50% due à ^{234}U

Prospection minière : Détection γ des descendants de ^{238}U (en particulier ceux du ^{222}Rn)

Exploitation des minerais d'U : Radioprotection (irradiation, contamination)

Fissile / Fertile

- ^{235}U **fissile** à l'aide de neutrons de faible énergie
- ^{238}U **fertile** par capture neutronique \Rightarrow isotopes fissiles **Pu**

Filière REP / quelle matière fissile?

Modérateur et caloporteur H_2O

\Rightarrow noyau H capture des neutrons

\Rightarrow **teneur élevée en noyaux fissiles**

Combustible à U enrichi : augmentation du taux de ^{235}U

\Rightarrow **Enrichissement de l'U nat. (0,7% \rightarrow 3 à 5%)**

Combustible MOX mixte U-Pu

\Rightarrow **Récupération Pu dans combustible utilisé**

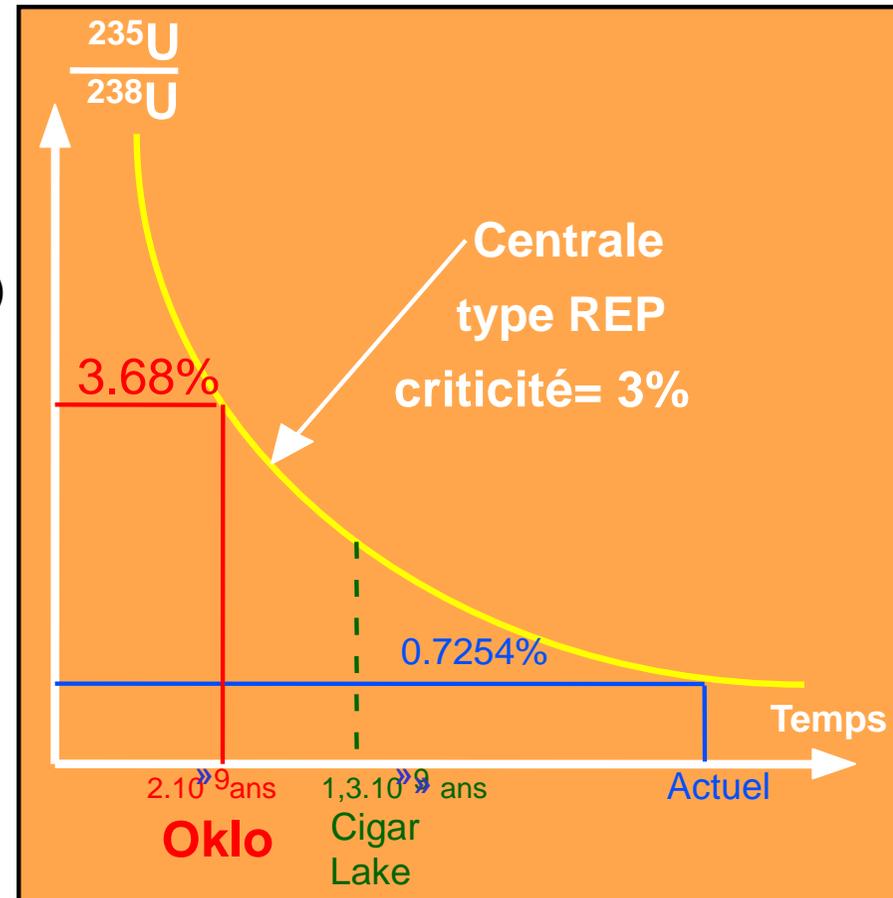
Mine d'uranium d'Oklo (Gabon)

1973, analyse de routine (spectro
masse) par le CEA

- U nat : $^{235}\text{U} < 0.71\%$ (jusqu'à 0.45% !!!)
 - Anomalies isotopiques sur Nd, Ba ...
- ⇒ Phénomène de fission au sein d'un réacteur nucléaire naturel



- 10% U dans le minerai
- Teneur isotopique $^{235}\text{U} > 3\%$ ($2 \cdot 10^9$ a)
- Porosité élevée de la roche (circulation des fluides)
- Faible teneur en absorbeurs de neutrons (B, Cr, ...)
- Présence d'eau pour modérer le réacteur



- 16 réacteurs
- Divergence il y a 2 milliards d'années
- Durée de fonctionnement de 100 000 à 500 000 ans
- Températures de 350° à 450°
- 7 t d'U consommées : 5.5 t de produits de fission + 1.5 t de Pu

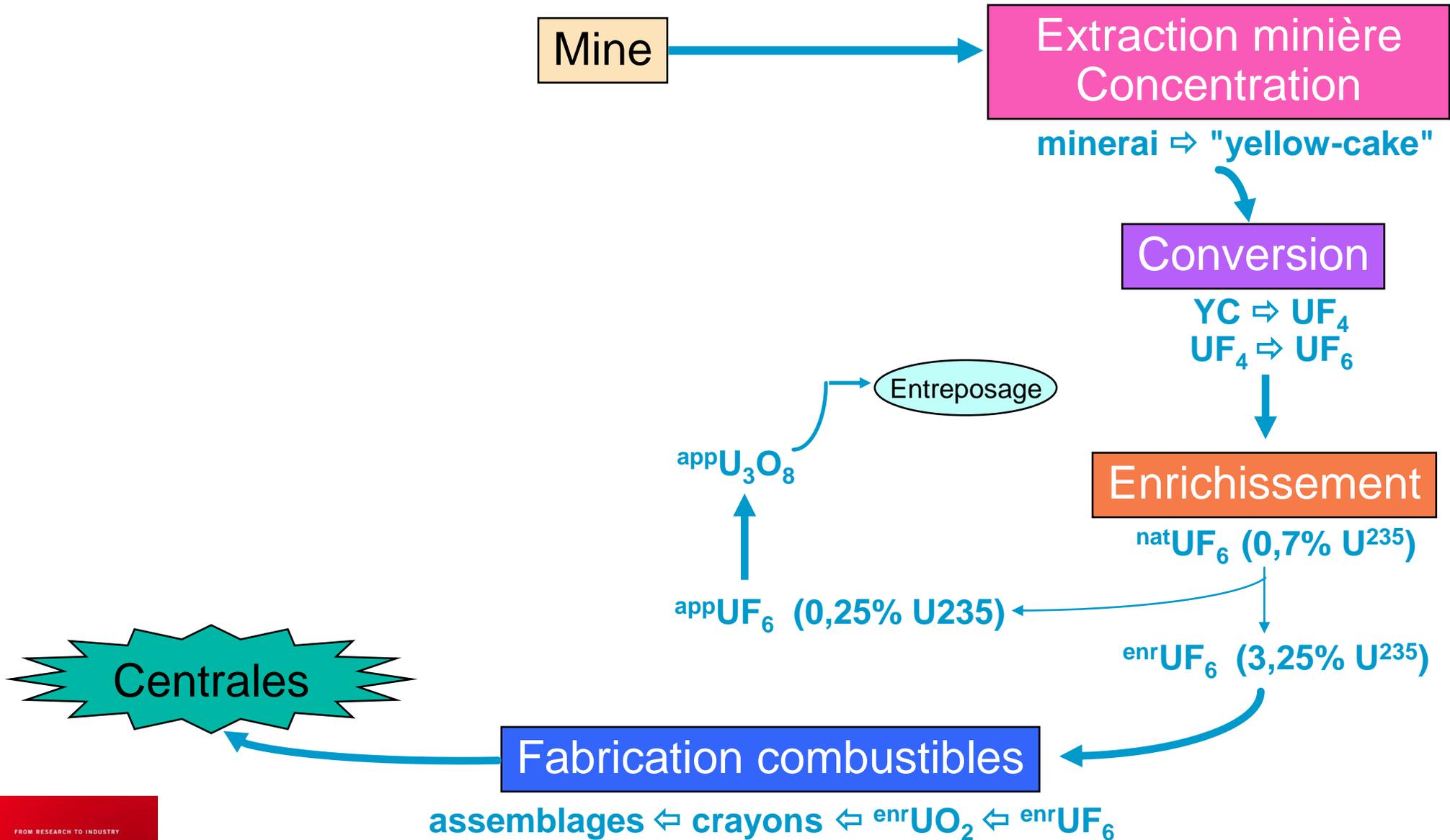
Laboratoire « grandeur nature » pour étudier le très long terme d'un site de stockage de déchets nucléaires :

Migration des produits de fission et actinides (= de leurs descendants !!!)

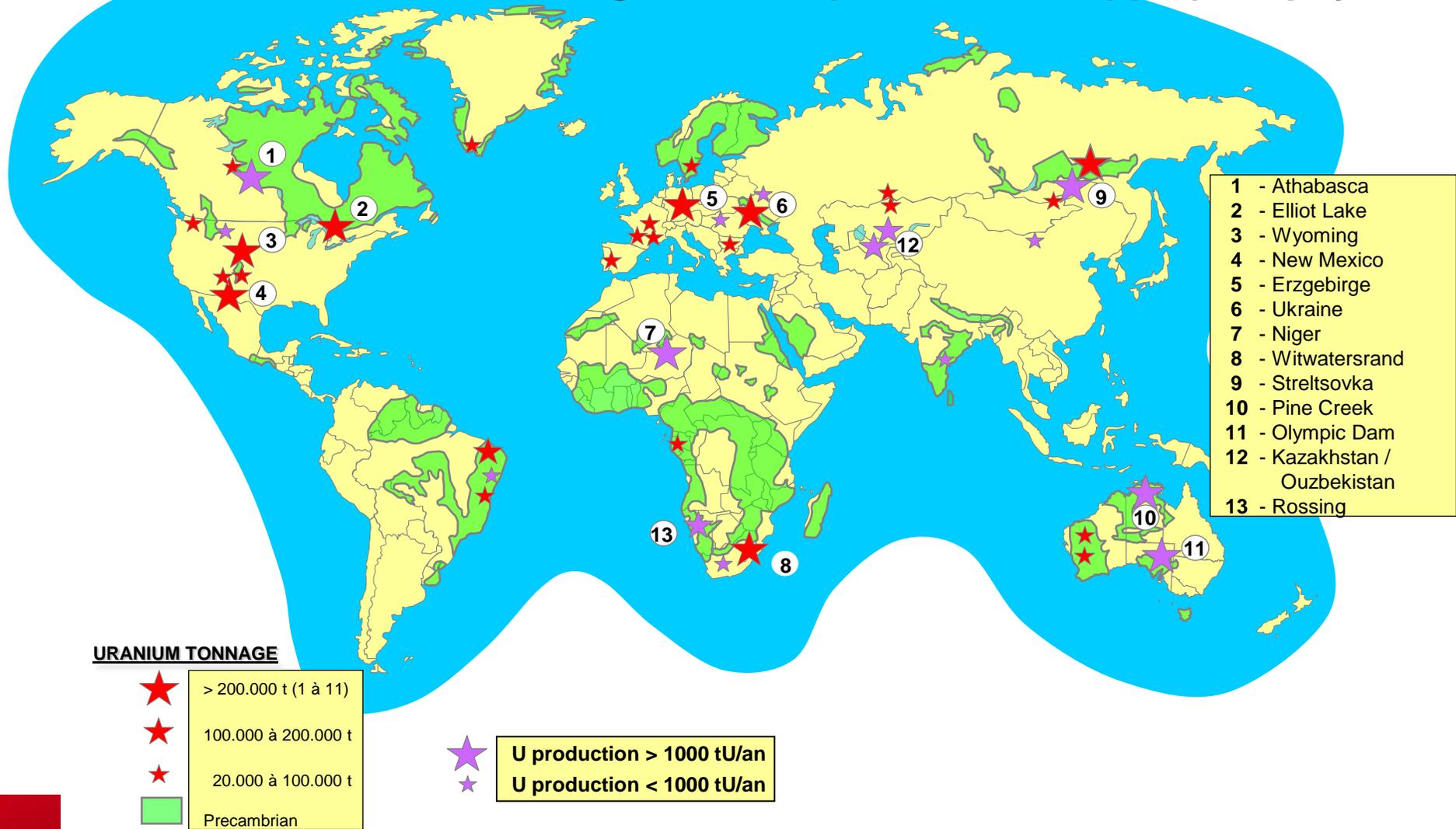
- éléments mobiles : Mo, Cd, Cs
- éléments peu mobiles (qqes m) : Pb, U, Ba, Tc, ...
- éléments immobiles : Th, Np, Pu, Am, ...

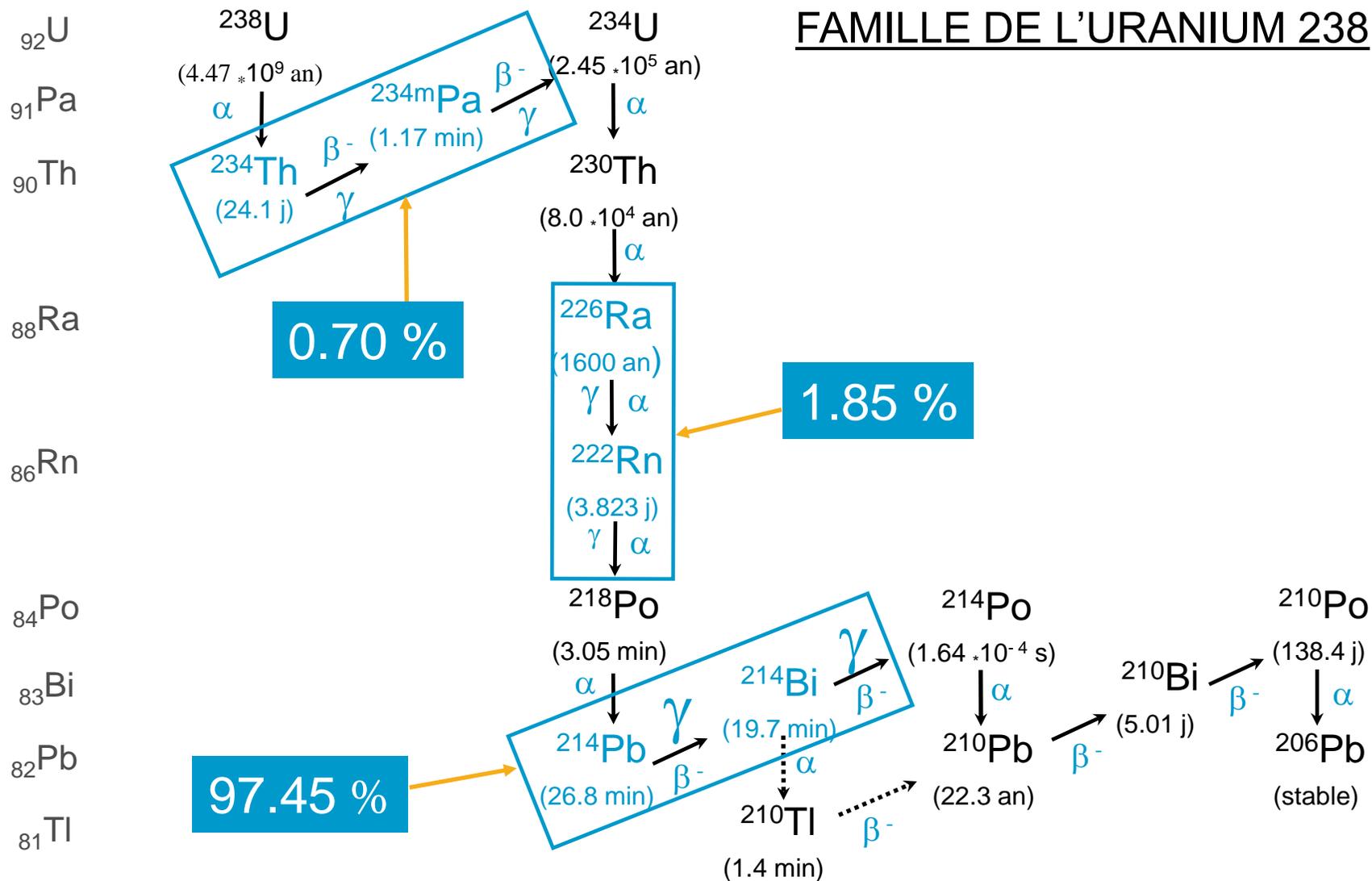
- 1 -

L' « amont » du cycle du combustible



2009 : 860 gisements (> 500 t, > 300 ppm), 51 pays





Les minerais d'uranium

U(IV)

Uraninite « UO_2 »

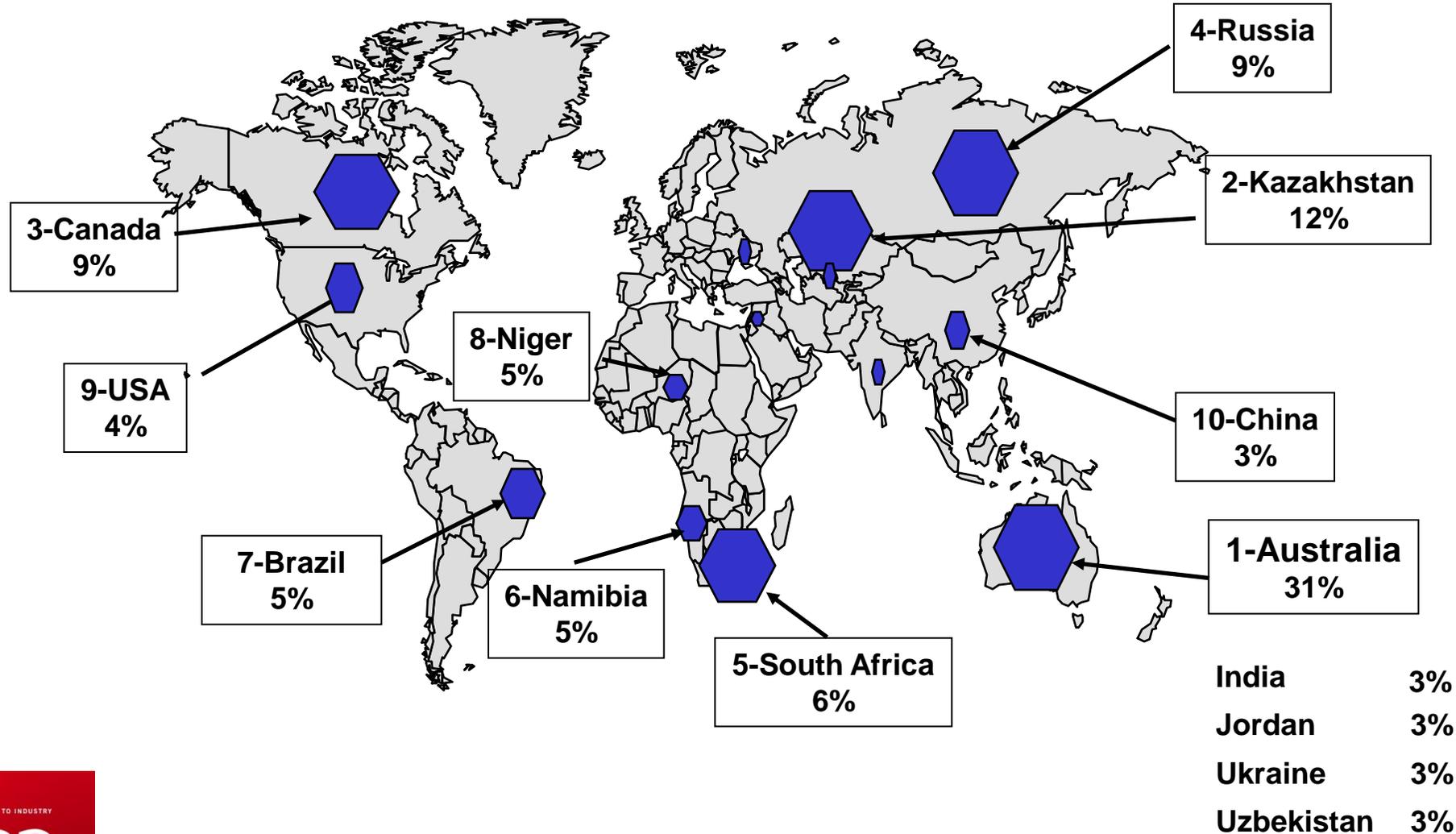


U(VI), très nombreux composés

Autunite : $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Top 14 = 97%

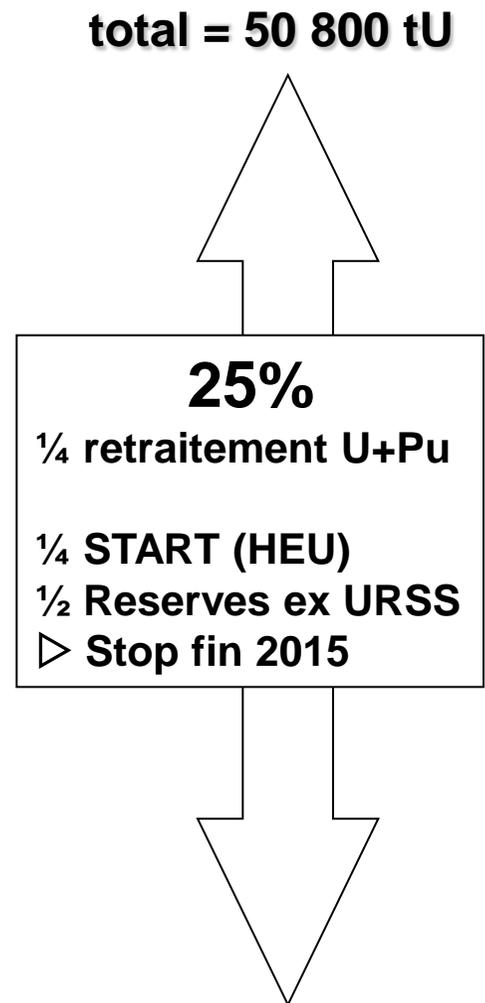
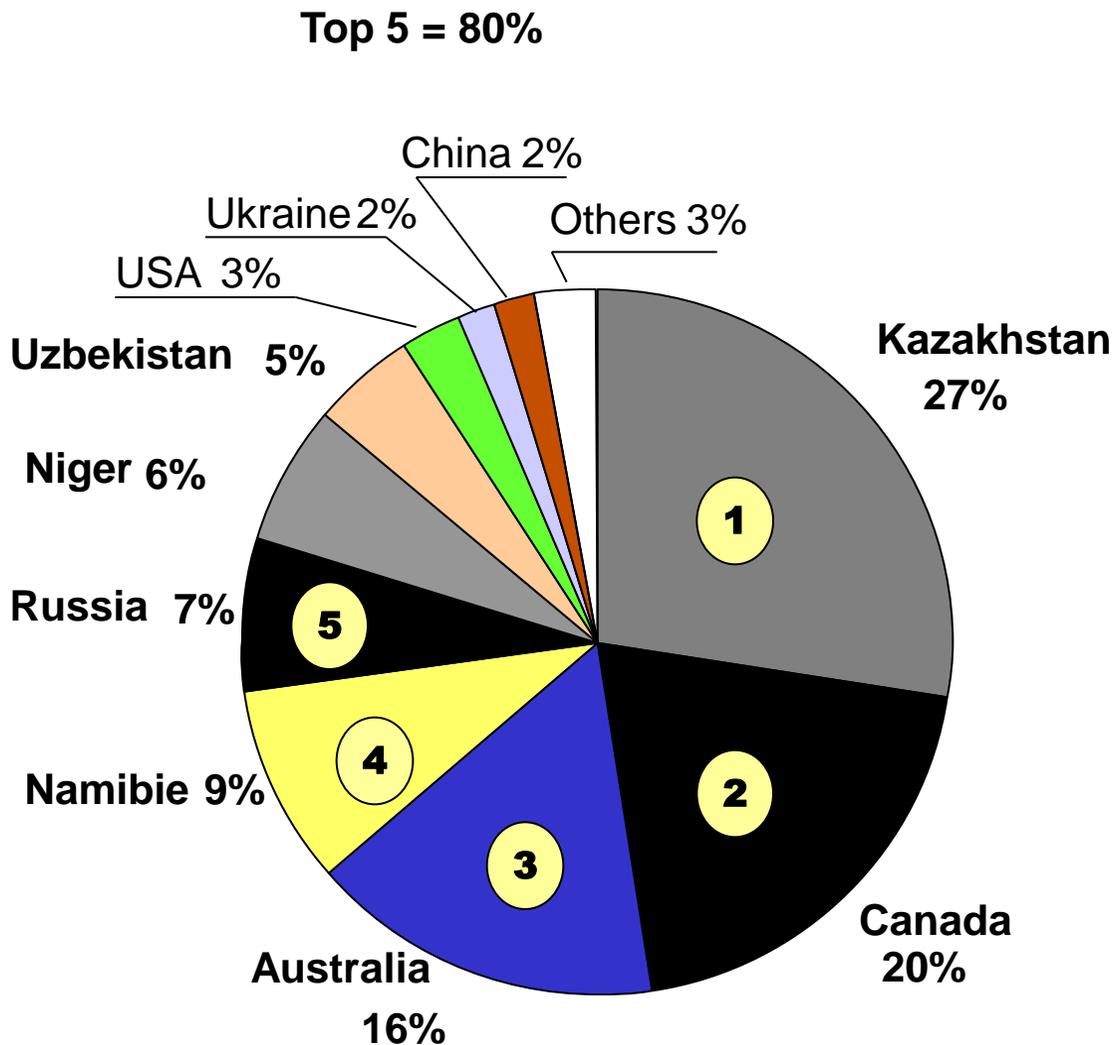


in wt%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO	CaO	TiO ₂	FeO	ZrO ₂	PbO	ThO ₂	UO ₂	Total
Niger	0,54	1,82	<d.l.	<d.l.	3,49	<d.l.	0,66	4,32	0,71	<d.l.	81,16	93,09
Guézouman formation	0,41	1,89	<d.l.	<d.l.	3,45	<d.l.	0,69	4,42	0,51	<d.l.	81,58	93,40
sample 9293-52	<d.l.	1,20	<d.l.	0,15	3,56	0,29	0,68	4,38	0,57	<d.l.	81,92	93,04
age: >60 Ma*	0,20	1,49	<d.l.	<d.l.	3,27	0,27	0,72	4,65	0,87	<d.l.	81,56	93,22
	0,30	1,77	<d.l.	<d.l.	3,29	0,19	0,70	4,59	0,64	<d.l.	81,18	92,97
	0,36	1,81	<d.l.	<d.l.	3,27	0,28	0,59	4,71	0,40	<d.l.	80,77	92,45
	0,38	1,75	<d.l.	<d.l.	3,30	<d.l.	0,56	4,76	0,61	<d.l.	82,11	93,65
Canada	0,00	0,22	n.d.	0,01	1,01	0,48	0,24	<d.l.	13,41	<d.l.	82,98	98,35
McArthur River	0,00	0,18	n.d.	0,00	0,59	0,27	0,13	<d.l.	14,87	<d.l.	79,57	95,63
9079-7	0,00	0,24	n.d.	0,02	0,91	0,38	0,15	<d.l.	12,95	<d.l.	80,44	95,10
age: ~1325 Ma*	0,01	0,35	n.d.	0,00	0,97	0,37	0,24	<d.l.	12,76	<d.l.	80,32	95,01
	0,00	0,24	n.d.	0,07	0,92	0,24	0,25	<d.l.	14,40	<d.l.	81,80	97,93

* based on U-Pb isotopic composition

<d.l.: below detection limit

nd: no data



Besoin mondial 67 000 tU

Teneur U croûte terrestre ~ 10 ppm

Minerai :

- notion relative qui dépend du marché de l'U :
- Min 350 ppm (*ROSSING Afrique du Sud*)
- Max 270 000 ppm (27 %), (*CIGAR LAKE Canada*)
- Moyenne : 3000 à 6000 ppm (0,3 à 0,6 %)

Broyeur à boulets





Mine Souterraine



Mine à Ciel Ouvert



Lixiviation In Situ Kazakhstan

Minerai



Usine de concentration
du minerai
(Proche de la Mine)

Solution Enrichie

Concassage / Broyage

Mise en solution de l'U

Extraction liq/liq

Précipitation

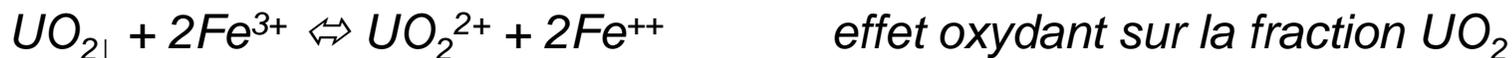
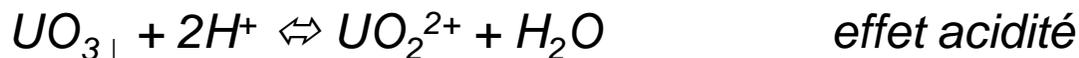
Concentrés 75% U

Enfûtage / Expédition



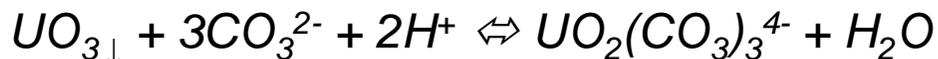
Dissolution du minerai

Mélange acide sulfurique/sulfate de fer(III) (la majorité des cas) :



Alcaline Na_2CO_3 (cas des roche très carbonatée)

Fe(III) précipite en milieu alcalin donc inutilisable



Problème : mise en solution d'impuretés :



Sélectivité de la dissolution de l'U

- U (95 à 98 %)
- Impuretés : Fe, Mn, Mo, V, Zr + éléments constituant la roche Si, Mg, Ca, Al

Elimination de Mo, V, Co, Ni...

U dans solution sulfurique concentrée

: complexe $UO_2(SO_4)_3^{4-}$

Extraction par résine ou extraction
liquide / liquide

Dés extraction par lavage avec une
solution NaCl



pilote d'extraction liquide/liquide au NIGER



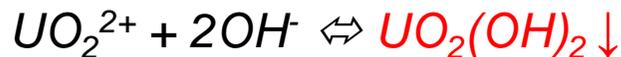
Précipitation à la magnésie



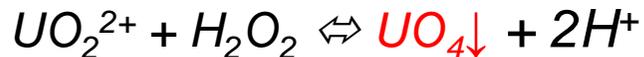
+ impuretés :

Mo, V, Zr, Ti, Ni, Co...

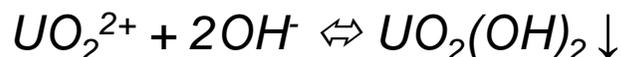
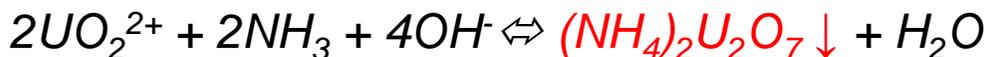
Précipitation à la soude



Précipitation à l'eau oxygénée

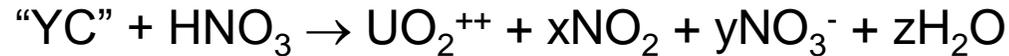


Précipitation à l'ammoniaque



Mettre le YC sous forme UF₆ en vue de son enrichissement

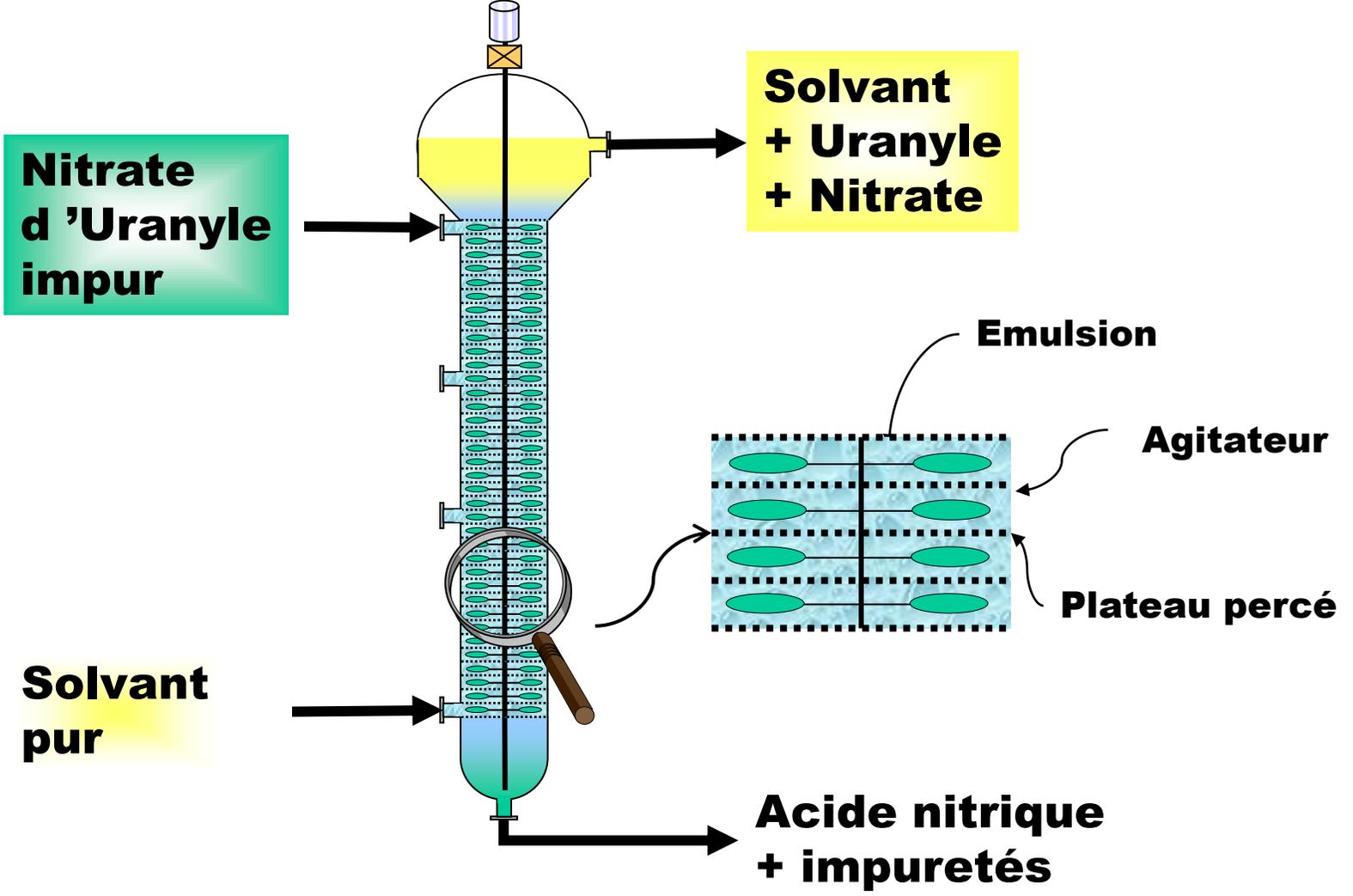
1/ Dissolution du YC



2/ Purifier l'uranium ⇔ « pureté nucléaire » : extraction L/L **milieu nitrique + TBP**

3/ Obtenir une forme chimique, permettant l'enrichissement par diffusion gazeuse ou ultracentrifugation : hexafluorure d'uranium (VI) : **UF₆**

Purification de l'uranium par extraction liquide – liquide (COMURHEX/Malvesi)³⁰



Solutions concentrées : évaporation jusqu'à 370 gU/L

Eléments	Concentré		N.U. purifié (ppm)
	Spécification (%)	Rejet (%)	
Molybdène	0,1	0,3	< 0,5
Silicium (SiO₂)	0,5	2,5	< 10
Bore		0,2	< 0,2
Vanadium		0,3	< 0,5

Dénitration

① Précipitation



② Chauffage (oxyde sec)



③ Réduction et fluoration



Malvésis

Fluoration

④ Produit final



Pierrelatte

COMURHEX/Malvési

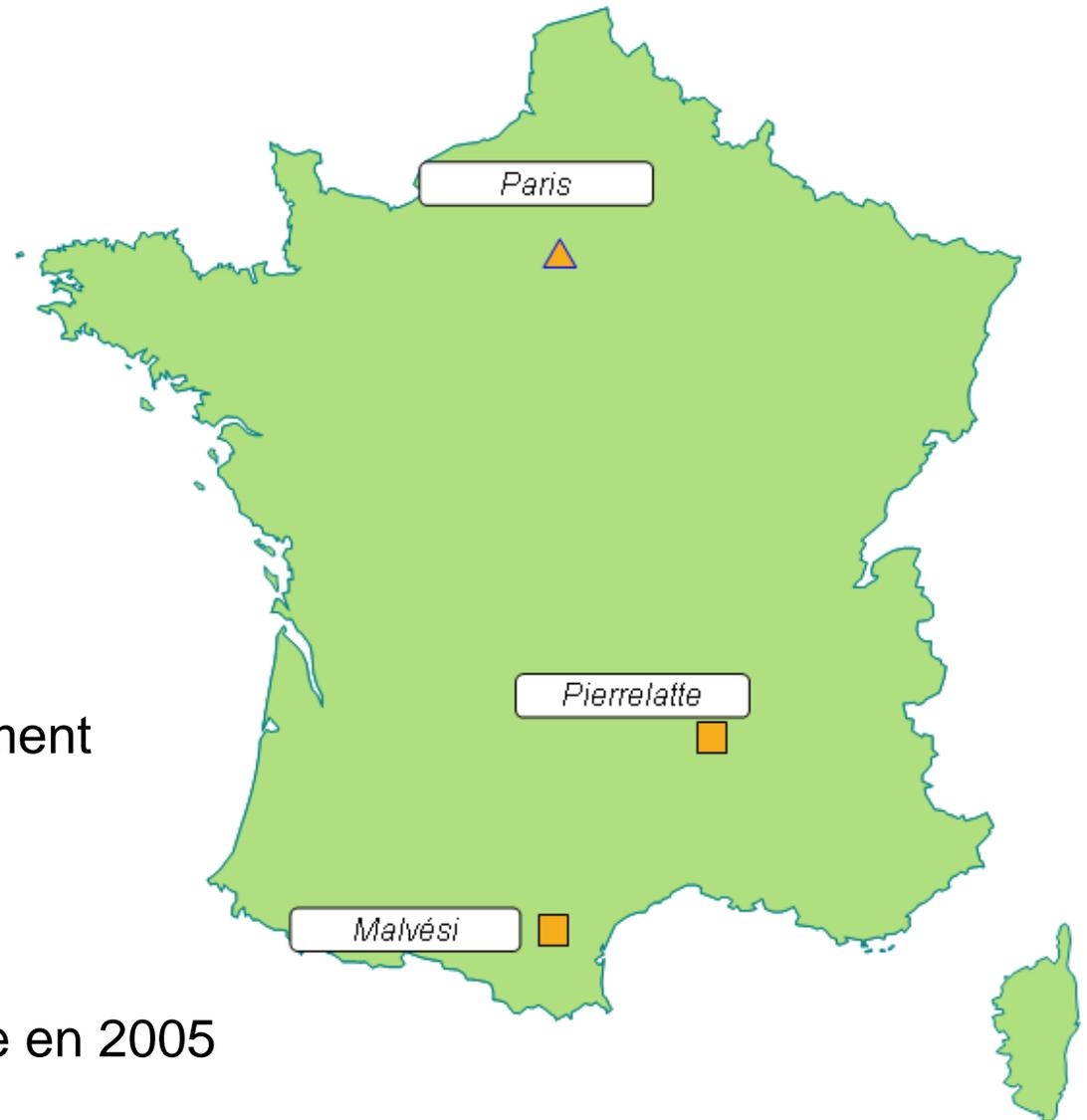
- procédé hydrométallurgique
- « yellow-cake » \Rightarrow UF₄
- uranium de pureté nucléaire

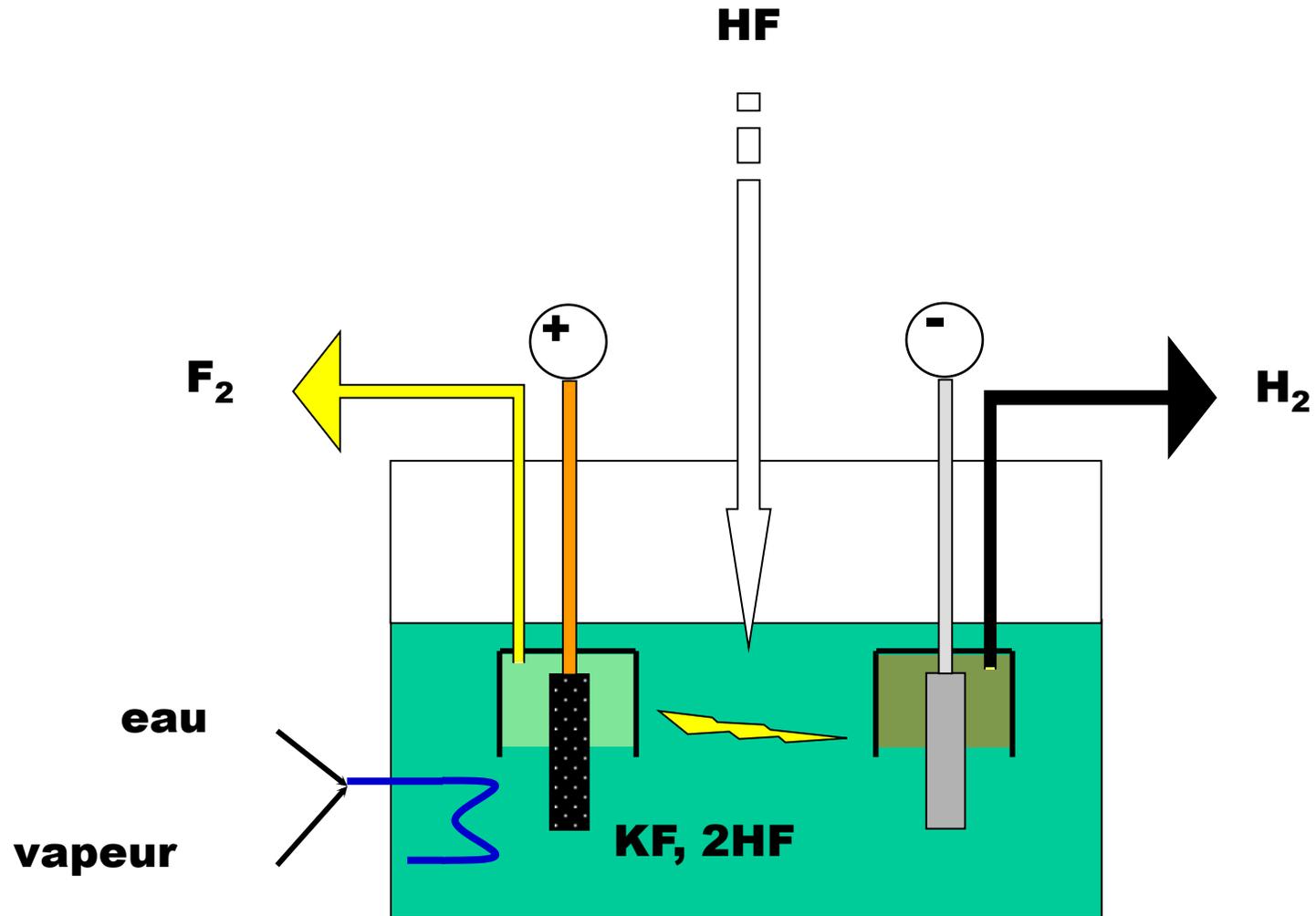
COMURHEX/Pierrelatte

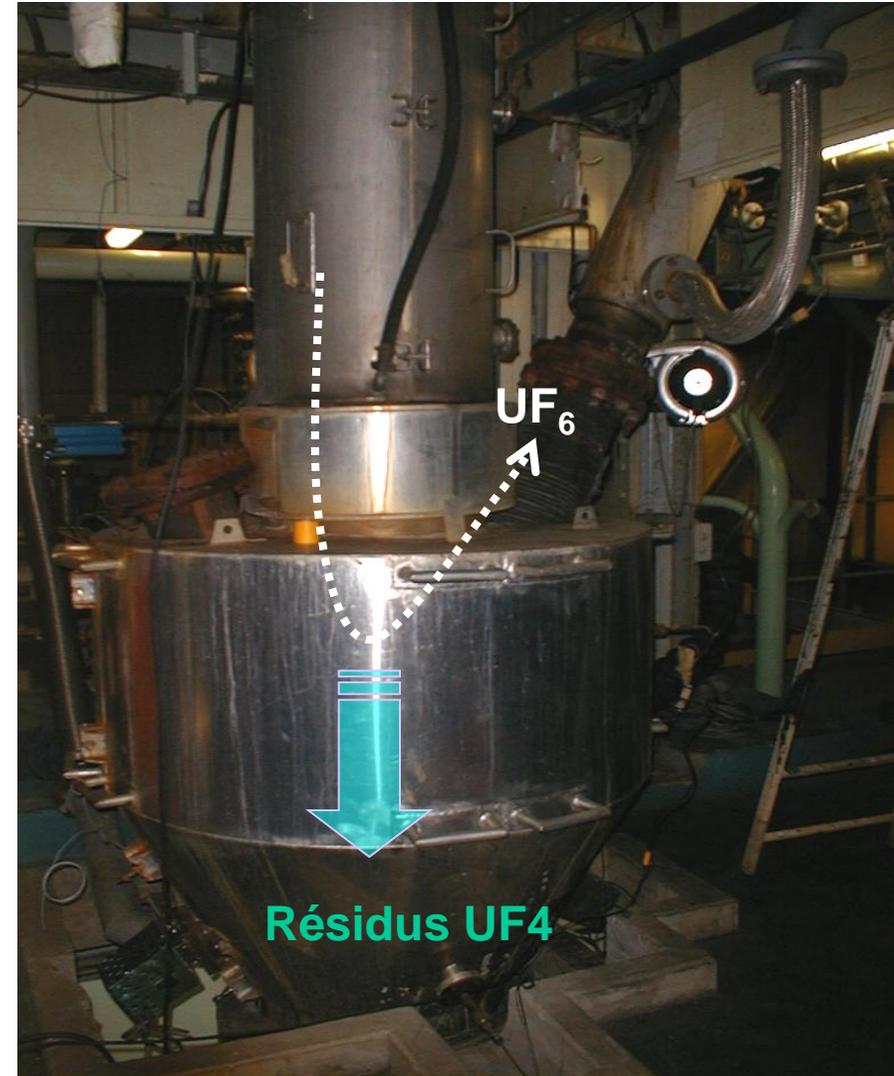
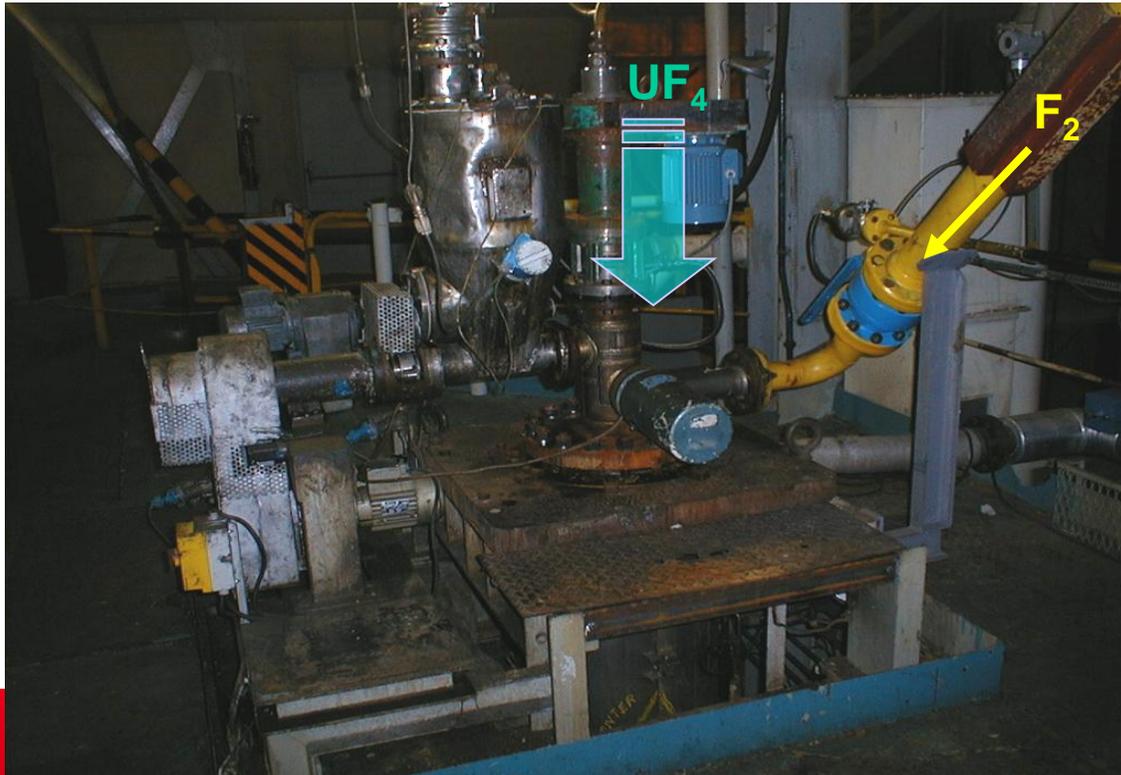
- procédé pyrométallurgique
- UF₄ \Rightarrow UF₆ pour l'enrichissement

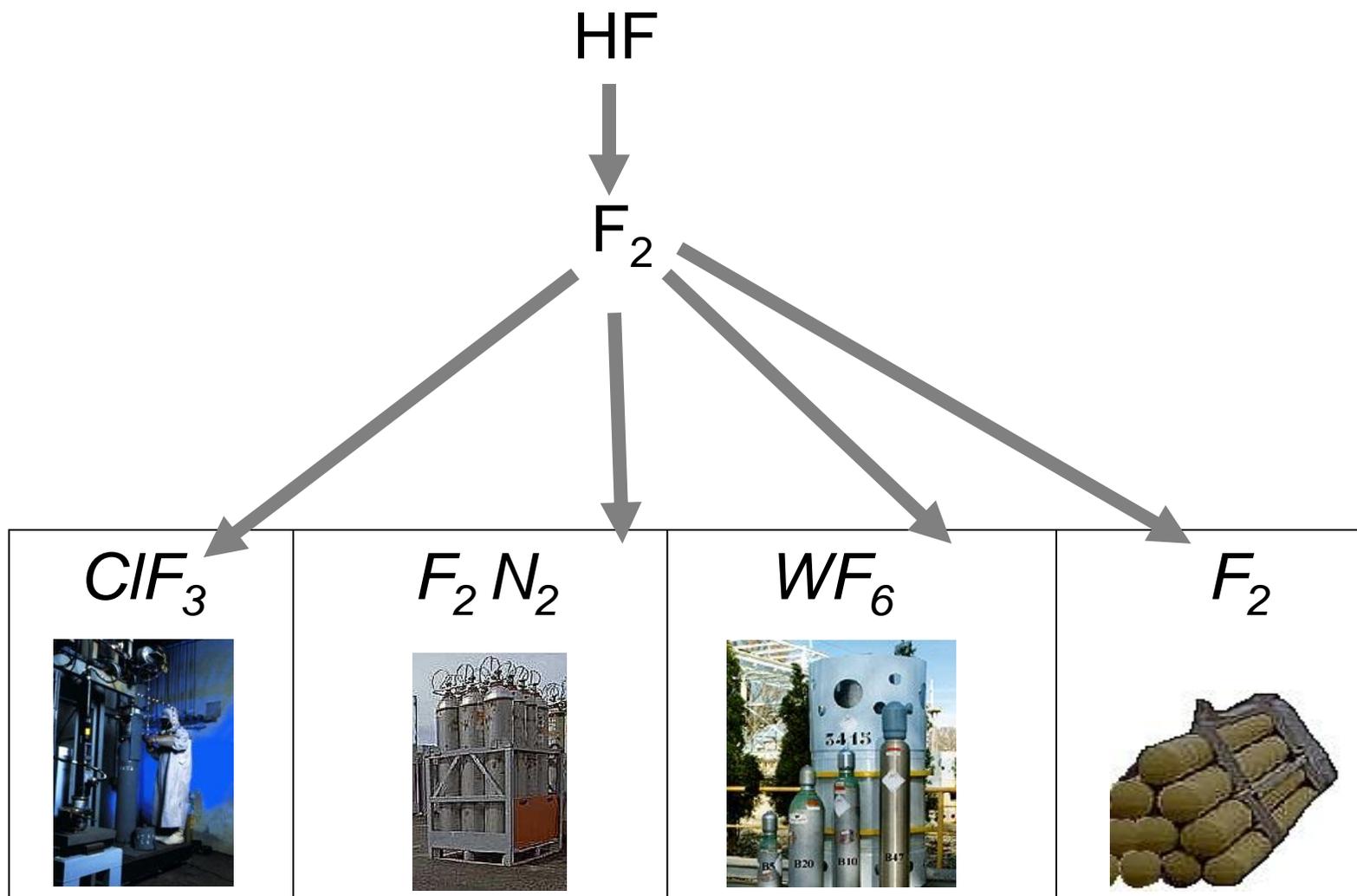
Capacité nominale

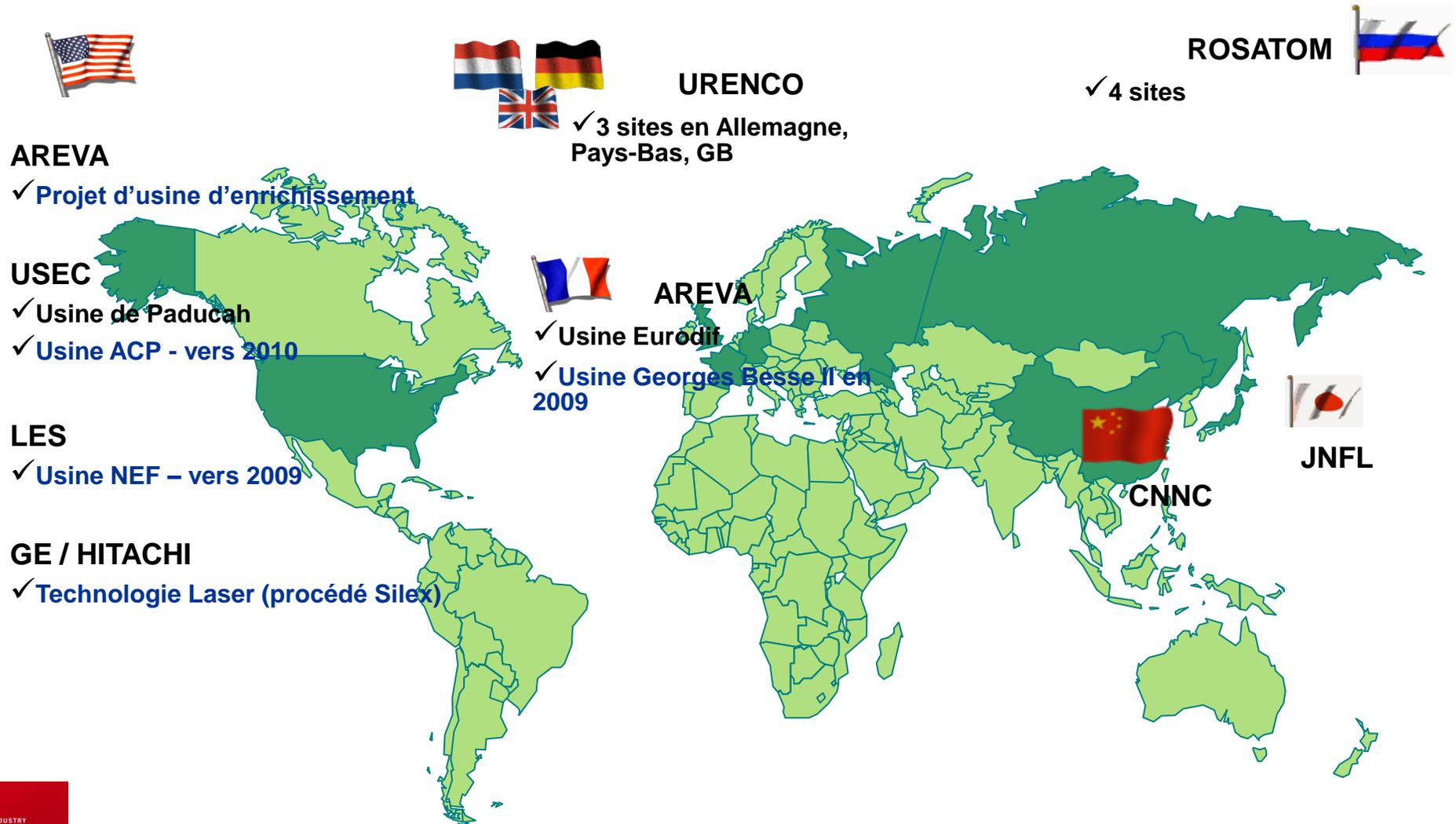
- 14.000 t/an
- 25 % de la capacité mondiale en 2005



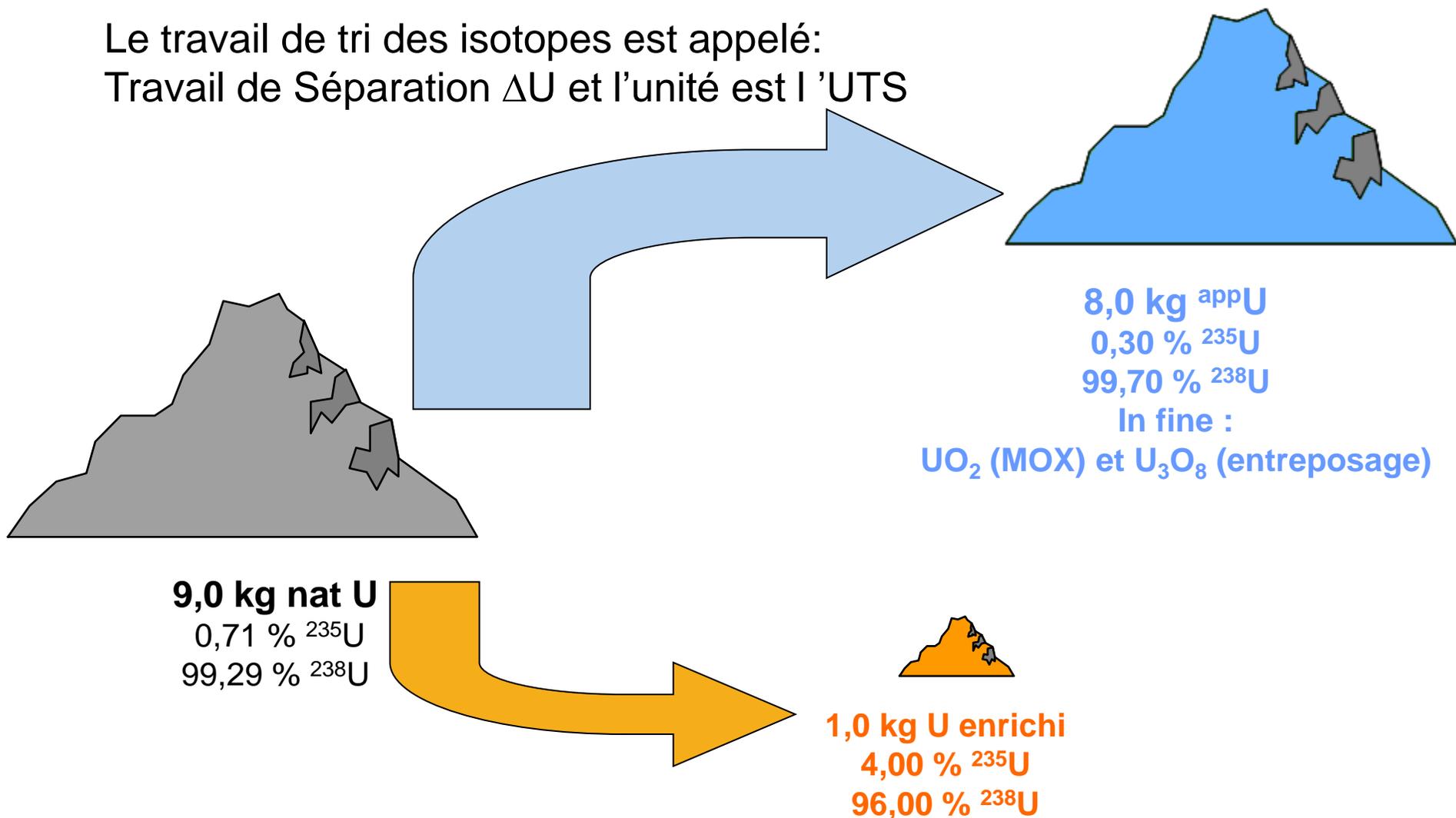








Le travail de tri des isotopes est appelé:
Travail de Séparation ΔU et l'unité est l'UTS



Pourquoi l'hexafluorure d'uranium (UF_6) ?

Remplissage : phase liquide (Eurodif uniquement)

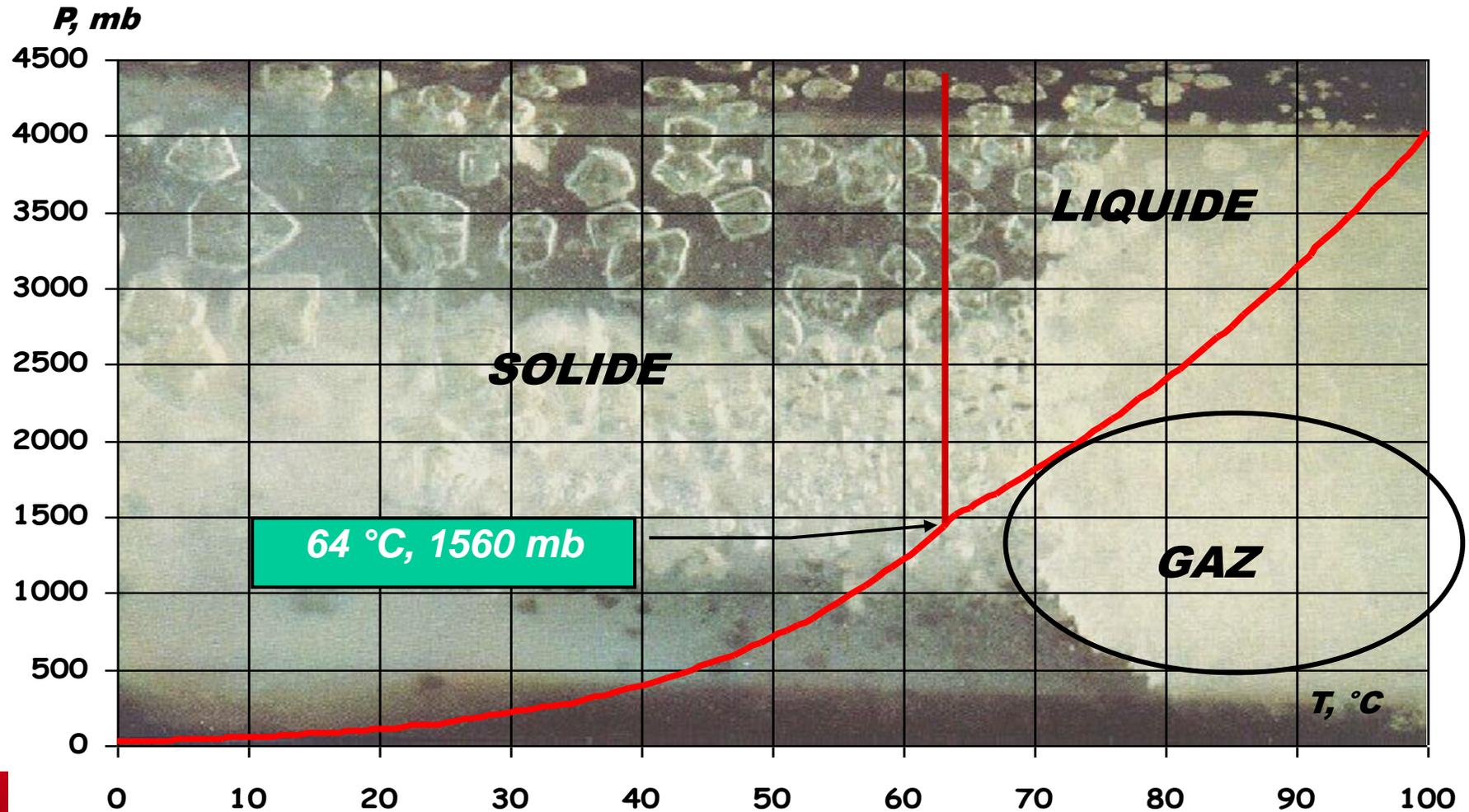
Procédés d'enrichissement : phase gazeuse

Transport : phase solide



Pourquoi l'hexafluorure d'uranium (UF_6) ?

Point triple : température modérée, accès facile aux 3 états

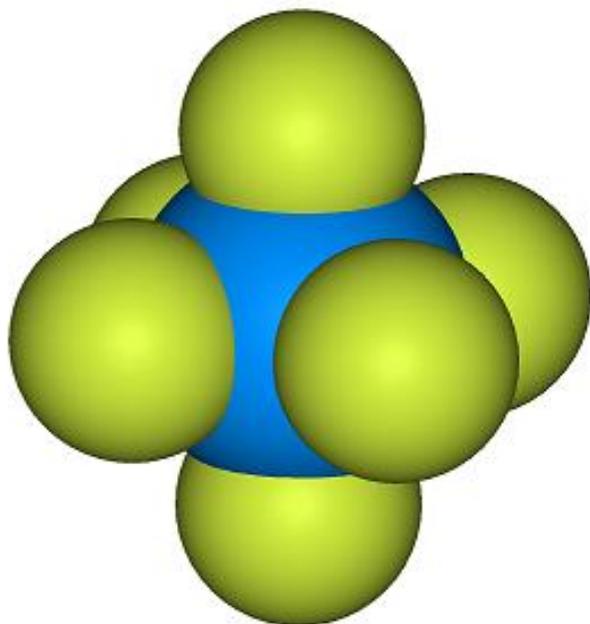


Pourquoi l'hexafluorure d'uranium UF_6 ?

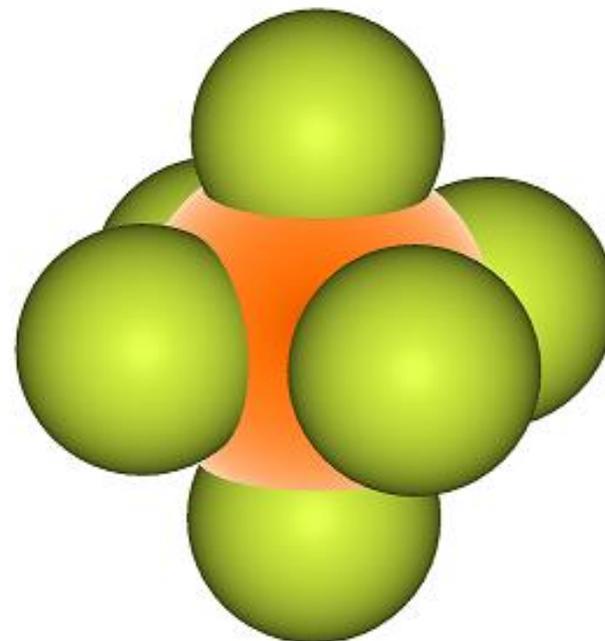
Un seul isotope pour le fluor, ^{19}F

UF_6 (octaèdre)

$^{238}U^{19}F_6$: 352 g/mol



$^{235}U^{19}F_6$: 349 g/mol



Procédés en phase **gazeuse** utilisant la **différence de masse** entre ^{235}U et ^{238}U

Usine Georges Besse (EURODIF) : **Diffusion Gazeuse**

1978 \Rightarrow 1998, modernisation \Rightarrow arrêt vers 2012

20000 t/an (100 recharges de réacteurs 900 MWe ^{235}U 3,7%)

25% de la capacité mondiale en 2005

Forte consommation énergétique (3 x 900 MWe !)

Usine GB II : **Ultra-Centrifugation**

Investissement moindre, 50x moins consommateur en énergie

Flexibilité (ré-enrichissement de l'URT)

Capacité identique à celle d'Eurodif

Construction sur 10 à 15 ans (3 unités au final)

1ère unité op en 2012

DATES IMPORTANTES

Été 1974 : premiers terrassements.

Mars 1979 : début de la production

Juin 1982 : capacité à 100 %

1998 : arrêt initialement prévu

modernisation ⇨ arrêt 2012

INVESTISSEMENT (valeur 2004)

7 milliards d'euros (21 milliards de F en 1979)

Utilisée en France (AREVA, usine Georges Besse d'Eurodif) et aux USA

⇒ Diffusion d'un gaz (UF_6) à travers une barrière poreuse

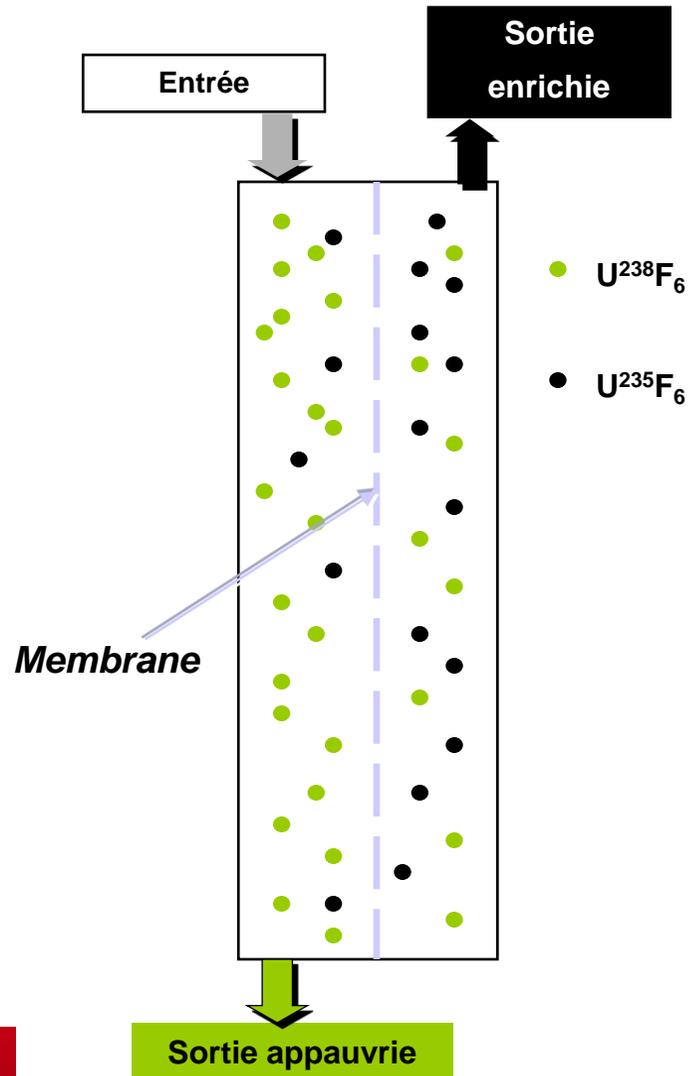
Dans une cellule fermée en équilibre thermique, toutes les molécules d'un mélange gazeux ont la même **énergie cinétique moyenne** $E = 1/2 mV^2$

$$\Rightarrow 352 V_{238} = 349 V_{235}$$

$$\Rightarrow V_{235} = (352/349) V_{238}$$

Les molécules + légères circulent plus vite et frappent + souvent la paroi de la cellule.

Si la paroi est une barrière poreuse séparant la cellule en 2 compartiments à pressions différentes, le passage des molécules légères dans le compartiment basse pression sera favorisé.

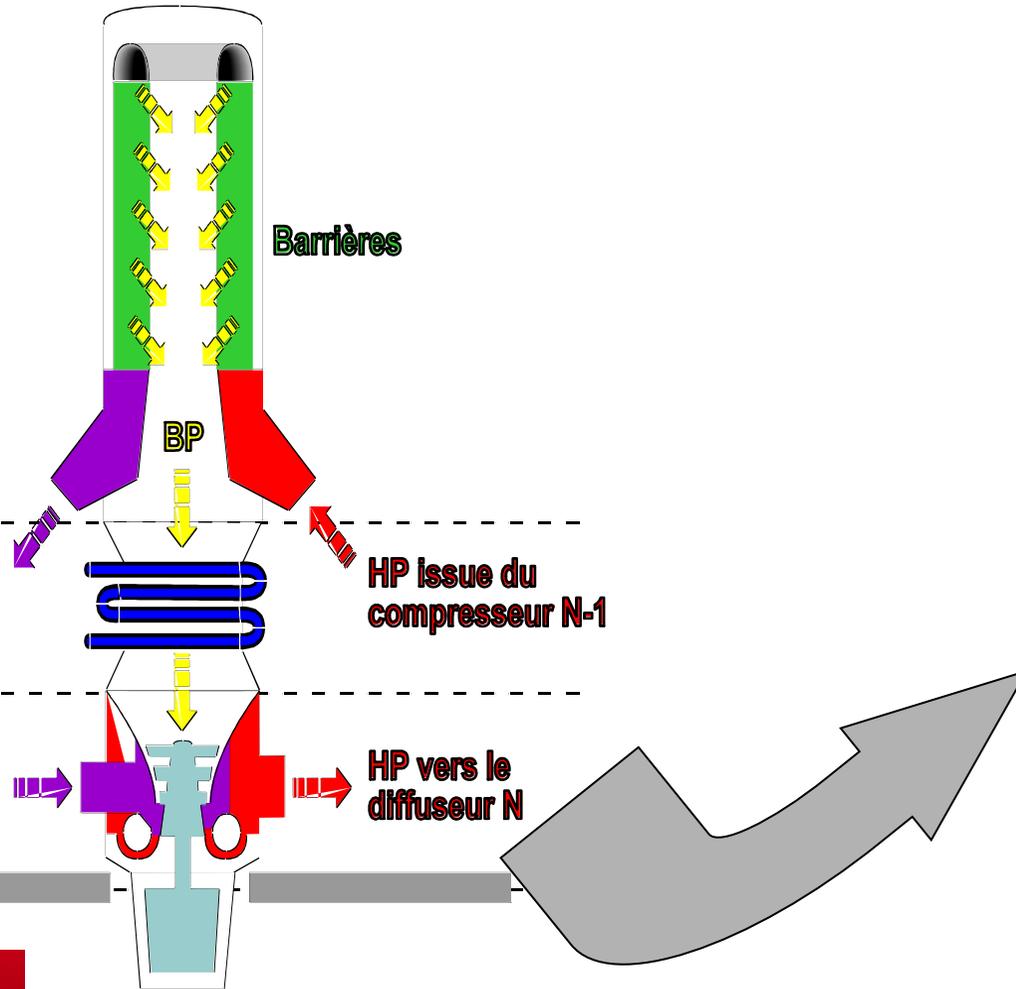


$^{235}UF_6$, plus rapide, passe statistiquement plus souvent à travers la membrane

$^{238}UF_6$, plus lentes passent statistiquement moins souvent à travers la membrane

Effet d'enrichissement très faible:
installation de type "cascade" répétée N fois

Etage complet de de diffusion

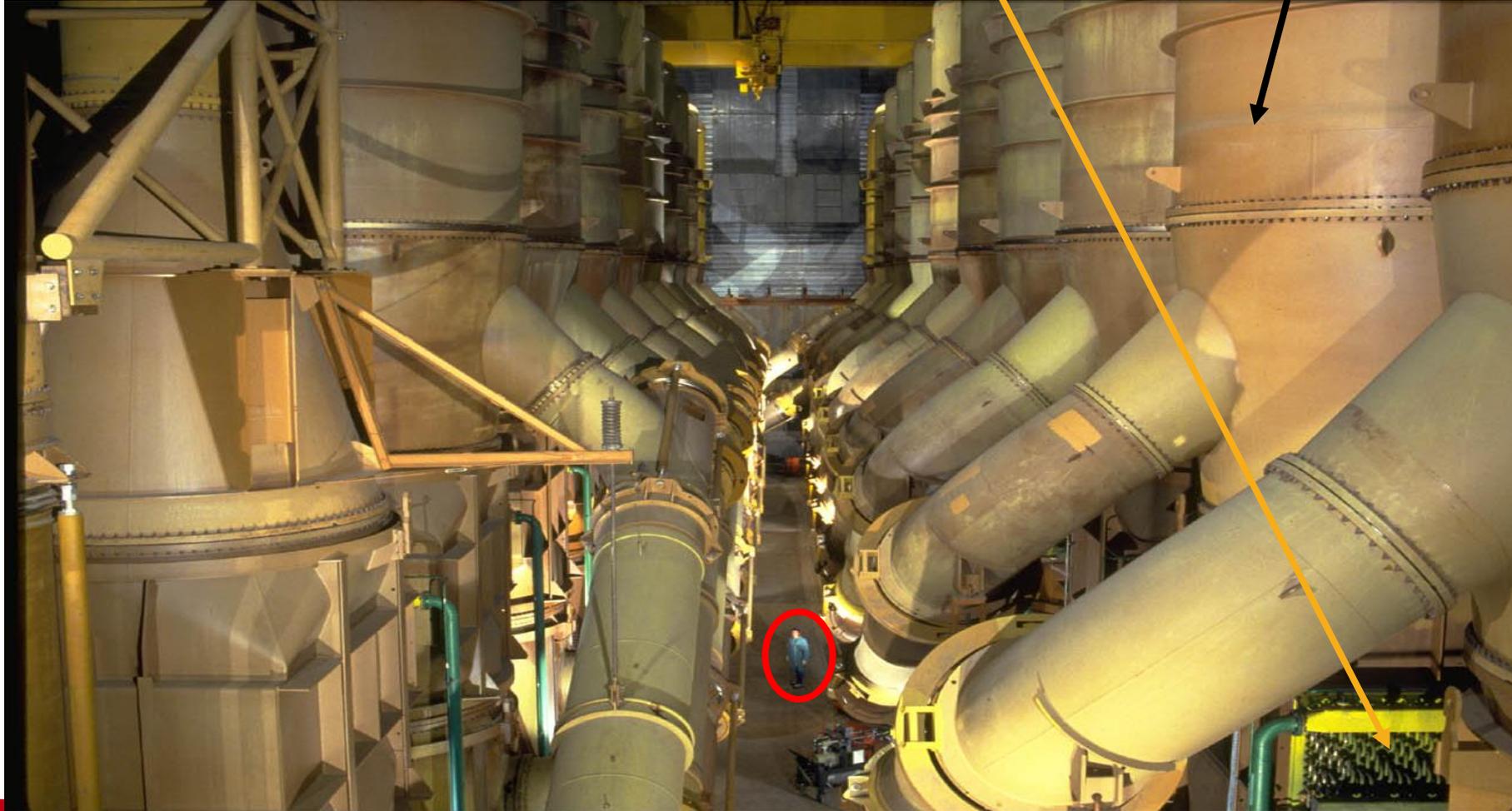


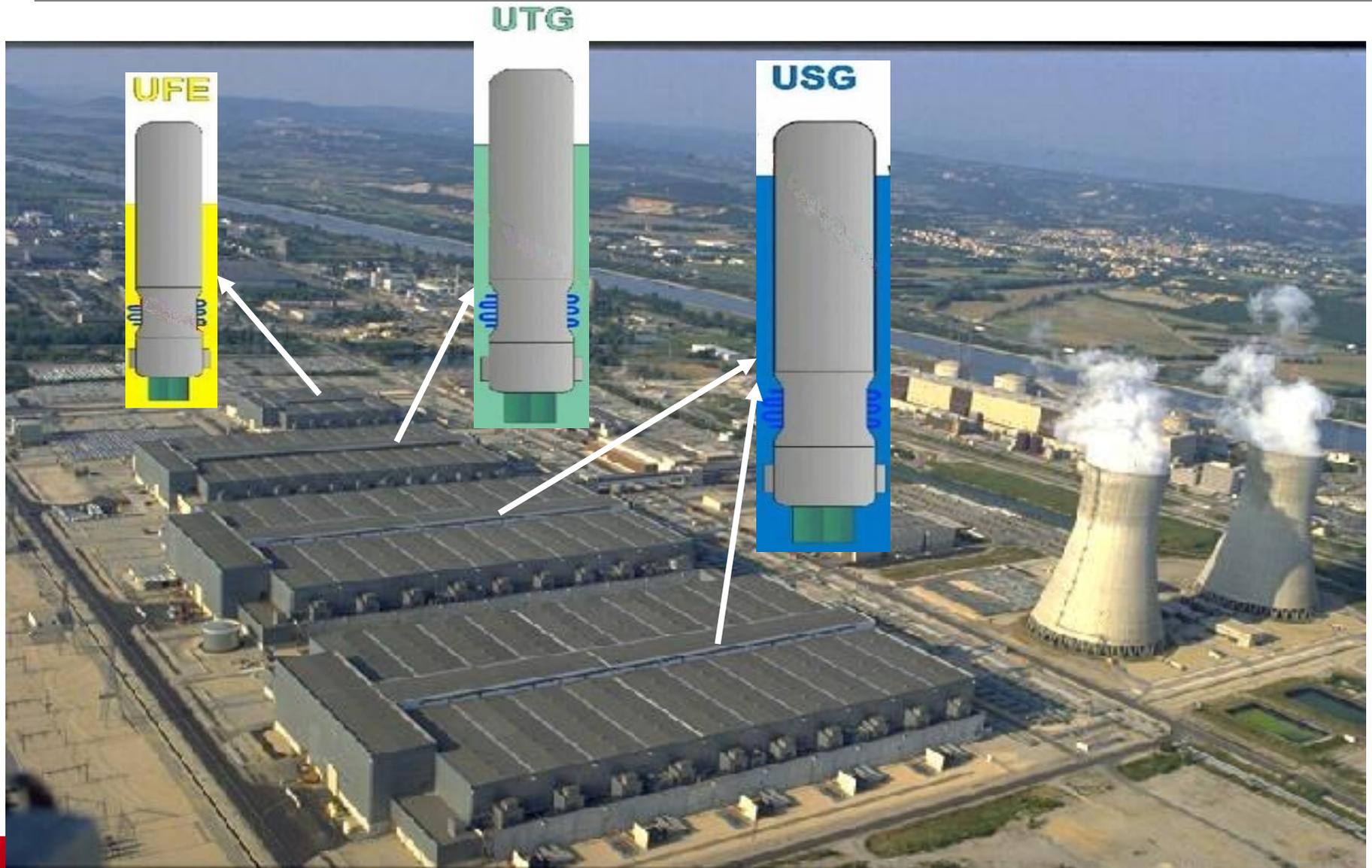
Compresseurs : 0.7, 1.5 ou 3.2 MW

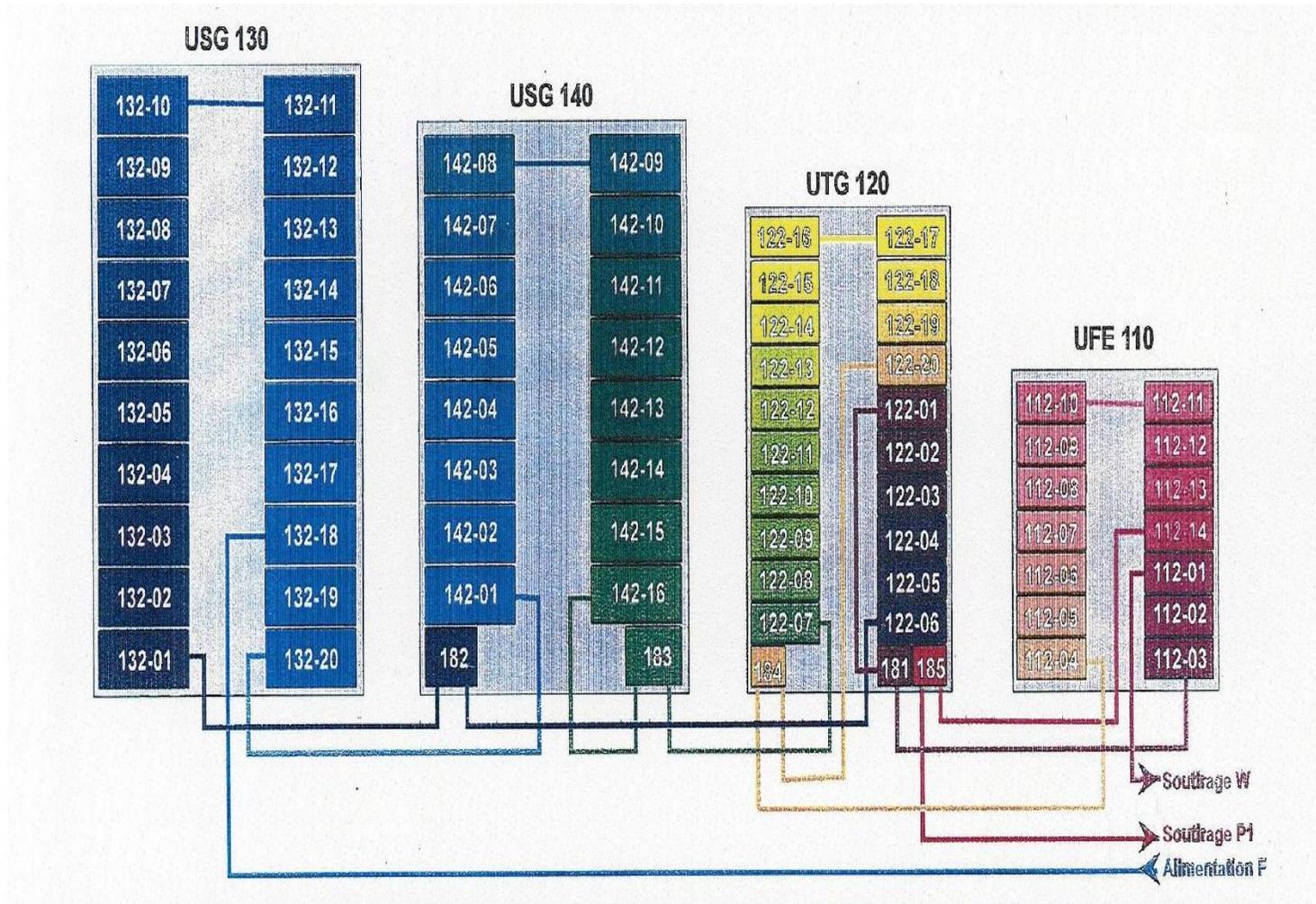


échangeur

diffuseur





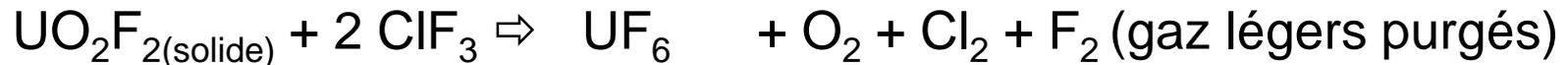


UF₆ très fortement hydrolysable (air humide) :



⇒ Bouchage des pores des céramiques par UO₂F_{2(solide)}

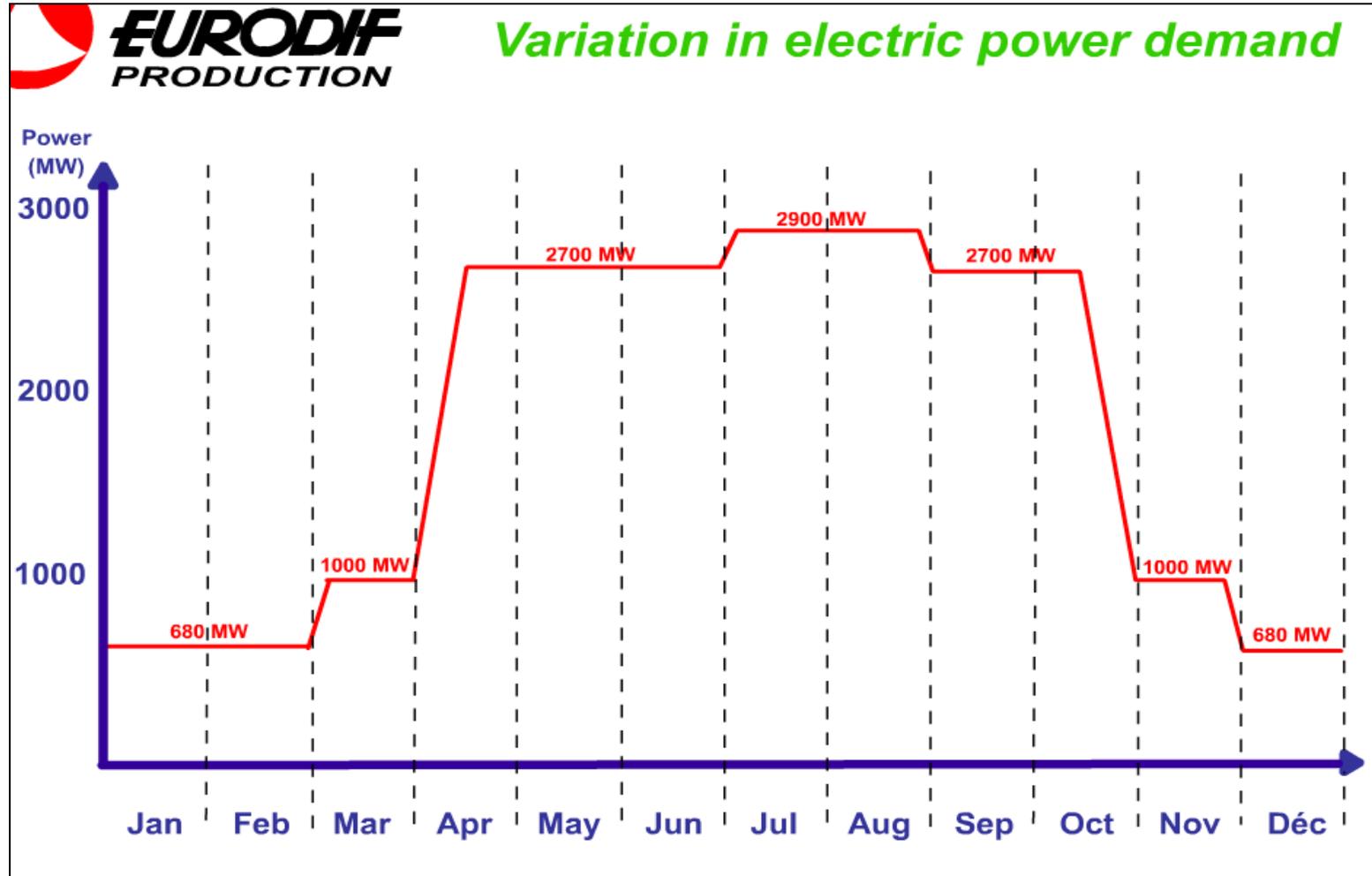
⇒ Campagnes de fluoration de l'usine par injection de ClF₃ (agent fluorant) :



UF₆ est refroidi avant compression grâce à :

- un circuit primaire d'eau borée,
- un circuit secondaire ouvert sur deux tours

Enorme source de chaleur utilisée pour le chauffage industriel, urbain ou de serres. L'utilisateur le plus connu étant la Ferme aux Crocodiles !



France Russie, Japon, Chine, GB, Allemagne, Pays Bas

Rotation du gaz UF_6 à très grande vitesse

Molécules $^{238}UF_6$ à la périphérie par force centrifuge

Durée de vie > 15 ans sans intervention

⇒ choix des matériaux : fluage, fatigue, vieillissement

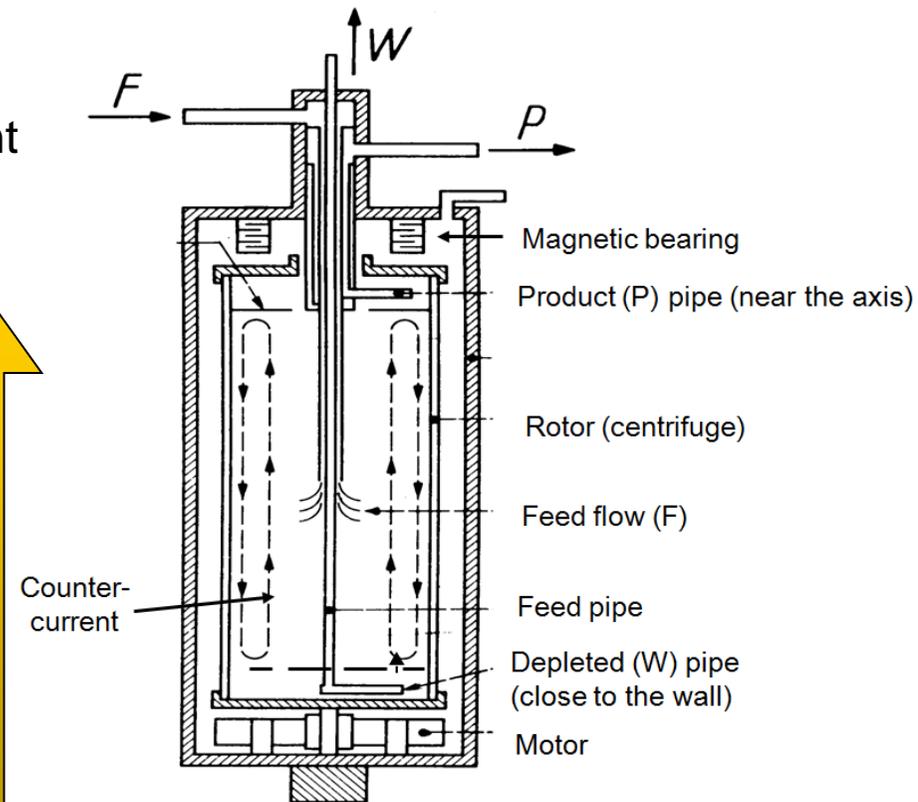
⇒ techniques de fabrication et d'assemblage

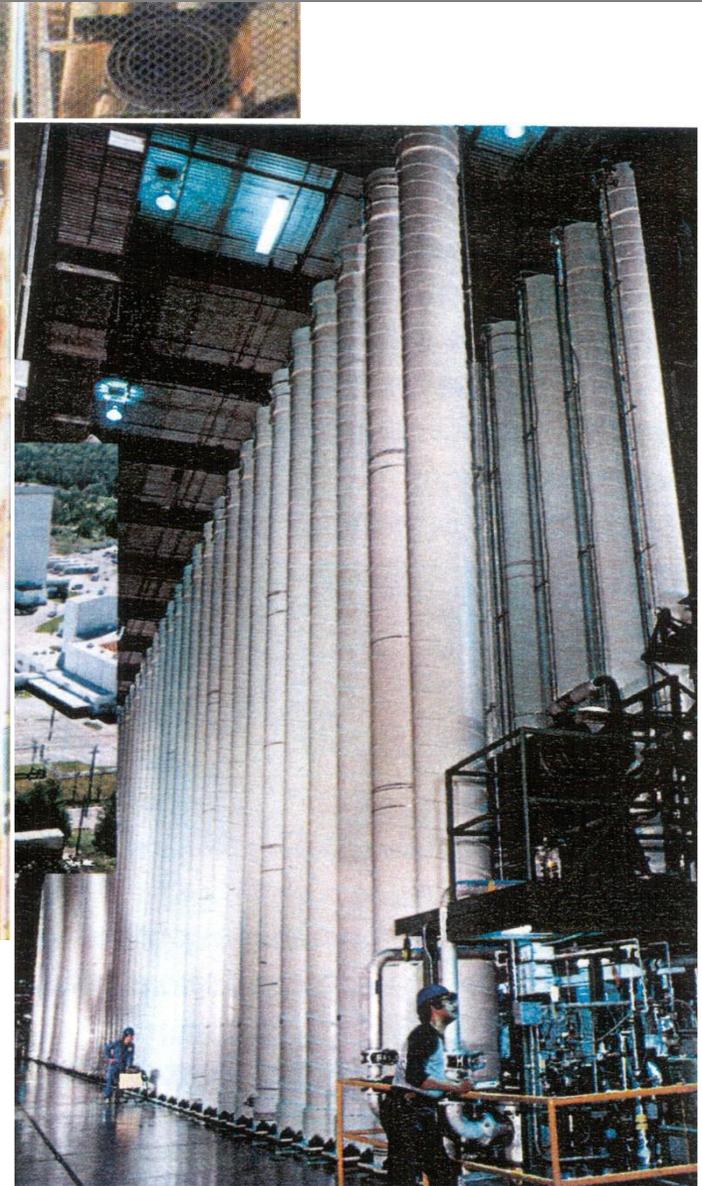
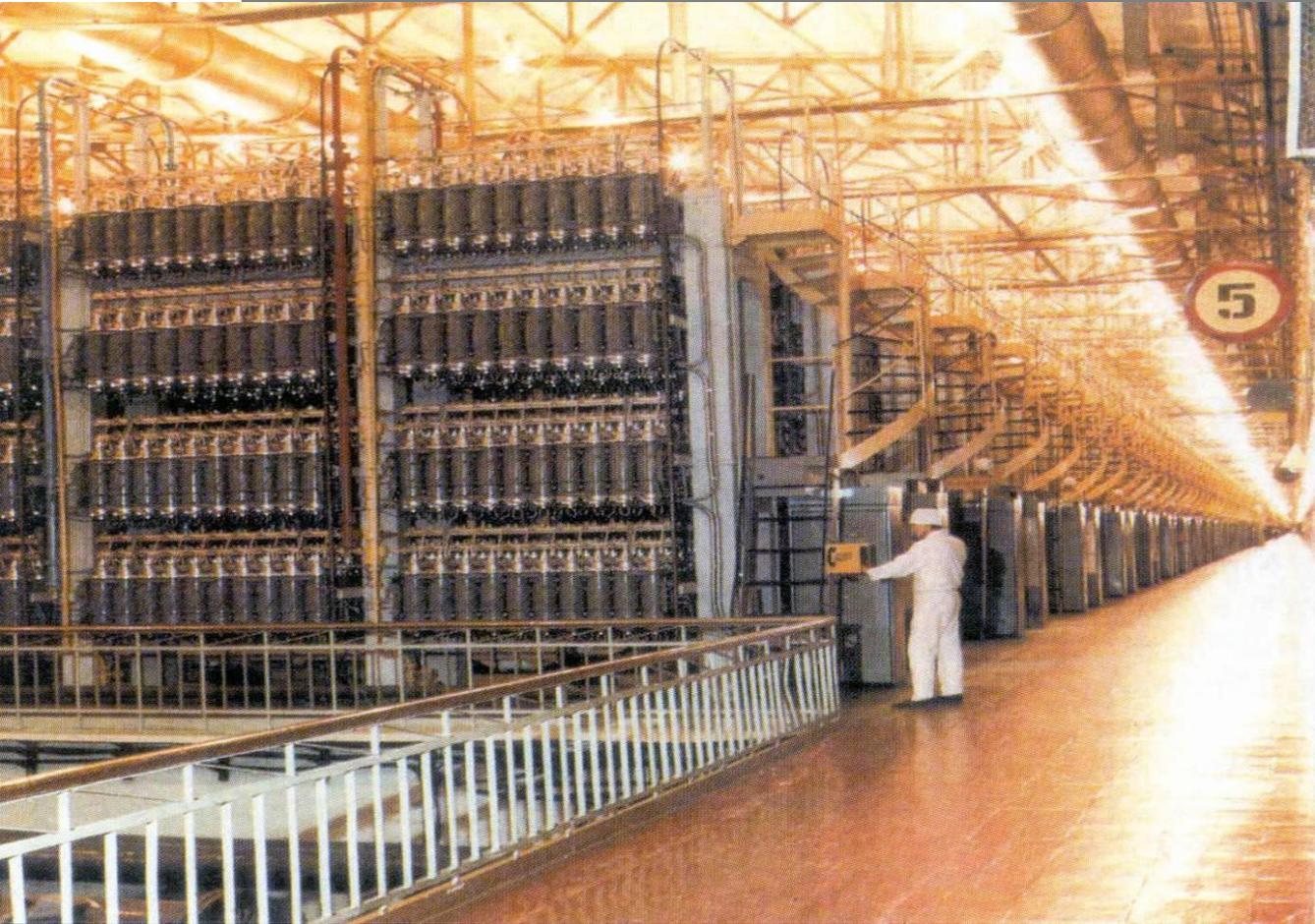
UF_6

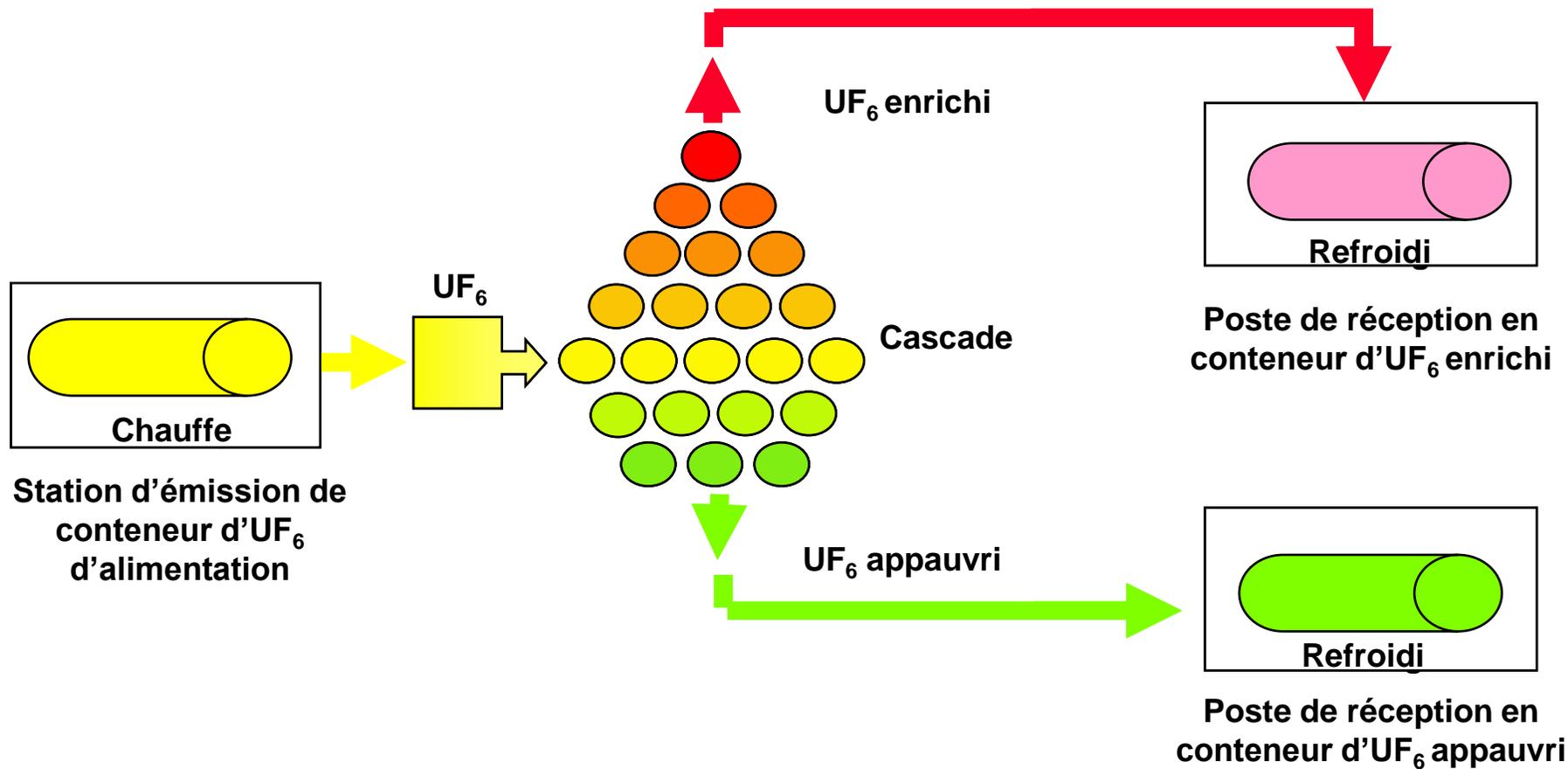
⇒ protections contre HF et UF_6

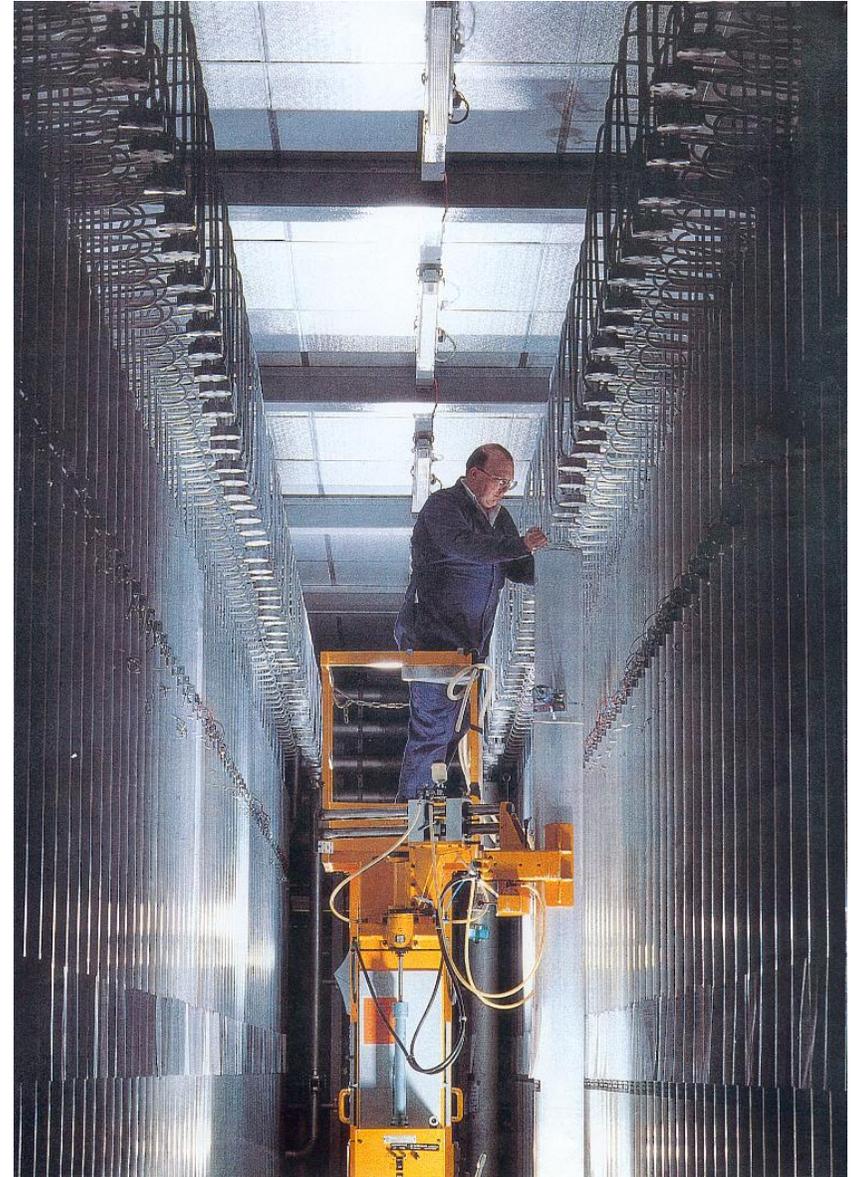
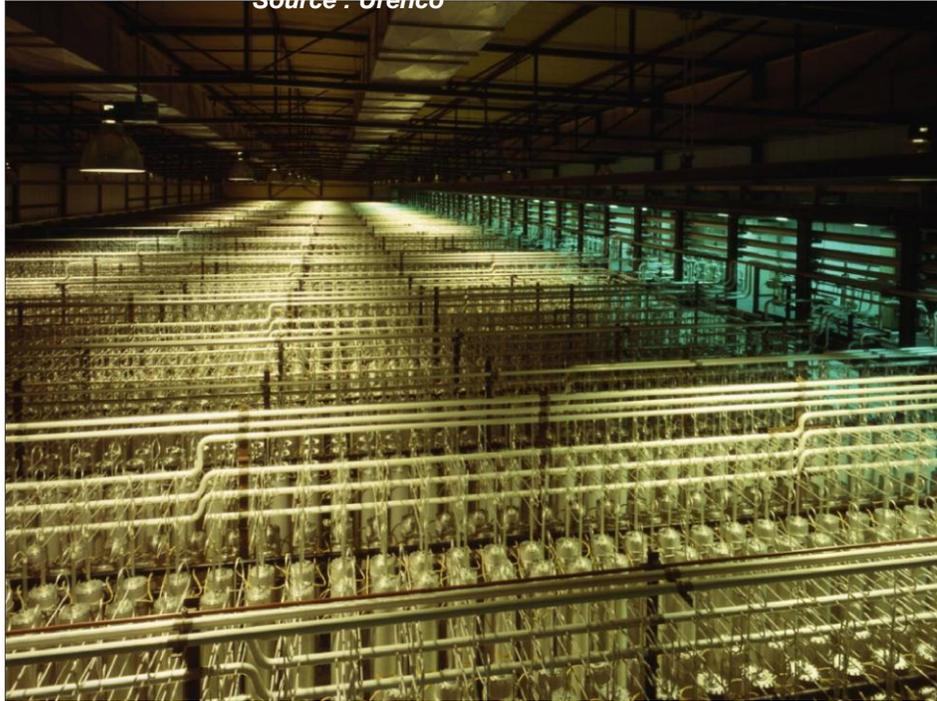
⇒ éviter les entrées d'air humide

Temperature gradient









*Investissement
usine neuve*

EURODIF

environ 7 000 M€

Centrifugation

environ 3 000 M€

Enrichissement	UNAT teneur maxi 5%	UNAT et URT maxi 6%
Procédé	1 cascade 1400 diffuseurs	100 cascades
Hold up procédé	3000 tonnes d'UF ₆	10 tonnes d'UF ₆
Pressions maximales	1,5 bars	0,05 bar
Puissance consommée	2500 MW	50 MW
Émission – extraction UF₆	solide / liquide / gaz	solide / gaz (P=1 atm)
Arrêts pour maintenance	1 groupe = plusieurs/an	aucun
Rejets atmosphériques	qqes GBq	qqes MBq
Refroidissement	26.10 ⁶ m ³ eau/an	circuit fermé

EURODIF → Georges Besse II

- 2003 – 2005 Étude de la nouvelle usine GB II
- 2005 – 2006 Accord gouvernemental pour le lancement de GB II
- 2006 – 2010 Construction de la nouvelle usine GB II
- Investissement total de ~3 Md €
- ≈ 2012- 2015 Arrêt de l'usine EURODIF



Conversion : UF_6 enrichi \Rightarrow poudre UO_2 enrichi

poudre UO_2 \Rightarrow pastillage \Rightarrow crayonnage \Rightarrow assemblage combustible

3 usines, dont 2 en France

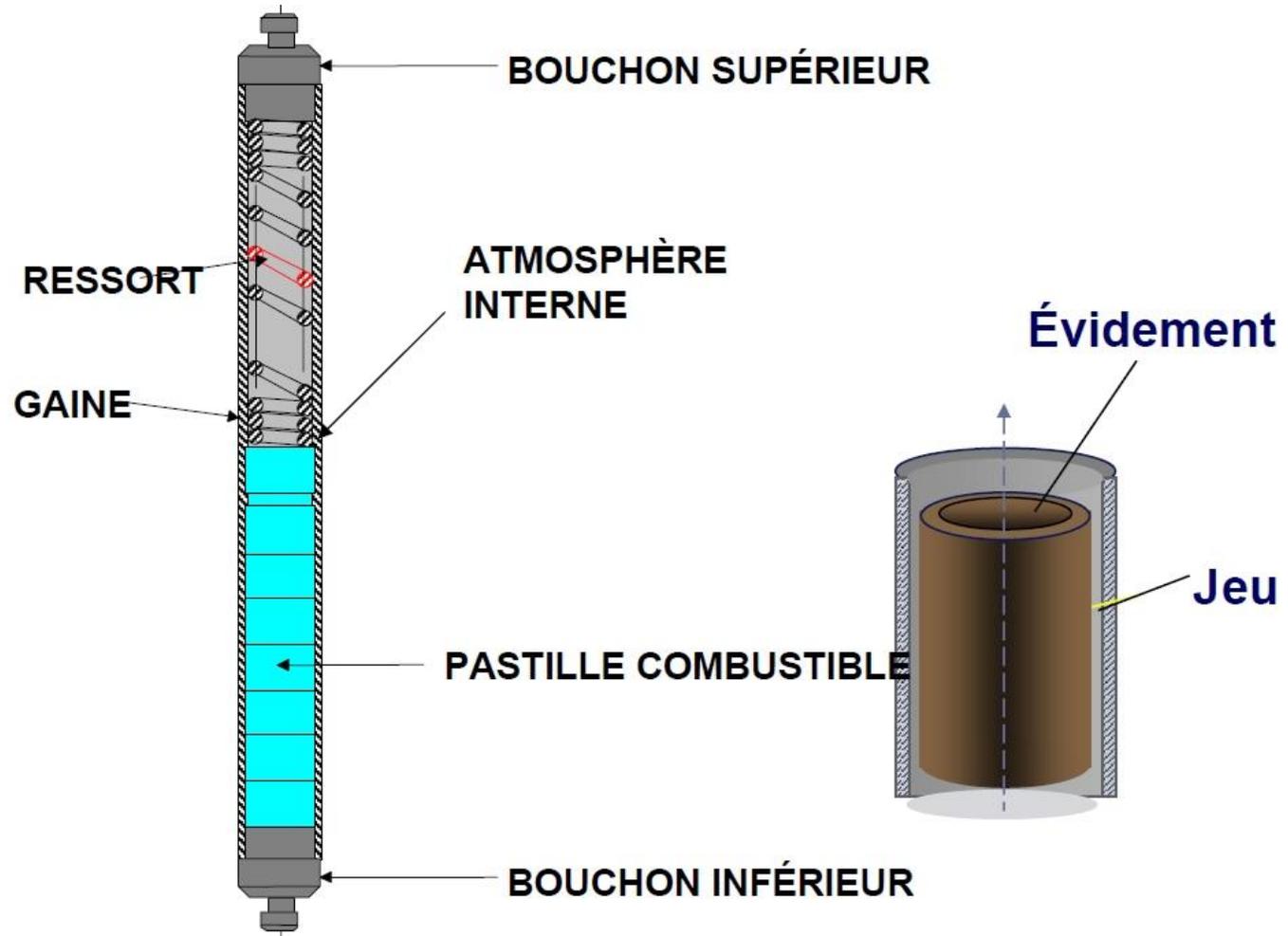
- Romans s/Isère 820 t/an
- Pierrelatte (assemblages)
- Dessel 700 t/an



Pastilles d'UO₂ frittées

- Point de fusion très élevé = $2800^{\circ}\text{C} > T_{\text{coeur}}$
- Chimiquement stable vis à vis de l'eau (insoluble)
- Retient une grande partie des produits de fission
- Oxygène absorbe très peu les neutrons





Araignée de grappe

Ressorts de maintien (4)

Embout supérieur

Tubes guides (24)

Hauteur 4,06 m (900 MWe)

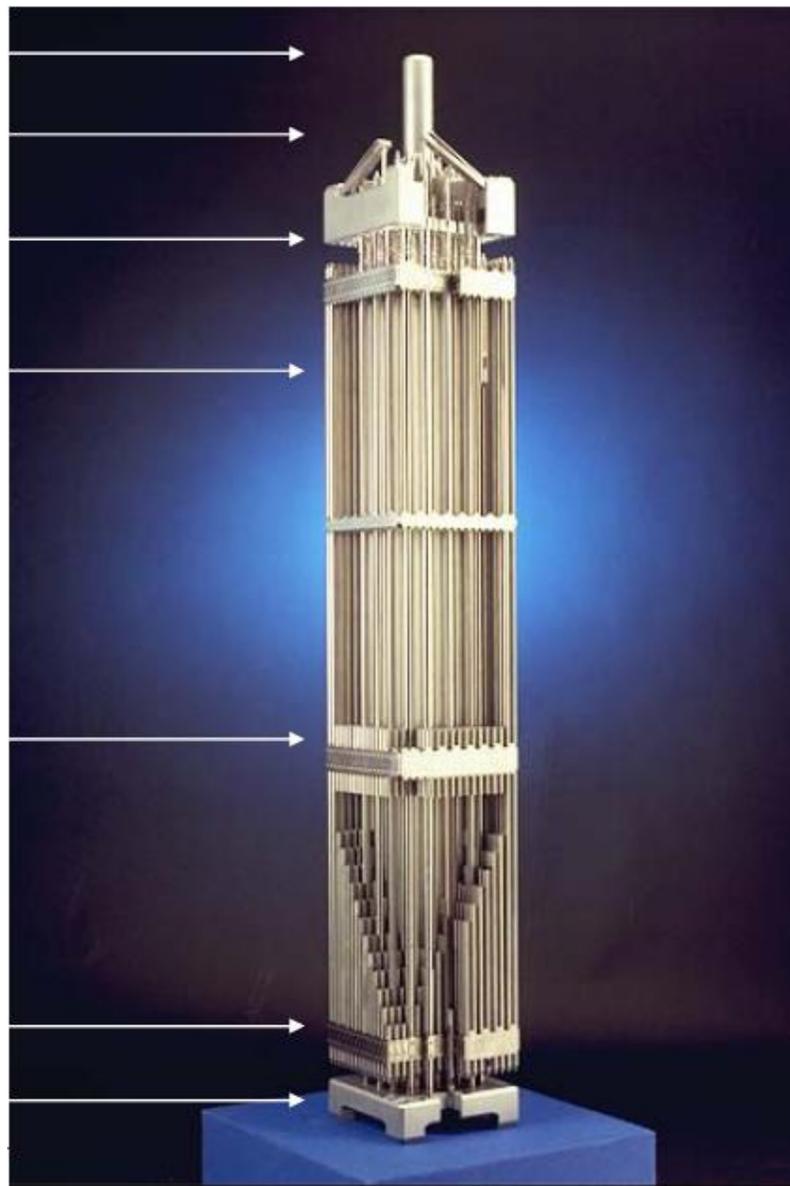
4,80 m (1300 MWe)

264 crayons

Grille de mélange (6 à 8)

Grille de maintien

Embout inférieur

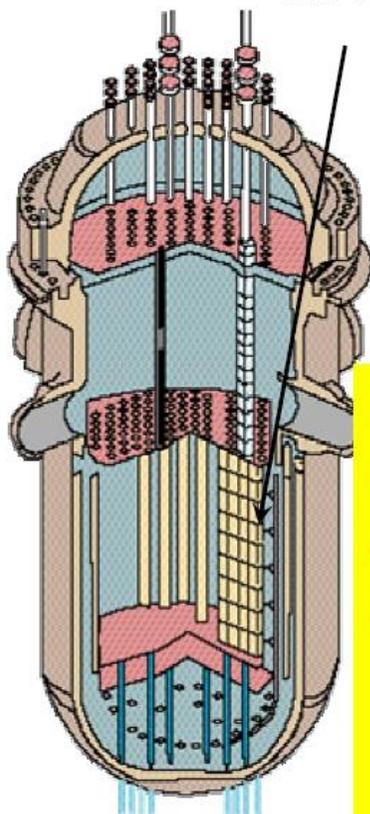


- 2 -

Le combustible dans les REP

Fonctions à assurer pendant 3-4 ans dans des conditions opératoires très sévères

ASSEMBLAGES



900/1000 MWe ==> 157 assemblages

1300 MWe ==> 193

1450 MWe ==> 205

Caractéristiques 1300 MWe

- Pression 155 bars
- Débit coeur = 72000 m³/heure
- $T_{\text{entrée}} = 289 \text{ °C}$
- $T_{\text{sortie}} = 323 \text{ °C}$
- $\Phi (>1\text{MeV}) = \sim 1.10^{14} \text{ n/cm}^2/\text{s}$
- Vitesse fluide = 4,7 /m/s

Fortes contraintes
- neutronique,
- thermohydraulique,
- thermomécanique

3 fonctions majeures de l'élément combustible

Assurer la réaction en chaîne pendant 3 à 4 ans

⇒ enrichissement en ^{235}U (ou mélange Pu-U)

Favoriser le dégagement thermique

⇒ fractionnement en colonnes verticales

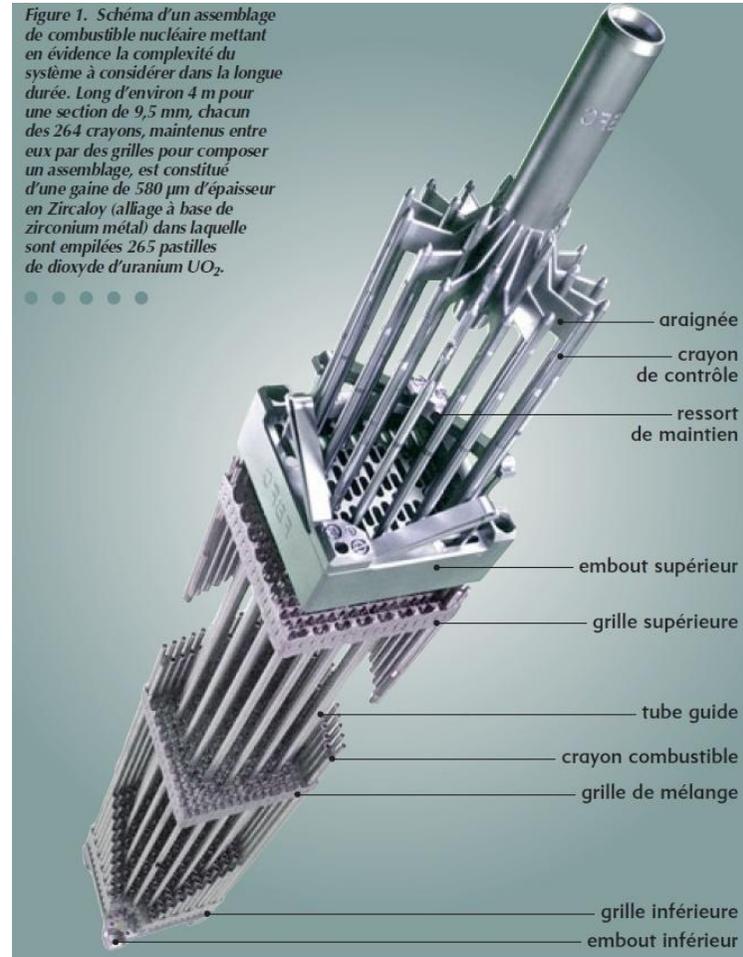
⇒ matériau de gainage bon conducteur de chaleur (Zr)

Confiner les produits de fission

⇒ matière dans une enceinte étanche

(crayon = gaine + 2 bouchons)

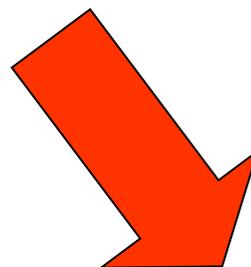
Figure 1. Schéma d'un assemblage de combustible nucléaire mettant en évidence la complexité du système à considérer dans la longue durée. Long d'environ 4 m pour une section de 9,5 mm, chacun des 264 crayons, maintenus entre eux par des grilles pour composer un assemblage, est constitué d'une gaine de 580 μm d'épaisseur en Zircaloy (alliage à base de zirconium métal) dans laquelle sont empilées 265 pastilles de dioxyde d'uranium UO_2 .



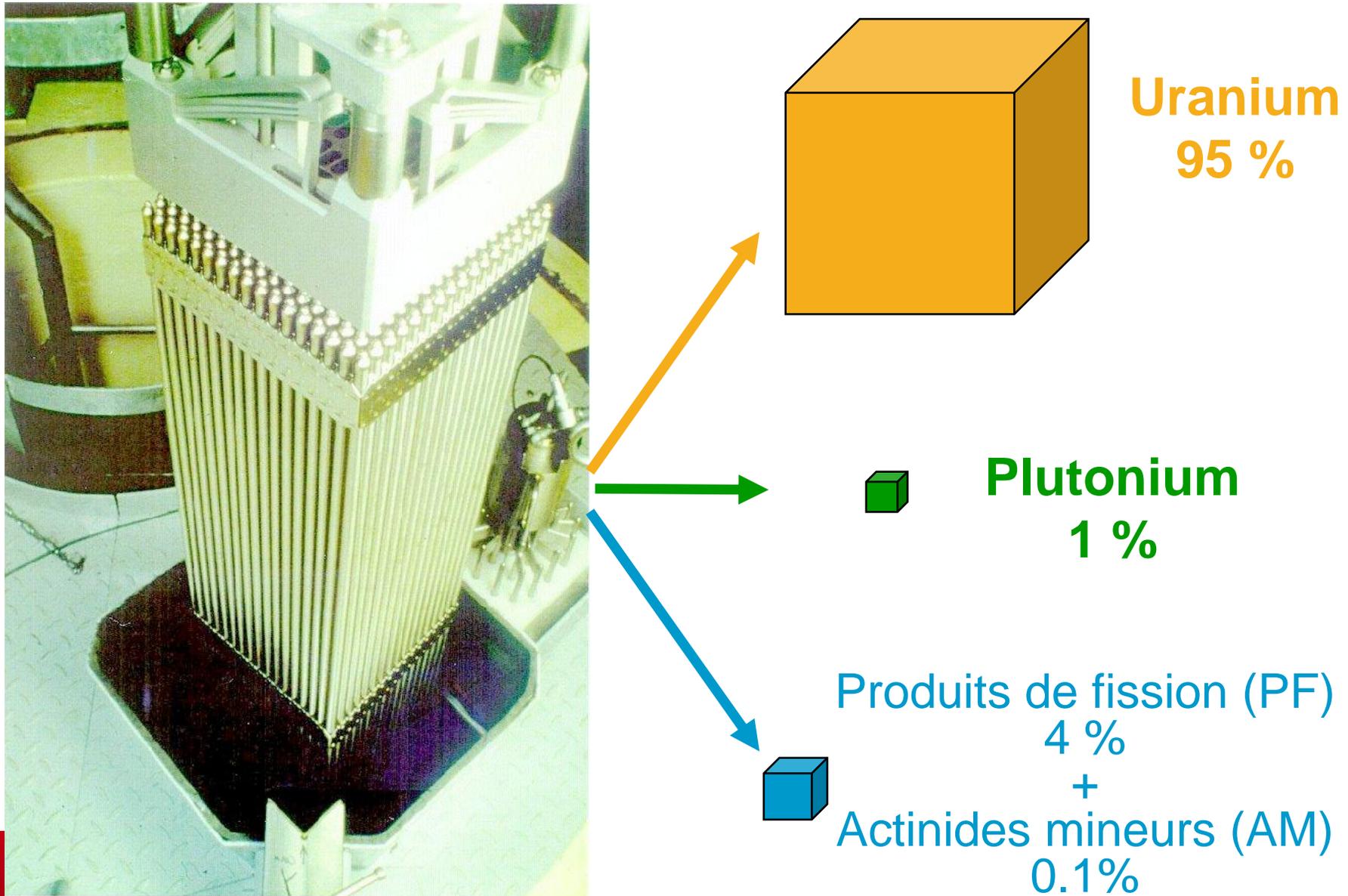
	REP 900 MWe	REP 1300 MWe	REP 1450 MWe
Masse U par assemblage	461,7 kg	538,5 kg	538,5 kg
Assemblages par coeur	157	193	205

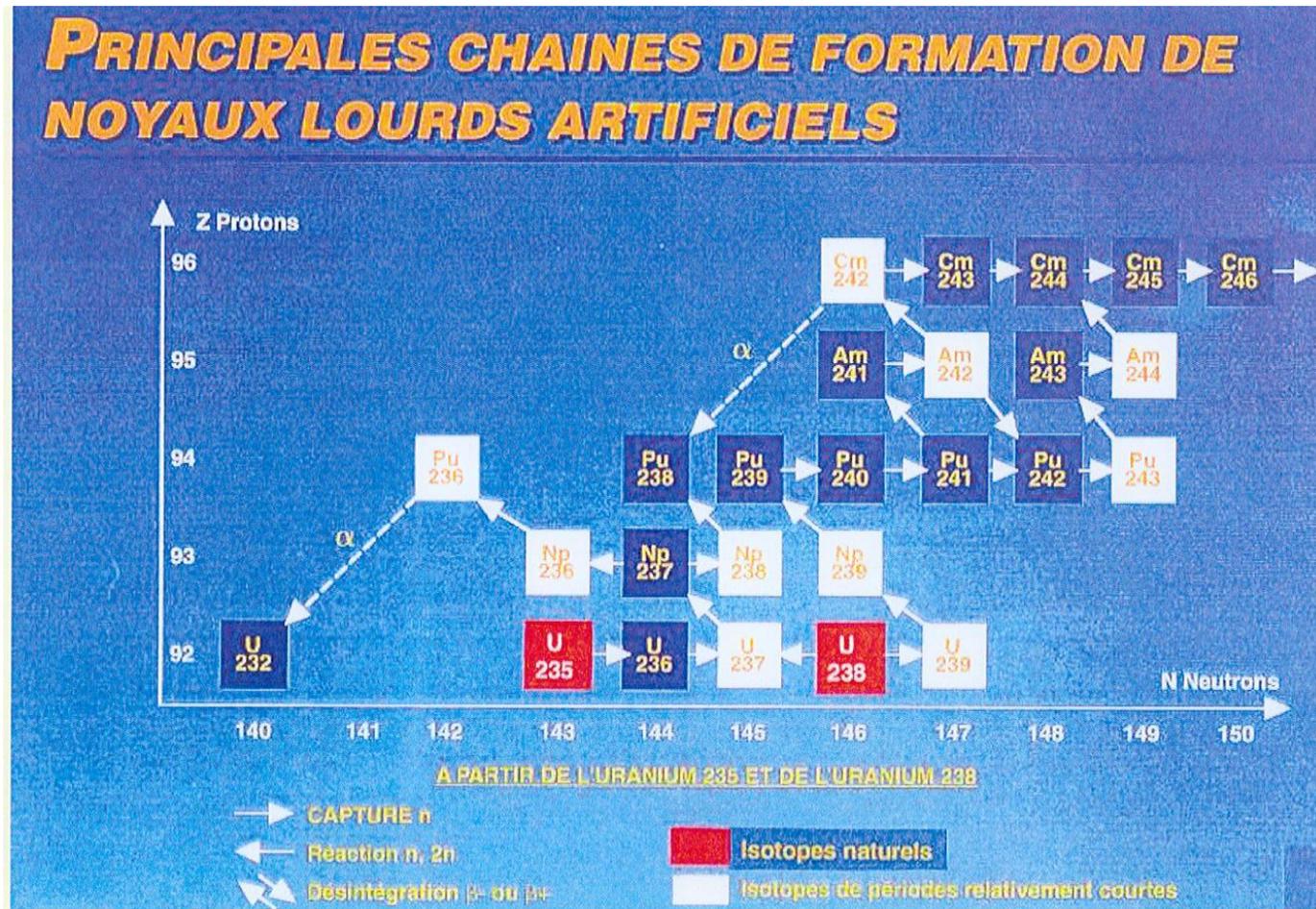
58 réacteurs REP en fonctionnement

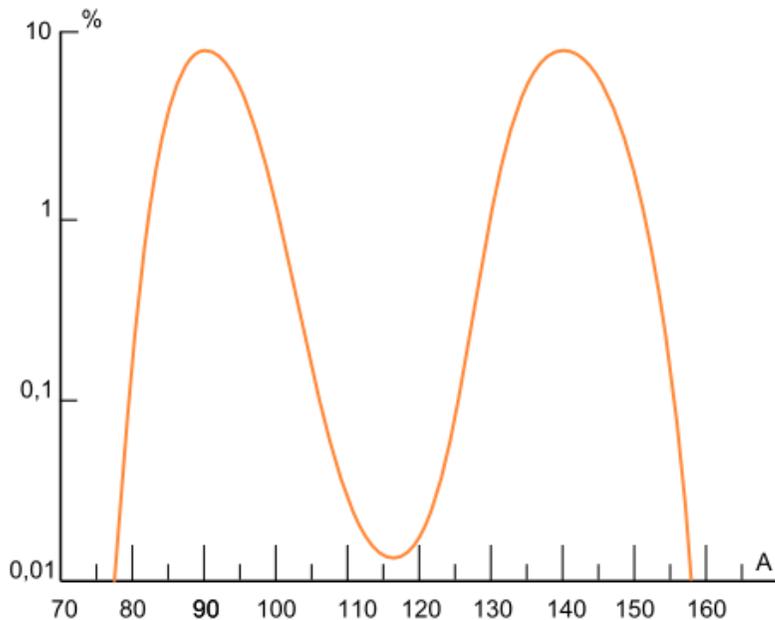
- 34 réacteurs 900 MWe
- 20 réacteurs 1300 MWe
- 4 réacteurs 1450 MWe



62 GWe
1200 t de combustible irradié
déchargé par an







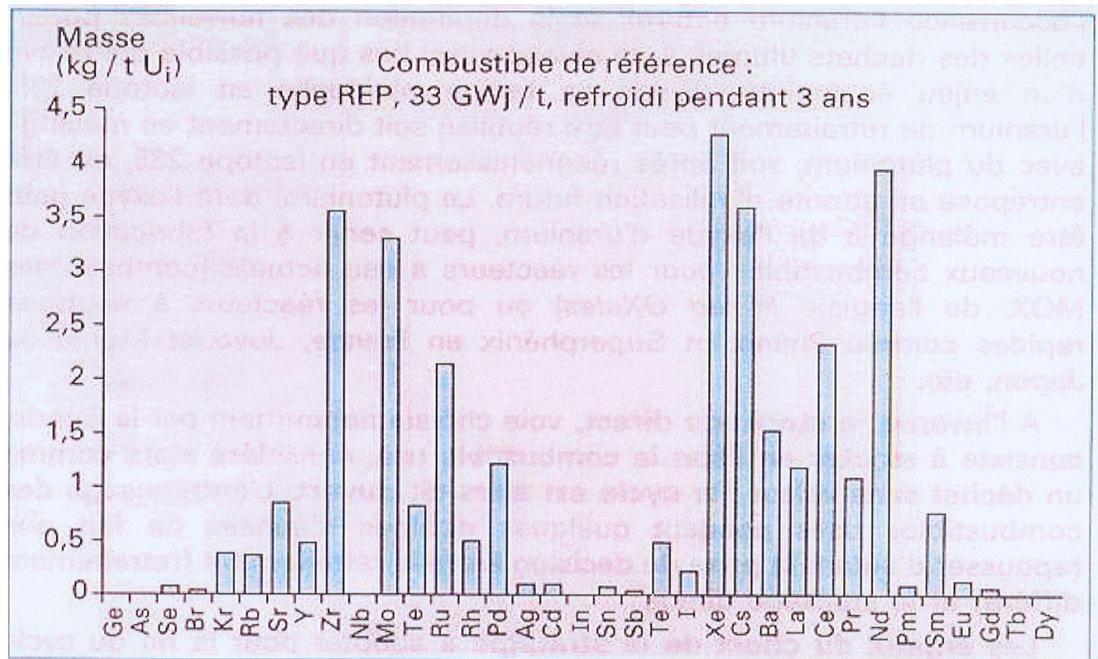
Distribution des produits de fission de l'uranium-235

Axe Y: échelle logarithmique

La distribution en masse des PF possède 2 maximums. La fission crée des fragments de nombre de masse autour de $A=95$ (Br, Kr, Zr) et de $A=139$ (I, Xe, Ba).

La répartition symétrique ($A=118$ pour l'uranium 235) est rare (0,1 % des fissions)

La fission en trois fragments (fission tertiaire) sont très rares (0,005 %).



MASSSE DES ELEMENTS CHIMIQUES CONSTITUANT LES PRODUITS DE FISSION

UOX1 (33 GWj/t, refroidi 3 ans)

(g/tU)

Pu : 9500

Zr : 7100

Tc : 8100

Pd : 2000

Sm : 160

Cs : 3600

+ ...

PF : 30000

Np : 440

Am : 330

Cm : 30

AM : 800

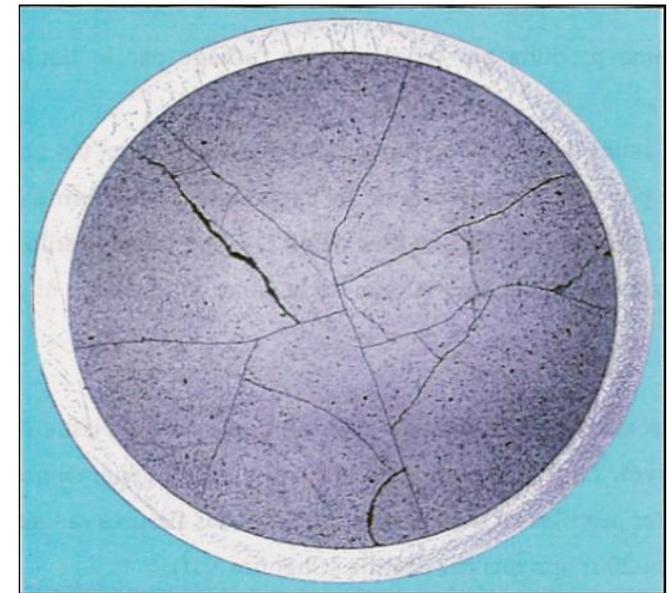
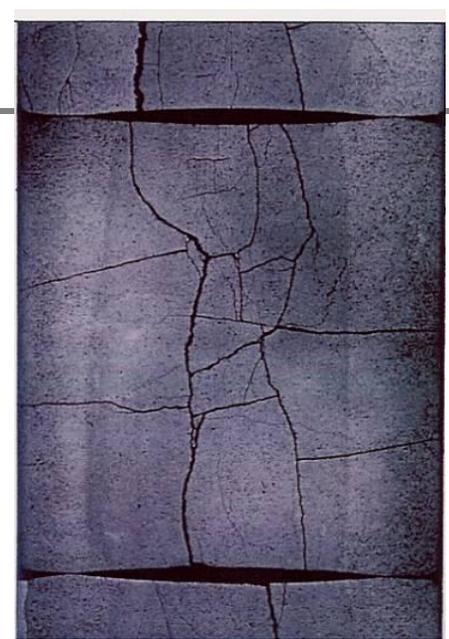
1																	2									
H																	He									
3	4	noyaux lourds produits de fission radionucléide à vie longue										produits d'activation produits de fission et d'activation					5	6	7	8	9	10				
Li	Be																B	C	N	O	F	Ne				
11	12																	13	14	15	16	17	18			
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
55	56	Ln										72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba											Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	An										104	105	106	107	108	109	110								
Fr	Ra											Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun								
lanthanides		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
actinides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										

Fortes variations de la température :

- restructuration, nouvelles phases
- croissance de grains
- diffusion de certains éléments)

Fissions au sein du matériaux :

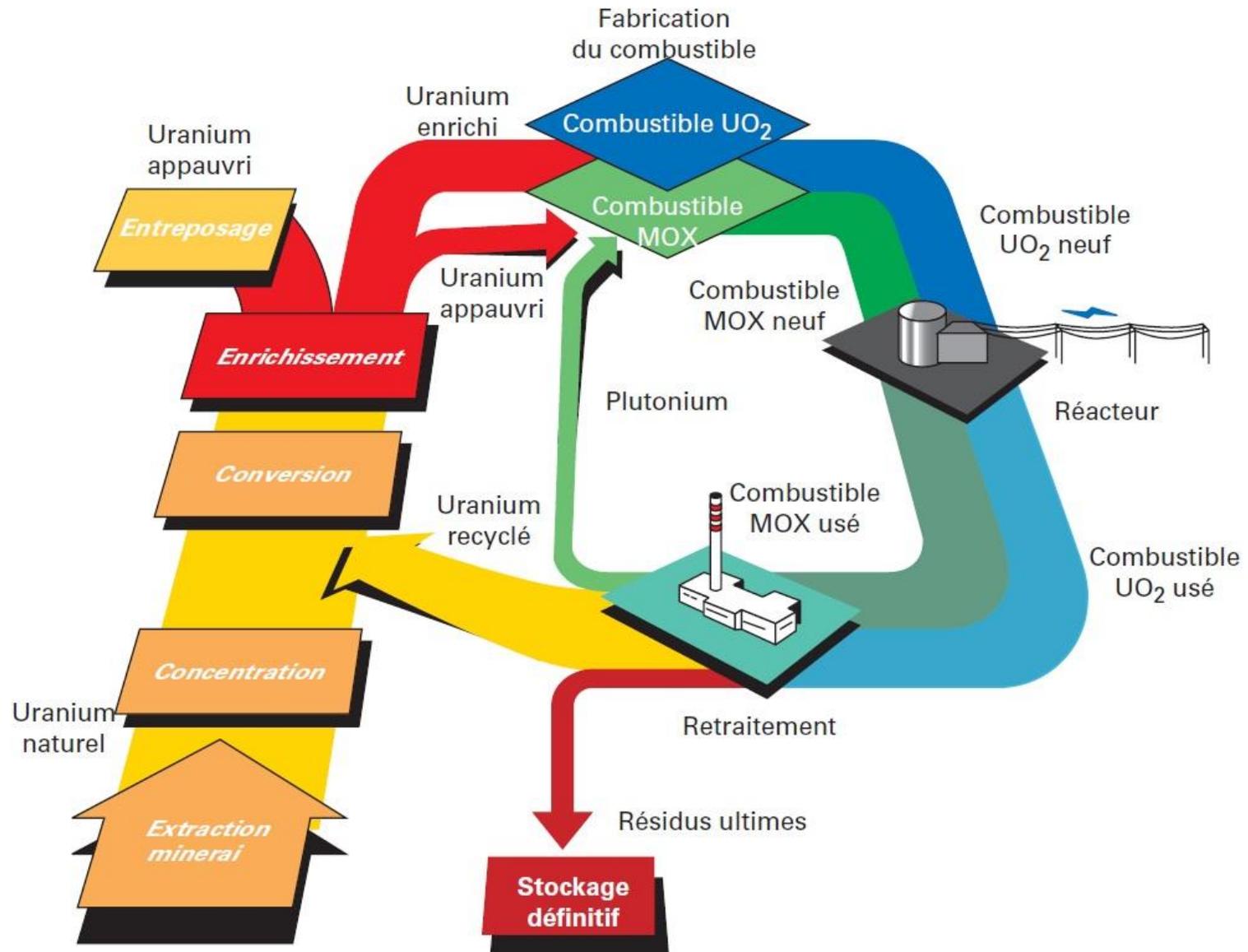
- Formation de PF au sein du réseau UO_2
- Formation et libération des PF gazeux
- Recul des fragments de fission (10 à 15 μm en moyenne)

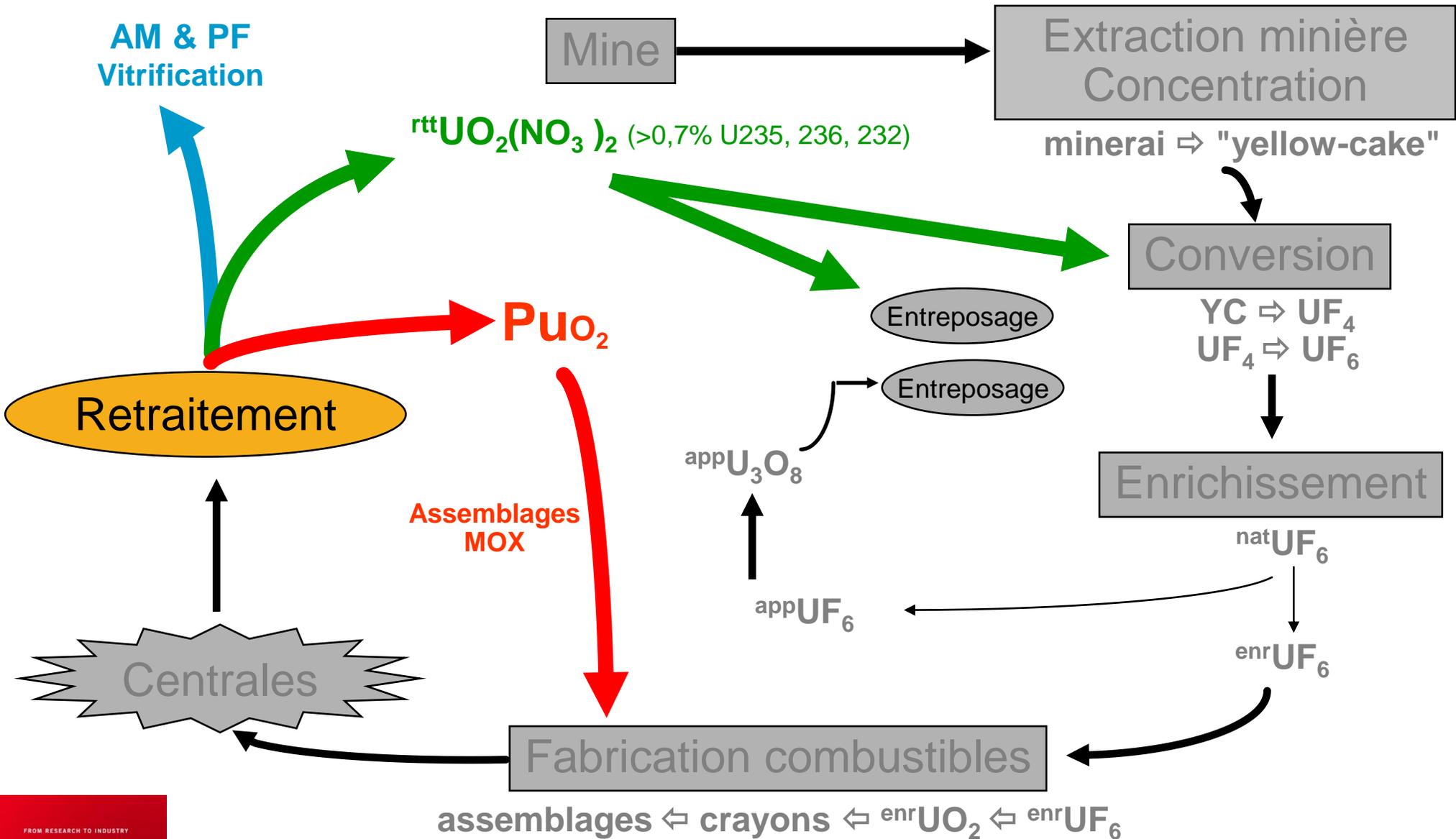


Coupes UOX

- 3 -

**L' « aval »
du cycle du combustible**





Double objectif

- recyclage des matières fissiles et fertiles U et Pu
- optimisation de la gestion du stockage des déchets

Capacité nominale

- 2 usines de retraitement : UP2 et UP3 (La Hague / Manche)
- 1600 t/an (800t/an chacune)

GB = ~ 900 t/an (usine de Sellafield)

Japon = ~ 90 t/an + 800 t/an (usine de Rokkasho-Mura)

EDF fait retraiter environ 850t/an de combustible soit ~ 1200 t/an déchargées (100 t MOx + 250 t Uox entreposées)

1958-1997 UP1 (Marcoule, gard)

- Combustibles réacteurs UNGG d 'EDF (6000 t de traitées)
- Combustibles réacteurs plutonigènes de Marcoule,
- Combustibles réacteur à eau lourde EL4 des Monts d 'Arrée

1967-1986 UP2 (La Hague)

- adaptation du procédé de UP1
- 5000 t de combustibles UNGG traités

1976 Modernisation UP2 ⇒ UP2-800

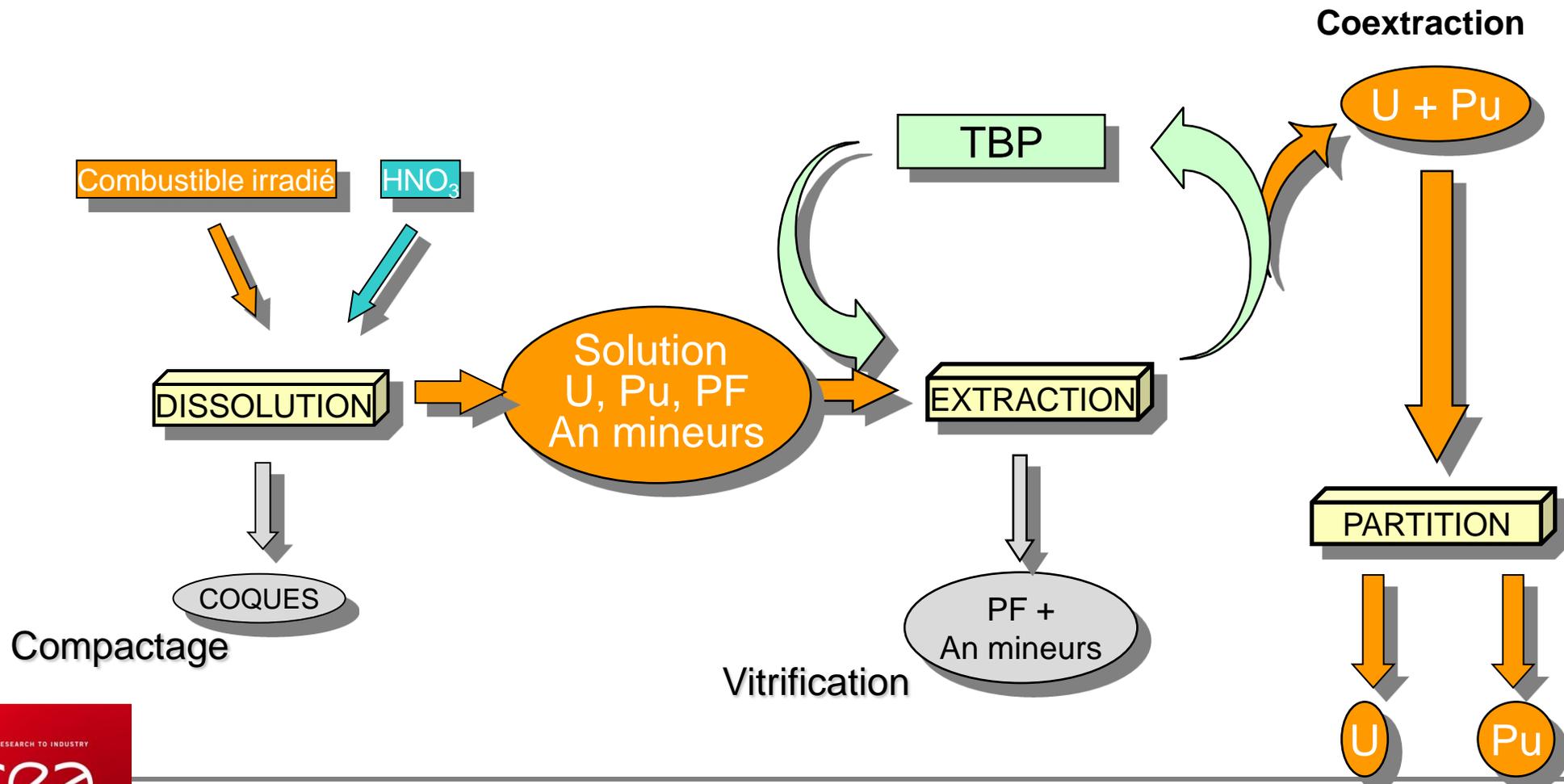
1989 Mise en service UP3

- Combustibles REP, RNR ou BWR (UOX et MOX)
- Capacité de traitement de 800t/an chacune

2007 UP2-800 et UP3 interconnectées et ne forment plus qu'une seule usine

Double objectif

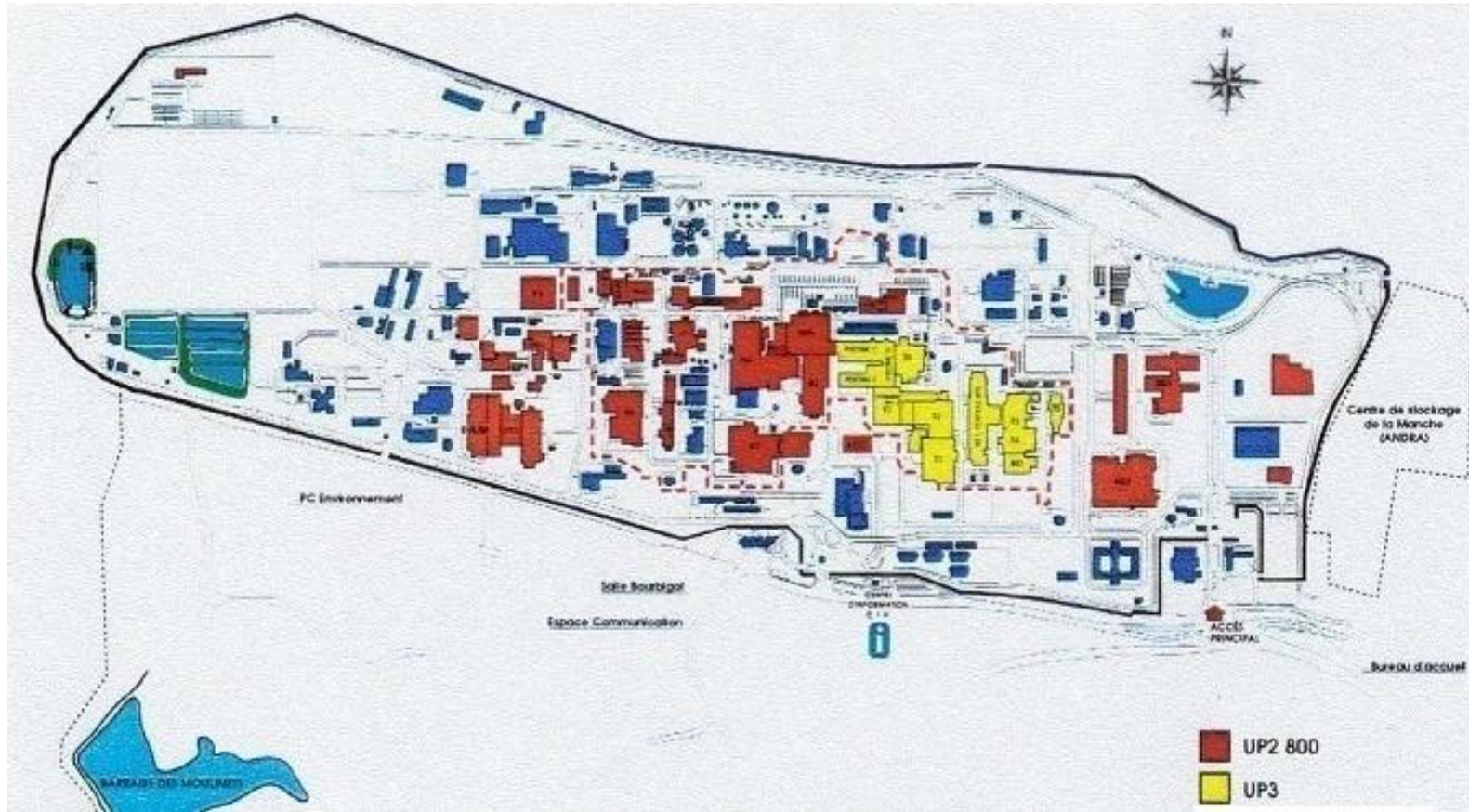
- recyclage des matières fissiles U et Pu
- optimisation de la gestion du stockage des déchets



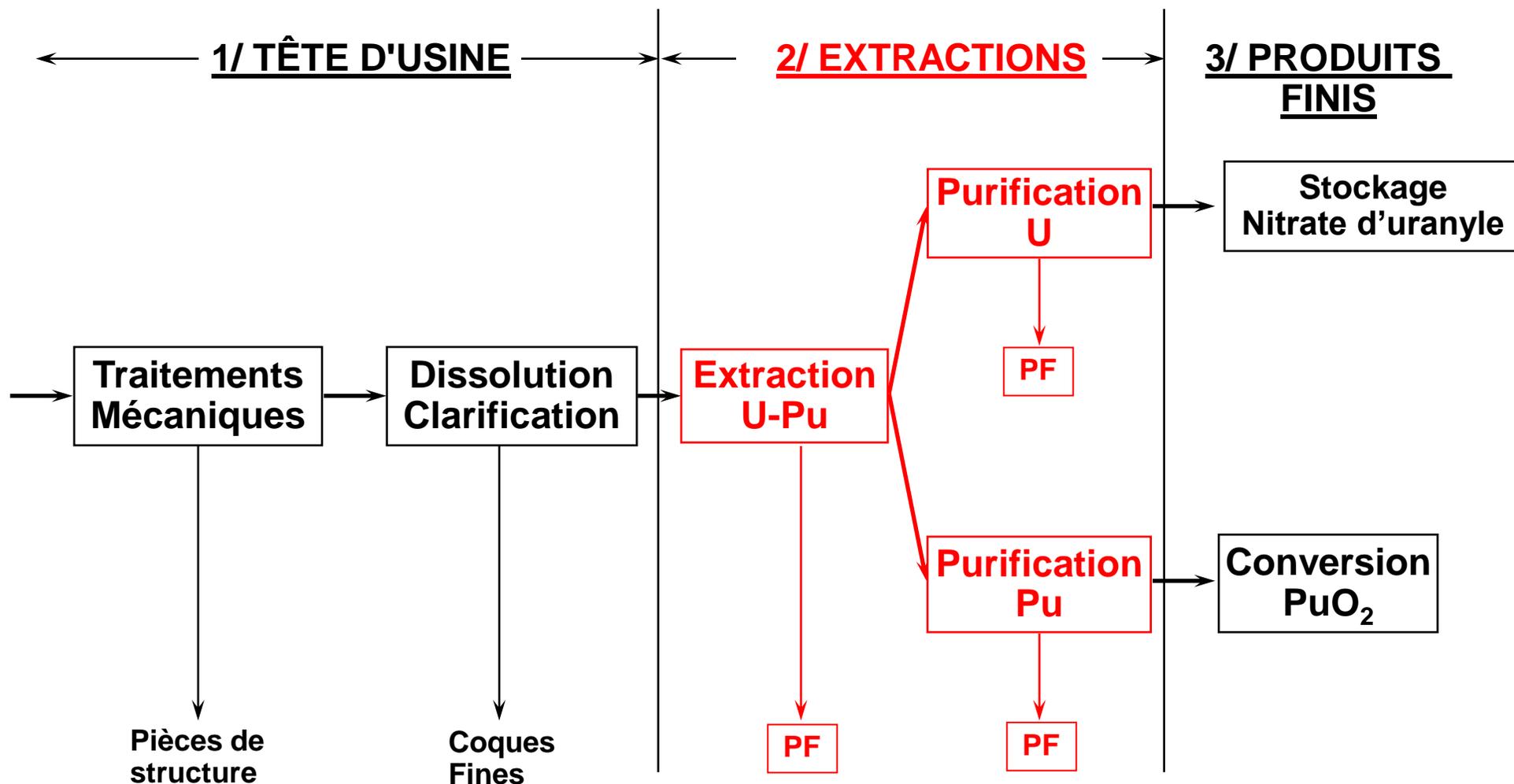
Approx 4km x 1km

Les bâtiments de UP3, construits en une seule campagne sont groupés

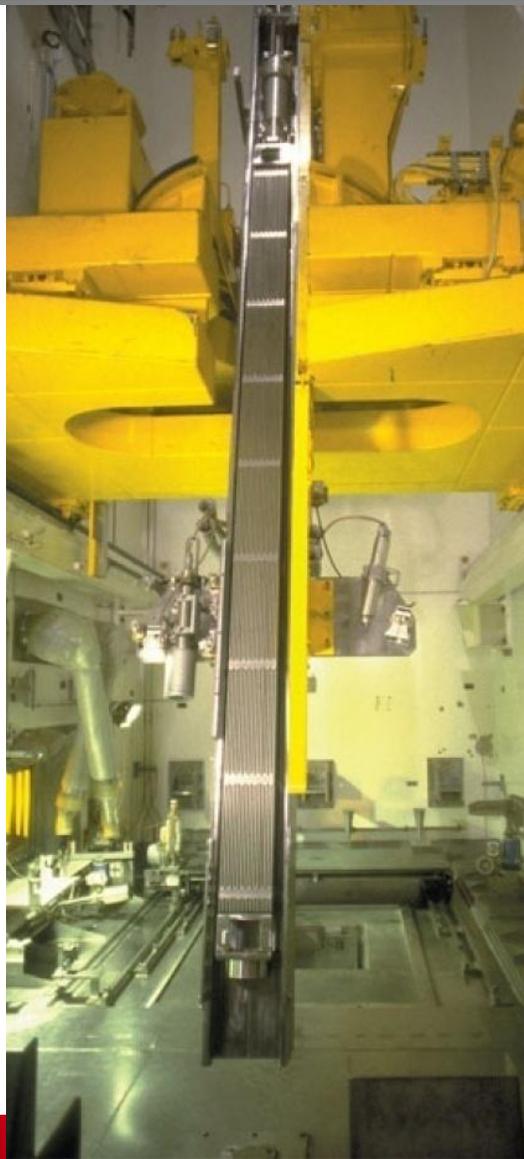
Les bâtiments de UP2-800, construits en trois campagnes sont plus dispersés



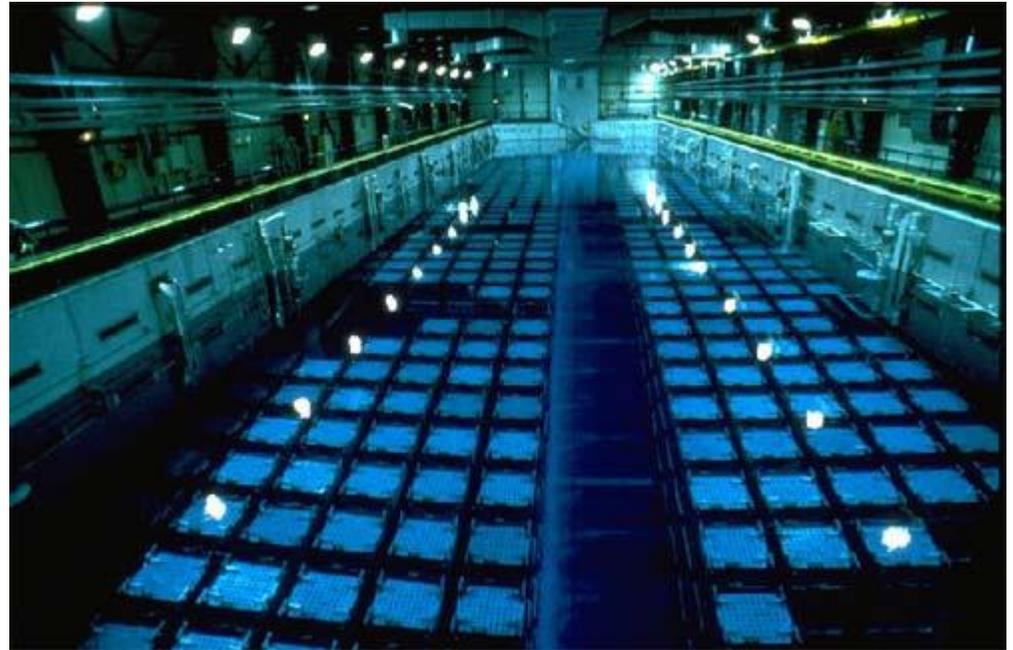


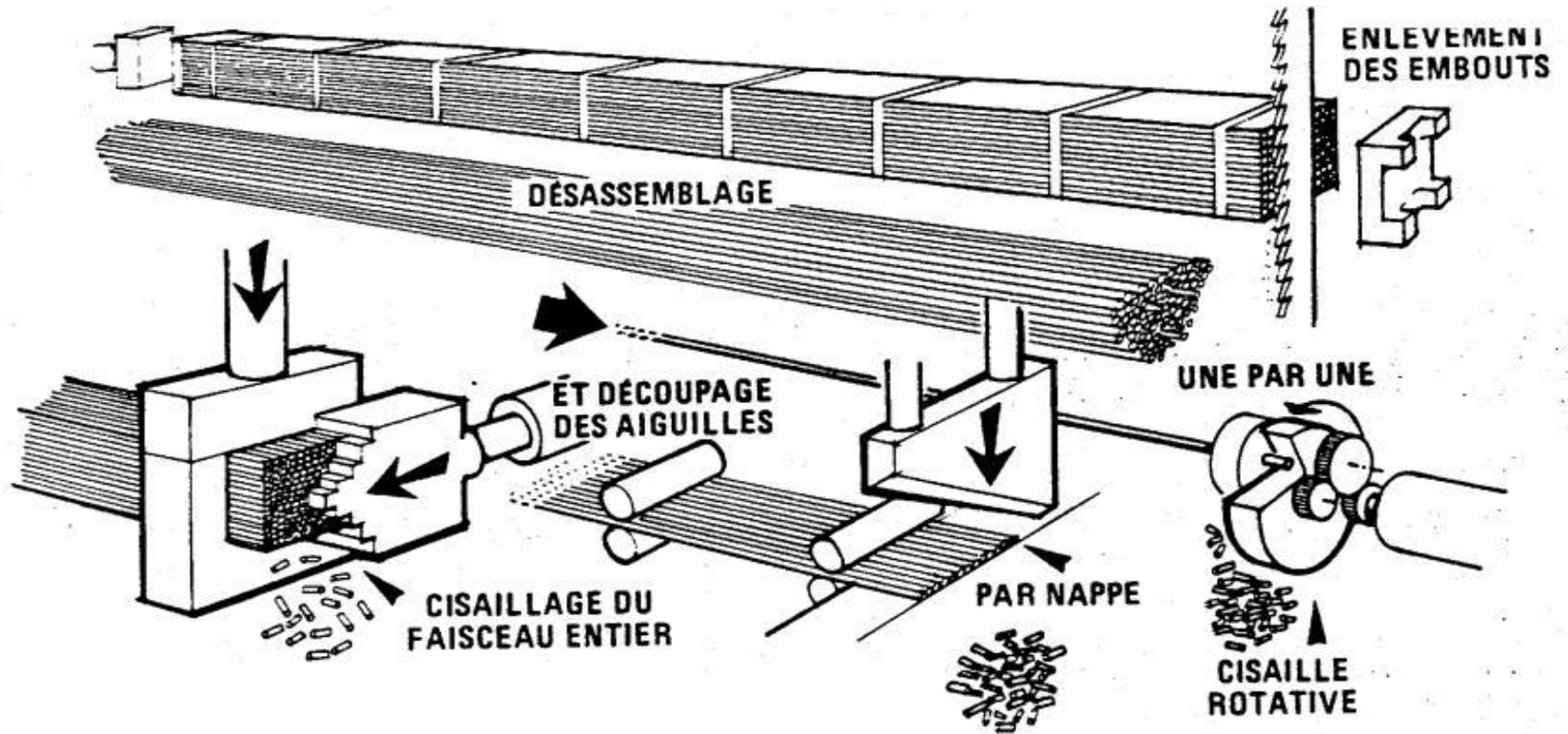






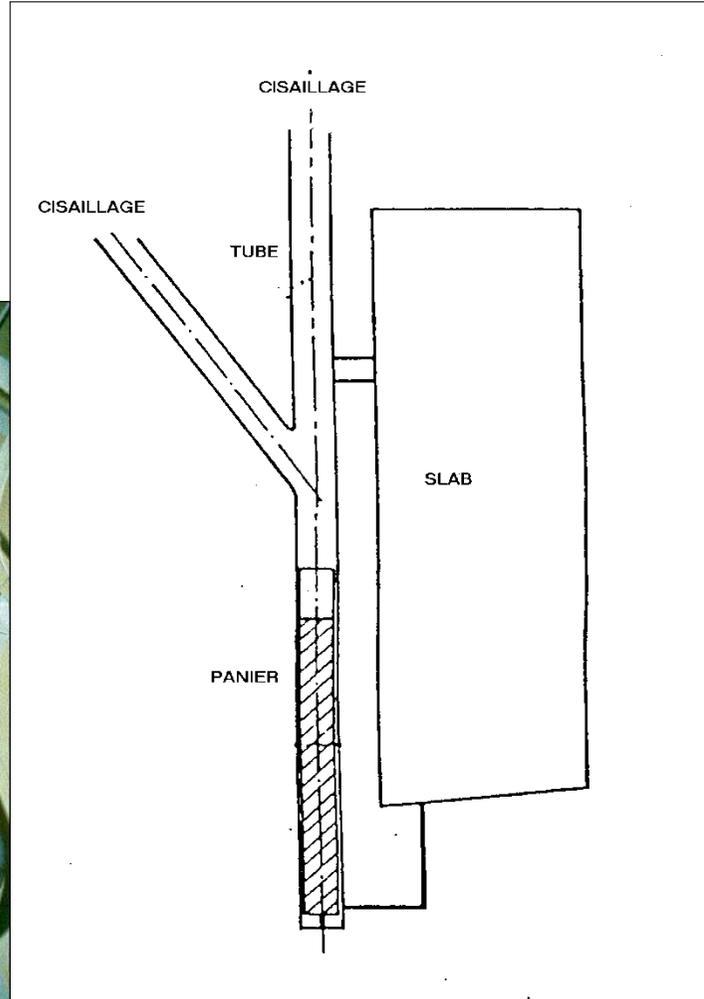
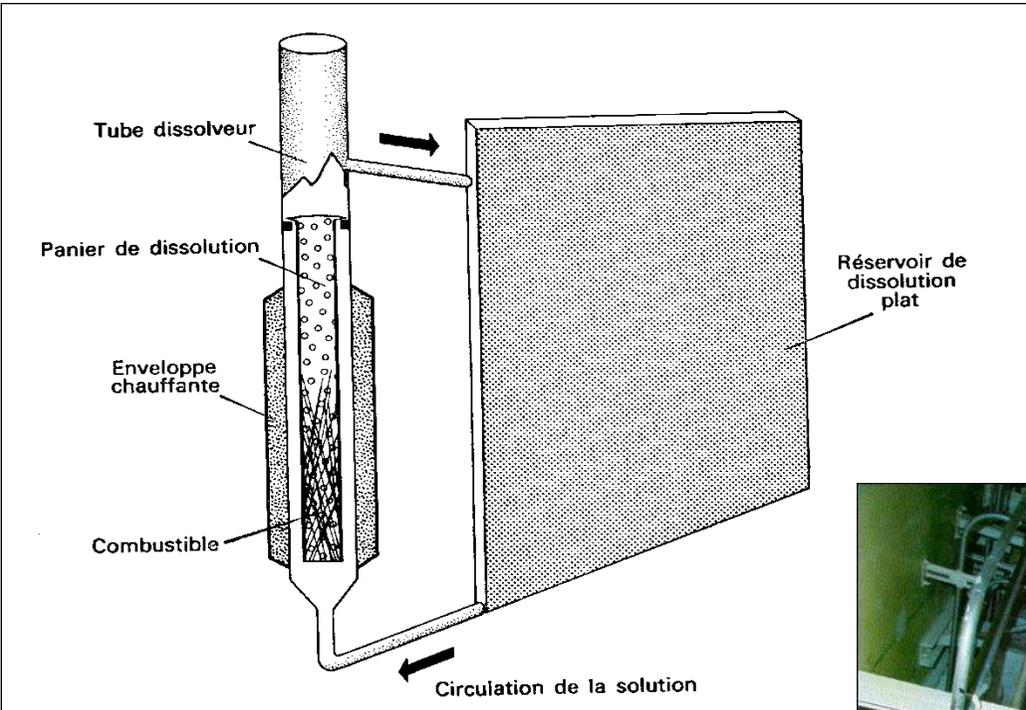
Les assemblages de combustible usé sont entreposés au moins 5 ans dans les piscines de l'usine de la Hague

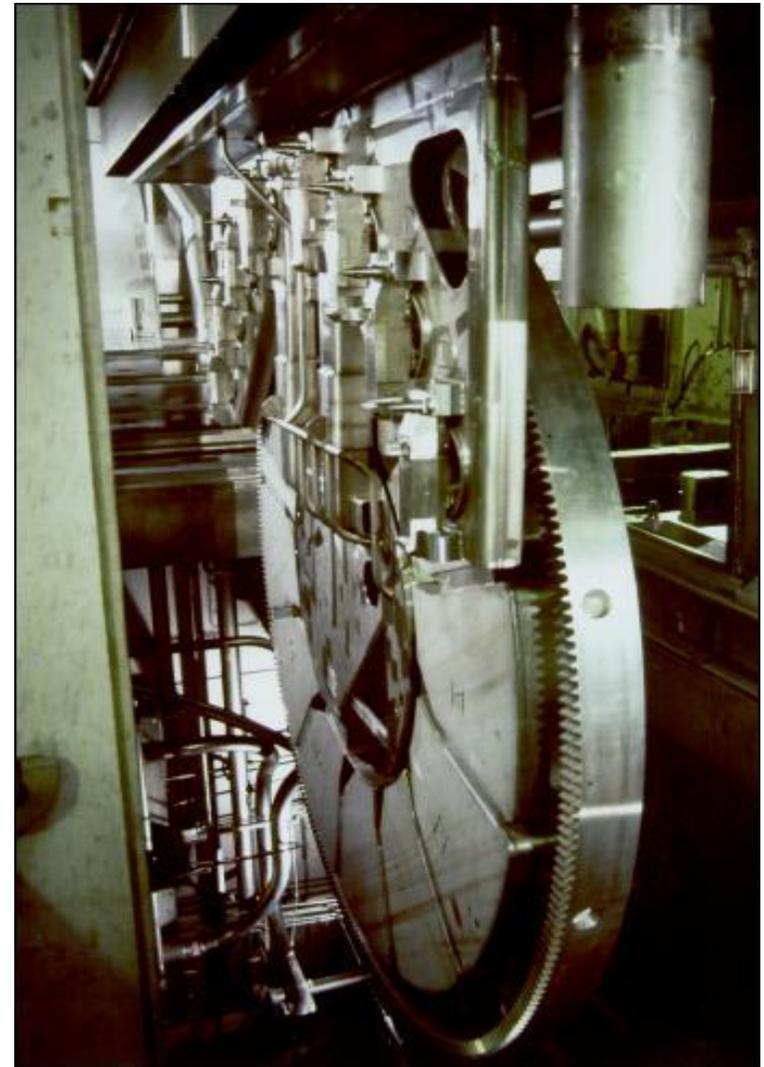
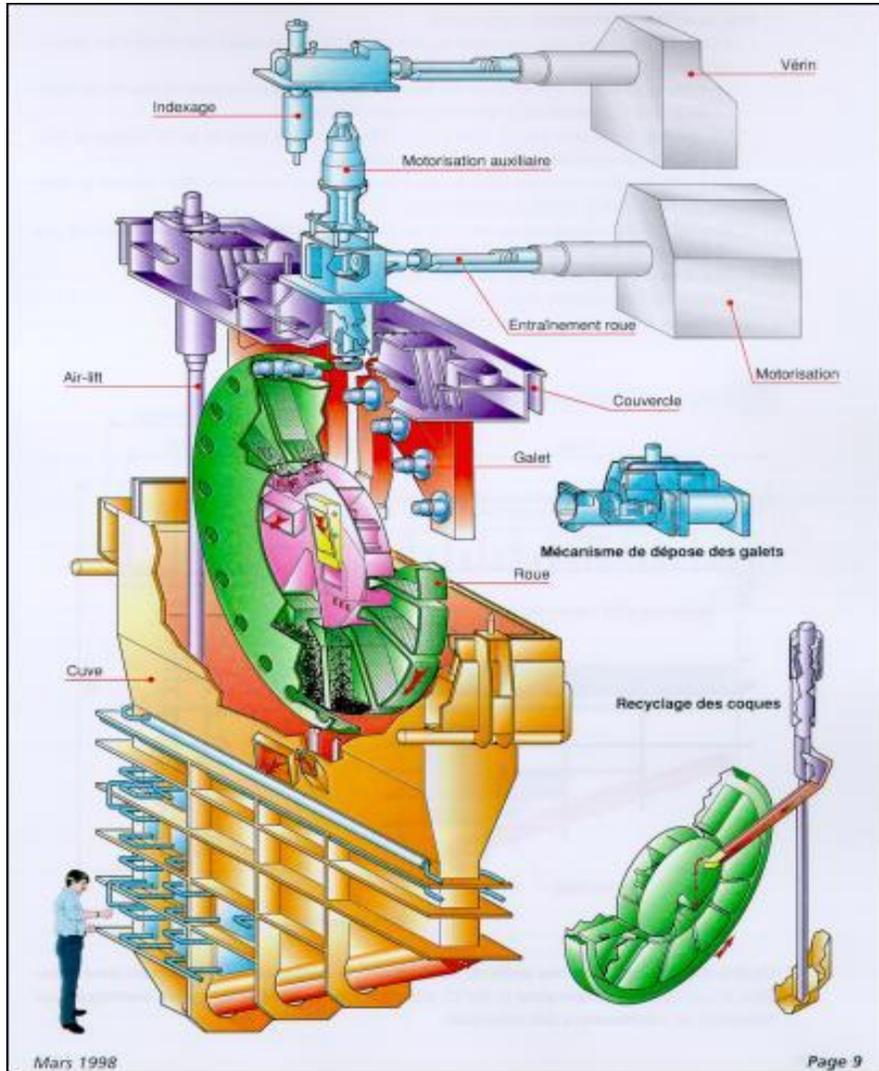




- Bonne solubilité des sels en milieu nitrique
- Bons coefficients d'extraction
- Facilité de recyclage de l'acide par distillation
- Bon comportement à la corrosion

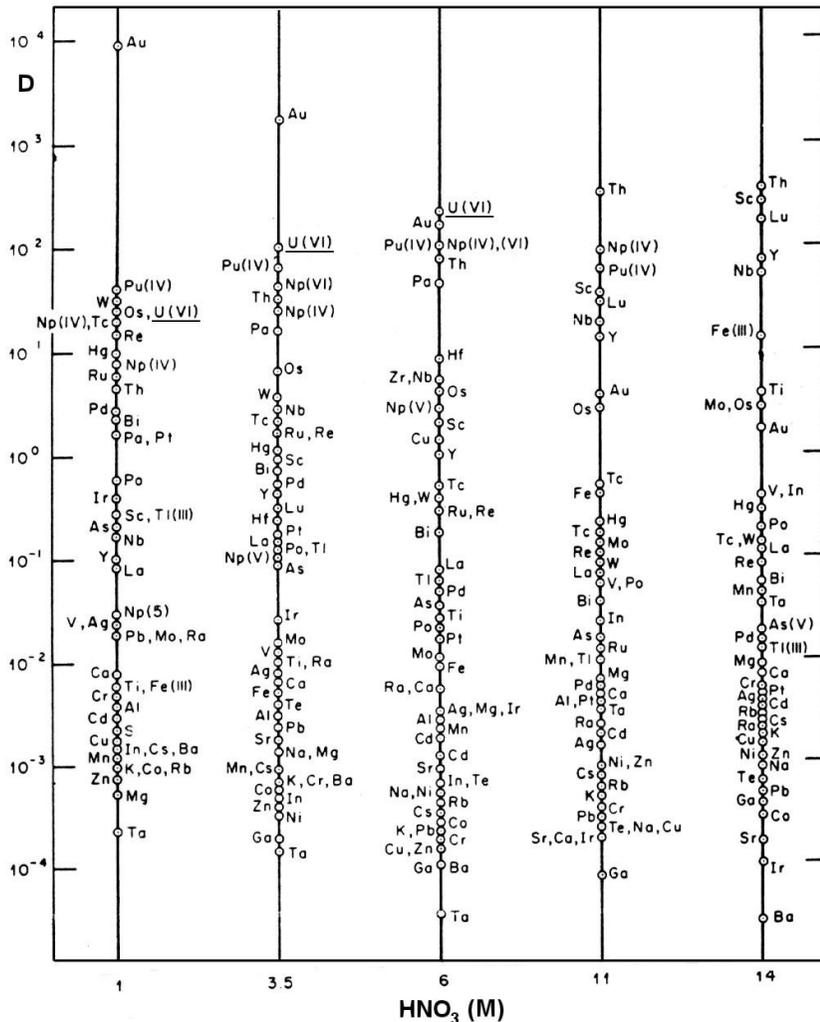
- Température entre 80°C et l'ébullition
- Concentration finale en métaux lourds entre 200 et 250 g/l (UOX)
- Longueur de tronçons 35 mm
- Recombinaison des vapeurs nitreuses







- $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
- $6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3 + 2\text{NO}$
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$
- $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
- $2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HNO}_2$
- $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$
- $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$



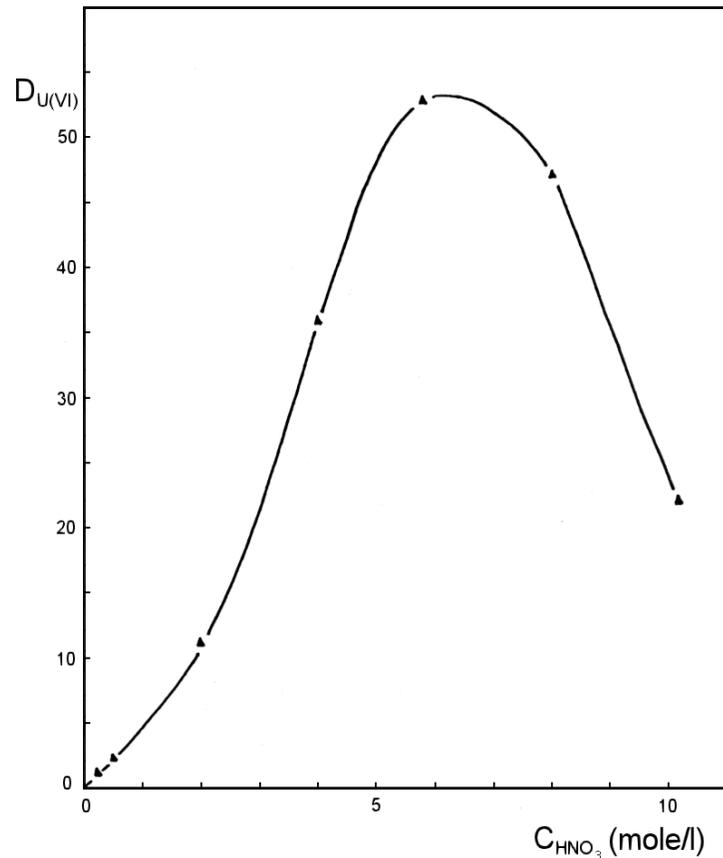
Echelle de coeff. de partage avec le TBP pur

- U(VI) : Élément le plus extrait
- Extraction forte de actinides IV et VI
- Extraction faible de actinides III et V
- Extraction parasite de : Zr, Tc

Y. Marcus and A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, John Wiley & Sons, (1969), p.953



Extraction du nitrate d'uranyle 0.05mol/L en présence d'acide nitrique



↗[HNO₃], on observe successivement :

- ↗ extraction de U (loi de Le Chatelier)
- ↘ extraction par compétition avec l'extraction de HNO₃

Extraction du plutonium

Forte extraction des degrés
d'oxydation (IV) et (VI)

Faible extraction des degrés
d'oxydation (III) et (V)

14 *Science and Technology of Tributyl Phosphate*

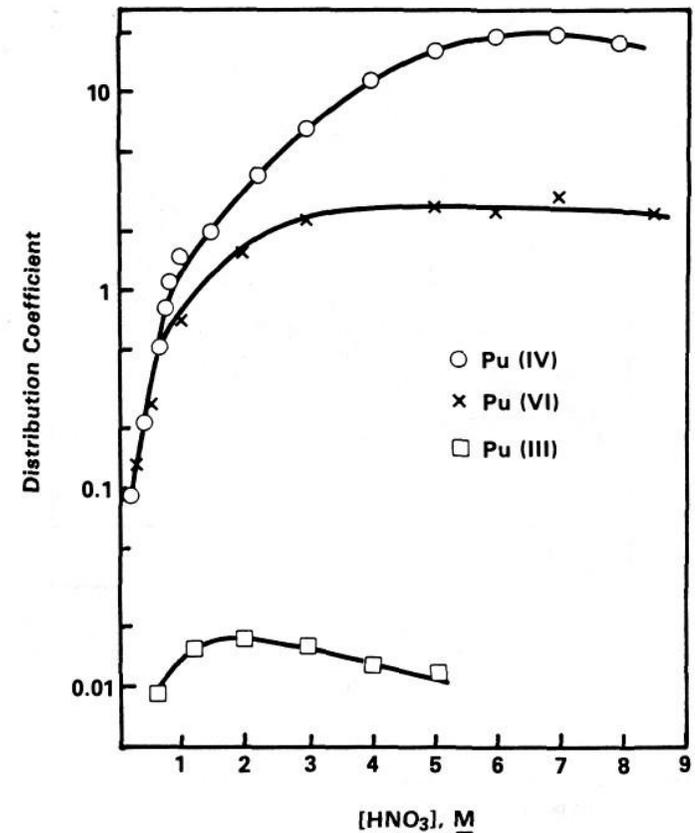


FIGURE 2. Extraction of plutonium in the III, IV, and VI valency states by 20% tributyl phosphate. (From McKay, H. A. C., and Woodgate, P. R., The extraction of plutonium by tributyl phosphate. I. U.K. At. Energy Res. Establishment Rep. AERE-C/R 994, Her Majesty's Stationery Office, London, England, 1952. With permission.)



Dissolution **oxydante** thermodynamiquement possible :



$$\Delta G_{373} = - 60,2 \text{ kJ/mol}$$

Stabilité du degré VI UO_2^{2+} une fois dissous

Réactions de dissolution :

- $\text{UO}_2 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{UO}_2 + \text{HNO}_3 + 2\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{UO}_2 + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

Observation en fonction de l'acidité nitrique :

- $[\text{H}^+] < 3 \text{ M}$ \Rightarrow production de NO
- $3\text{M} < [\text{H}^+] < 8 \text{ M}$ \Rightarrow production de NO et NO_2
- $[\text{H}^+] > 8 \text{ M}$ \Rightarrow production de NO_2



Dissolution de PuO₂ possible mais à très forte acidité ($\Delta G_{373} = +64$ kJ/mol)

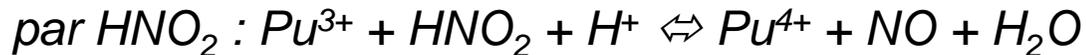
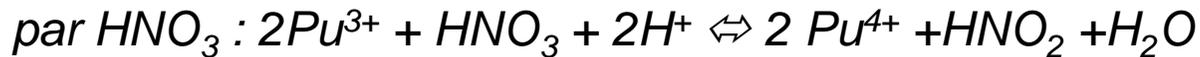


Chimie redox du Pu très complexe en milieu nitrique :

Dismutation de Pu(IV)



Oxydation du Pu(III)



Oxydation de Pu(IV) par HNO₃



Réduction de Pu(VI)



Précipités Mo-Zr-Pu

Dépôts de molybdate de zirconium incluant du plutonium

- Identification en laboratoire de $\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- En présence de Pu(IV) $\Rightarrow (\text{Zr}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{Pu}^{\text{IV}}_x)(\text{MoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Dépôts de Mo-Zr-Pu prélevés sur un dissolvant de l'usine UP3 de La Hague

1^{ère} cycle : co-extraction de l'uranium et du plutonium



2^{ème} cycle : récupération successive de U et Pu en phase aqueuse

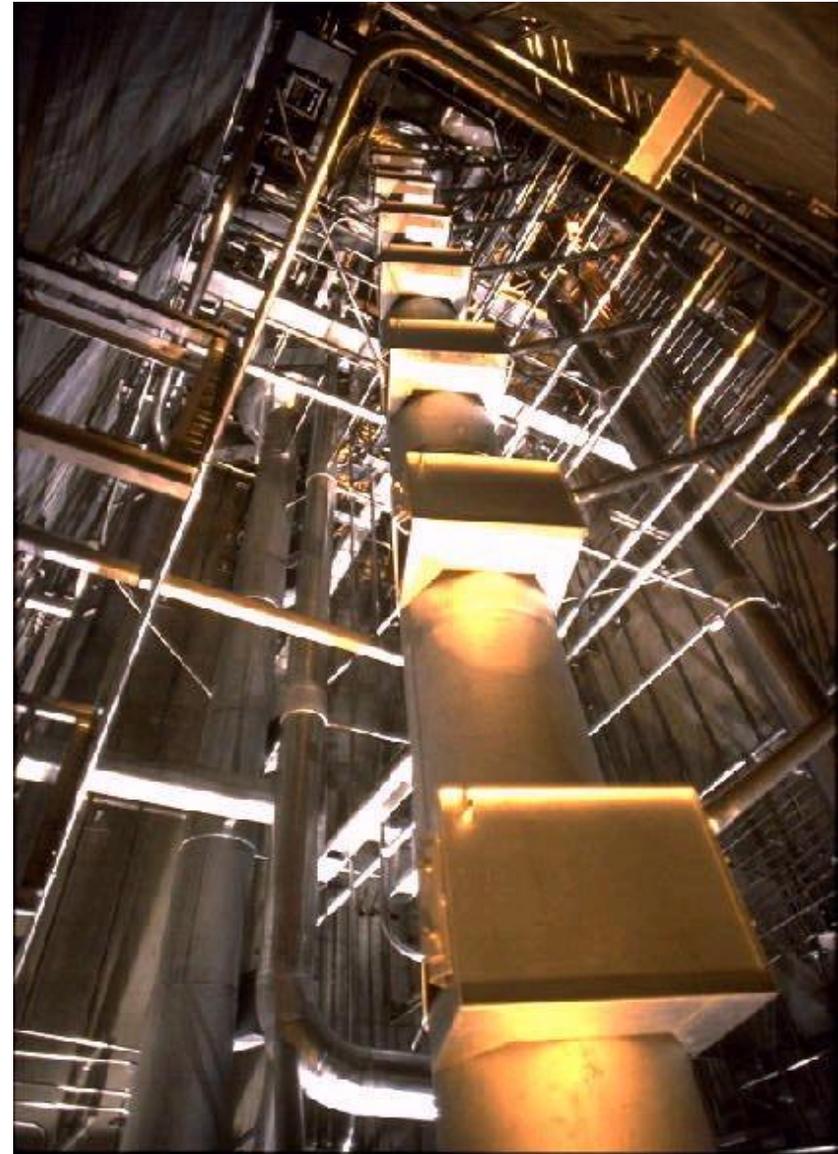
- Désextraction sélective du plutonium (« Partition U/Pu »)
- Désextraction de l'uranium

Solvant industriel :

TBP dilué à 30%vol dans le TPH (coupe pétrolière inerte chimiquement insoluble dans l'eau, mélange d'environ 150 alcanes de C10 à C14 (nombre moyen en C12))

Sûreté vis-à-vis de la criticité :

- géométrie
- noyau « empoisonné »



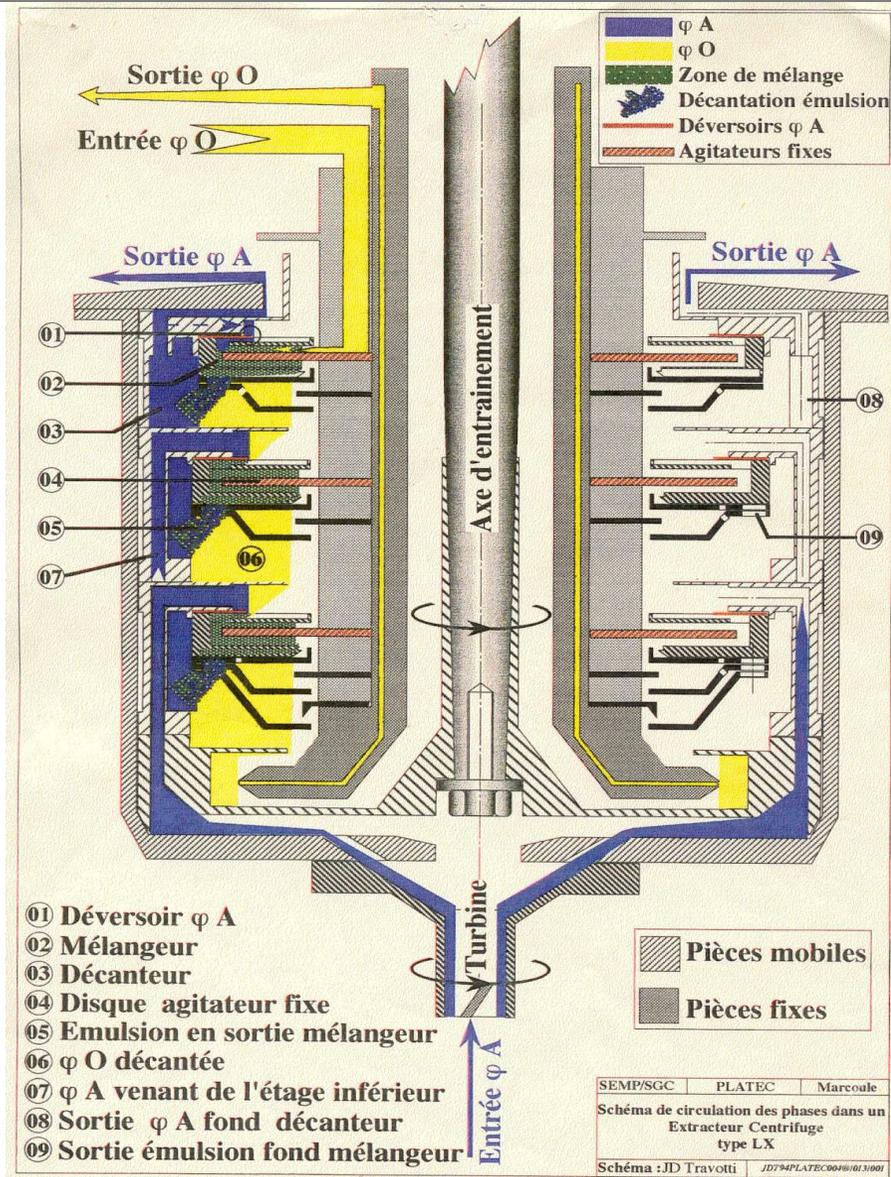
Extracteur multiétage utilisés à R4 (UP3)

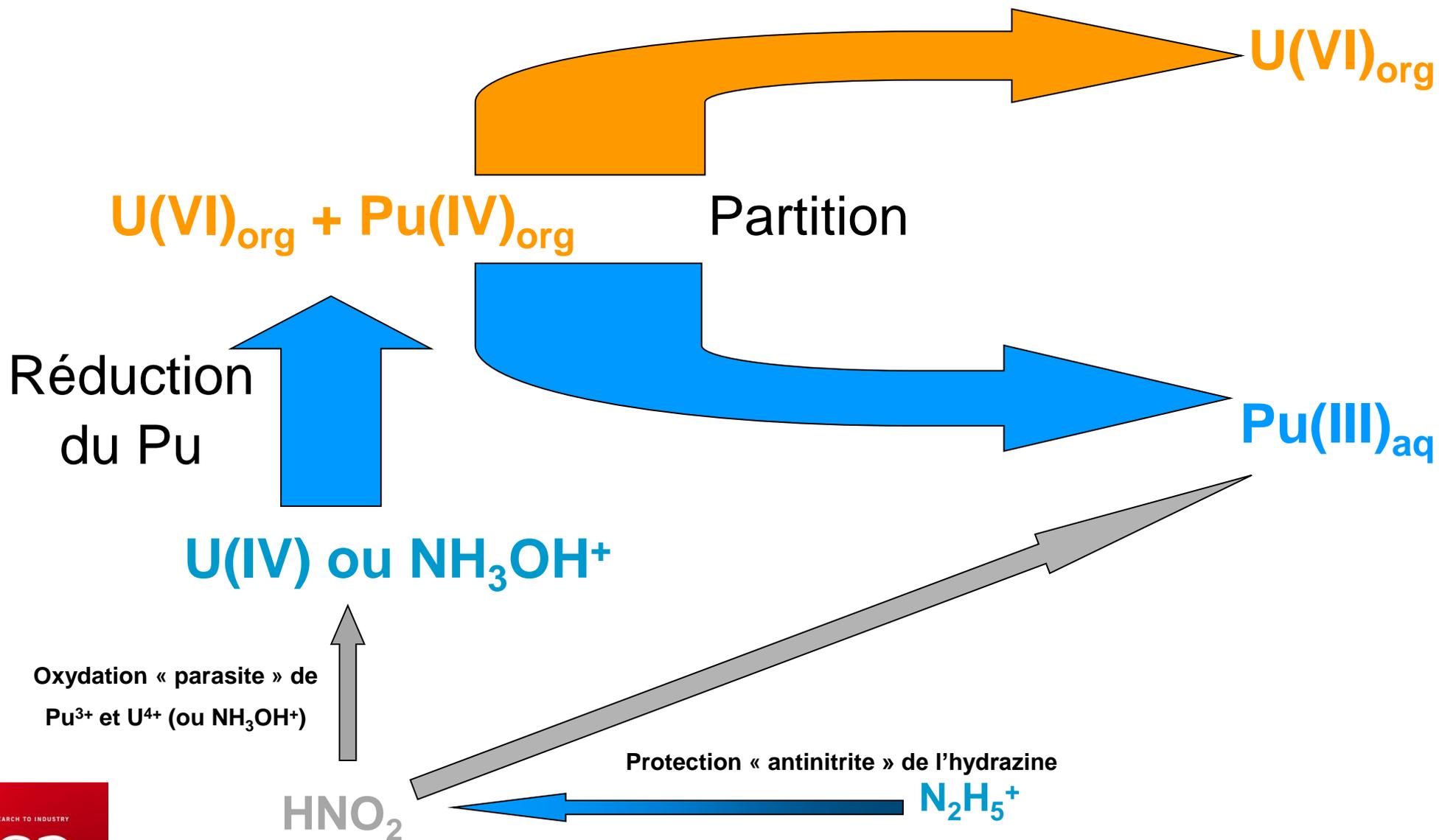


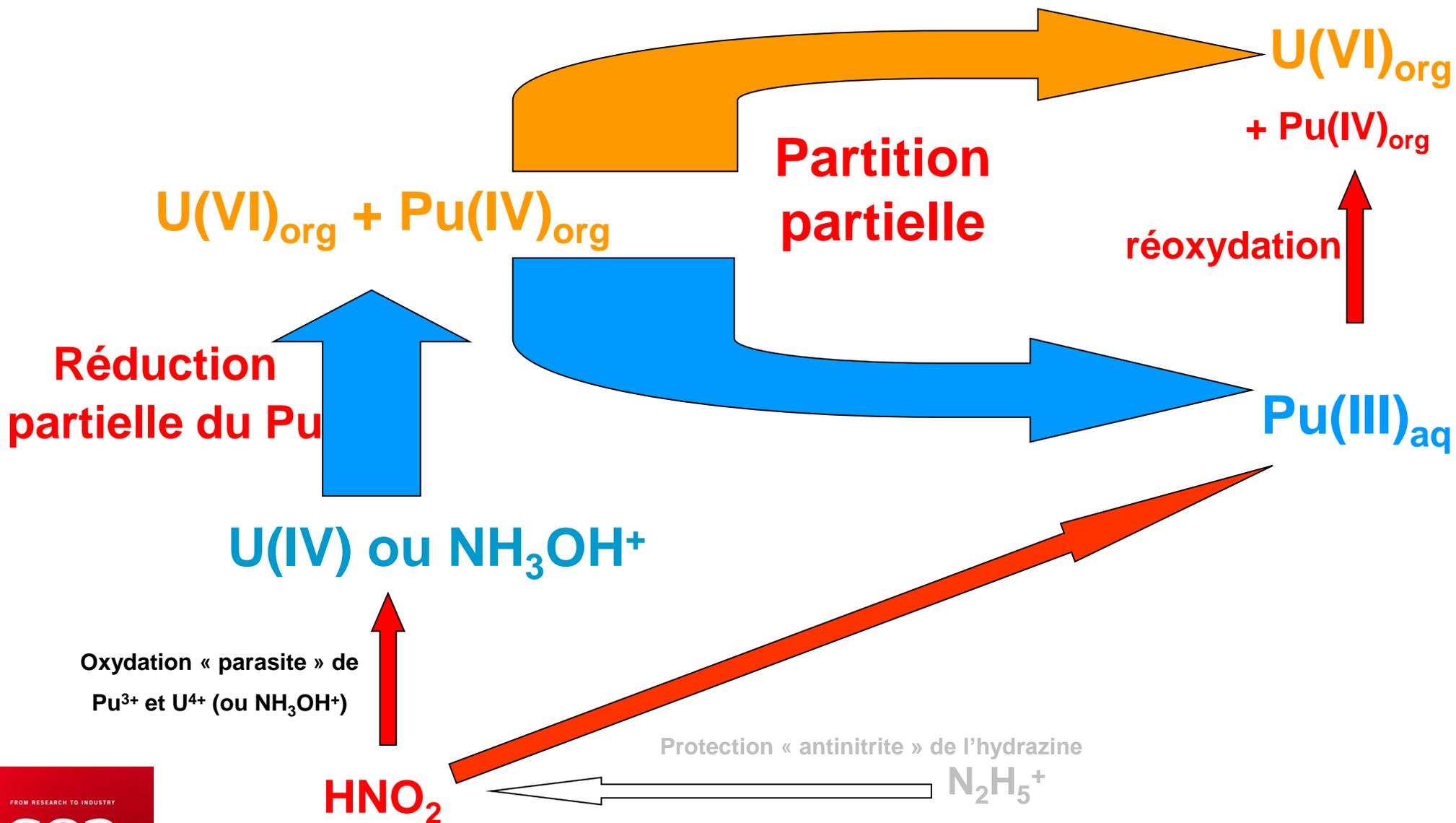
- Compact
- Sous critique
- Temps de séjour faible



- Flexibilité limitée par la thermique
- Sensible aux crasses d'interface







Procédé : dés extraction sélective réductrice $\text{Pu(IV)}_{\text{org}} \rightarrow \text{Pu(III)}_{\text{aq}}$

- $\text{U}^{4+} + 2\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$
- $2\text{NH}_3\text{OH} + 2\text{Pu}^{4+} \rightarrow 2\text{Pu}^{3+} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$

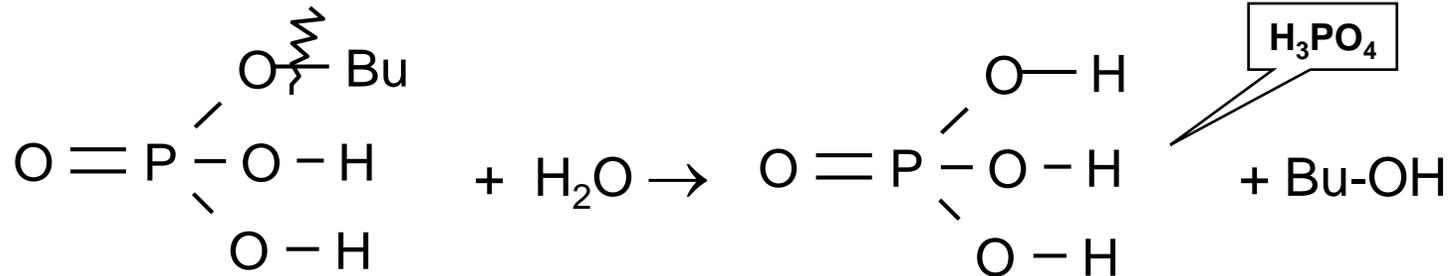
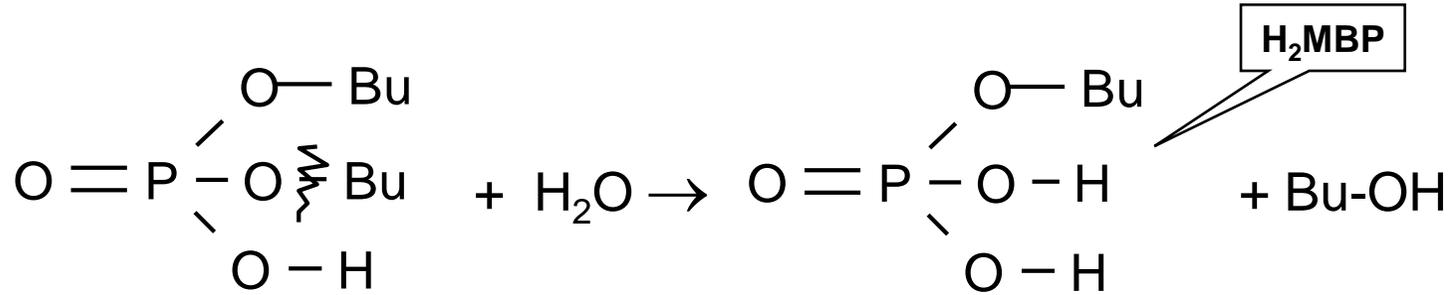
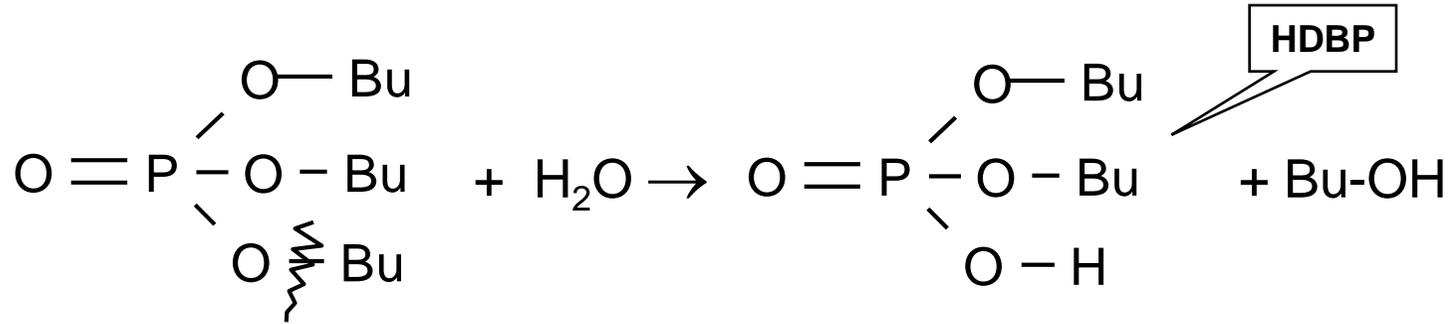
Oxydation « parasite » due au milieu nitrique

- $\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_2 + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{HNO}_2$
- $\text{Pu}^{3+} + \text{HNO}_2 + 3/2\text{H}^+ + 1/2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 1/2 \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{HNO}_2$

**Risque de « fuite Pu » s'il reste du Pu(IV) en phase organique
⇒ Criticité !**

La solution : hydrazine (réaction antinitrite)

- $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$



Mécanisme de formation du HDBP

- Dégradation radiolytique du TBP (γ, α)
- Dégradation par hydrolyse du TBP

10 à 100 mg.L⁻¹ en phase organique

Conséquences

- Complexes très stables DBP-Pu(IV)
 - ⇒ Risque de désextraction du plutonium
- Précipités très insolubles avec Zr(IV) et Fe(III)

Technétium (VII)

Coextraction avec U(VI) :



Extraction de l'acide pertechnétique :



Zirconium (IV)

Analogie Pu^{IV}



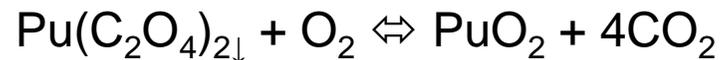
Coextraction Zr/Tc



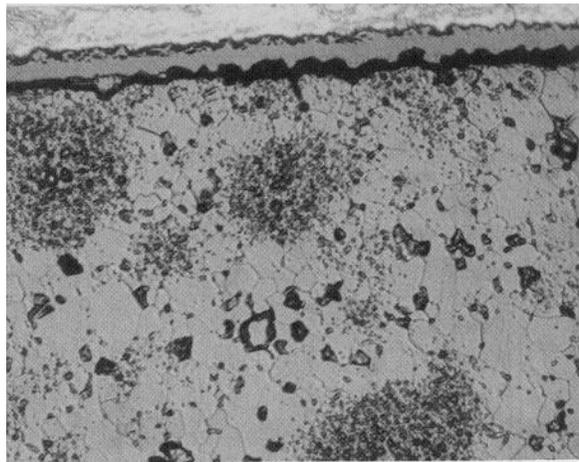
Précipitation de l'oxalate de plutonium



Calcination à 450°C faite sous air (permet aussi d'éviter la réduction du plutonium)

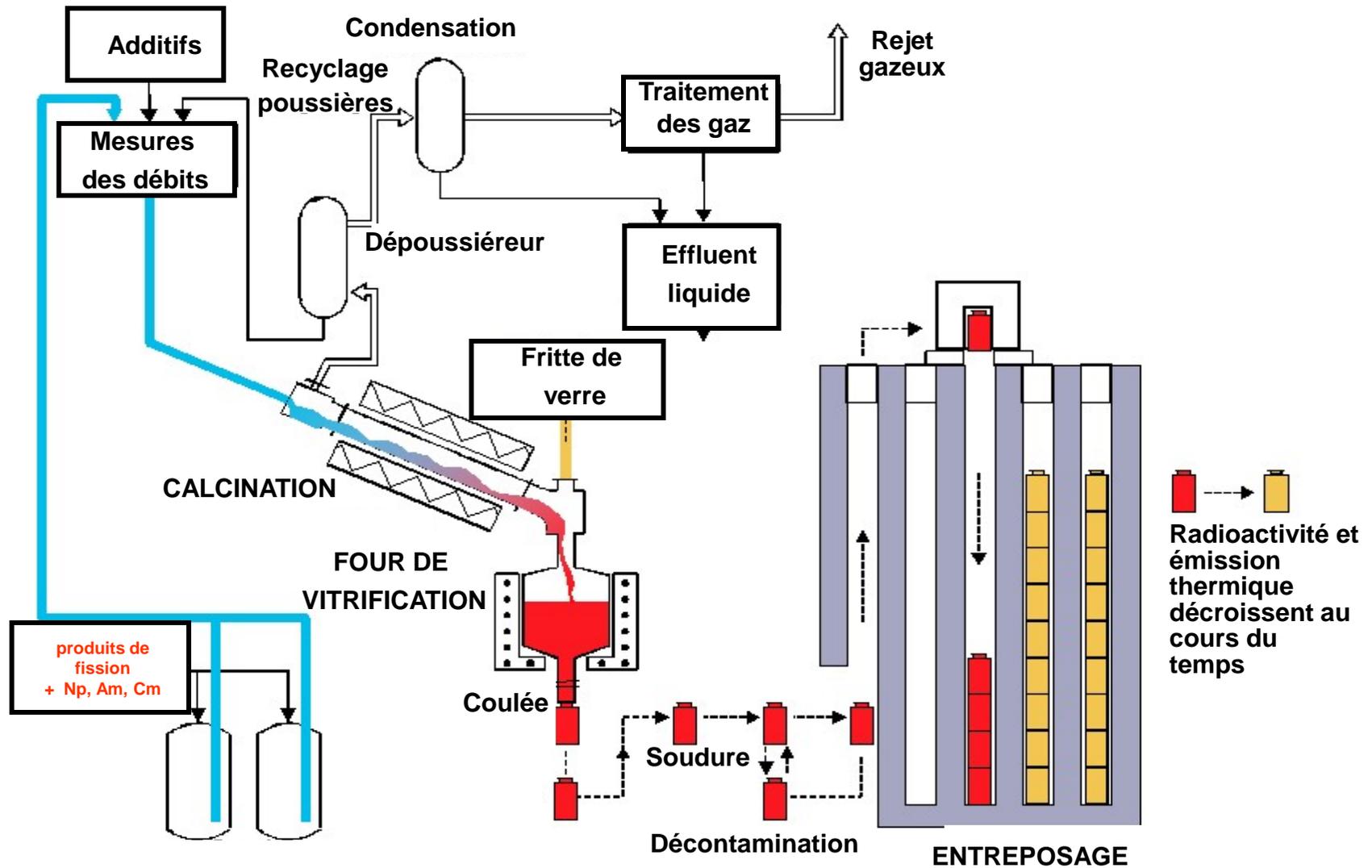


PuO_2 matière première, prête à être diluée par ${}^{\text{app}}\text{UO}_2$ pour faire du combustible MOX



Agrégats Pu <5 μm

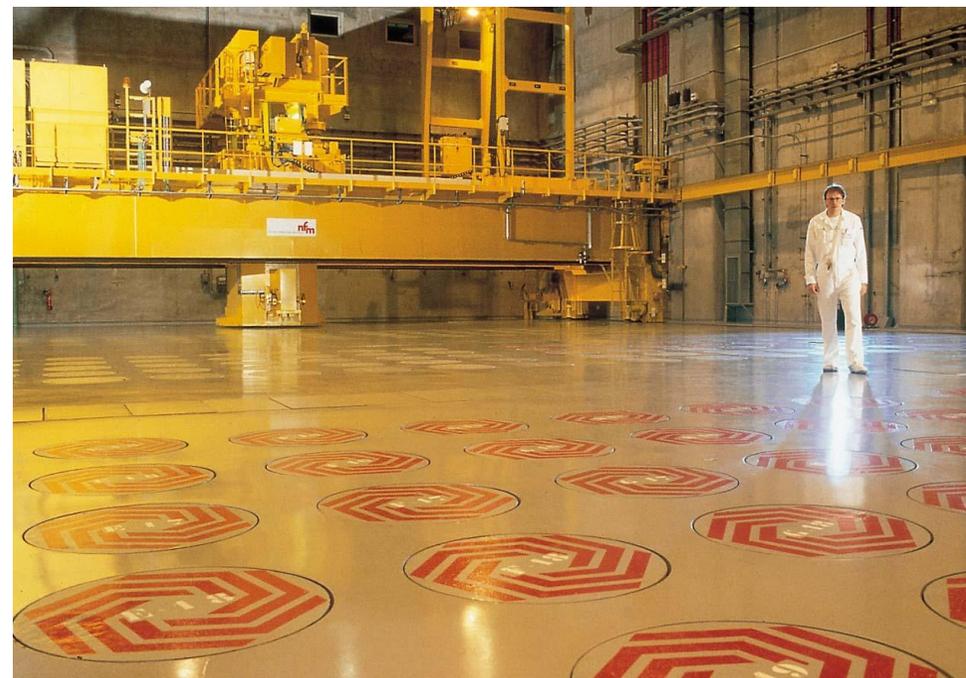
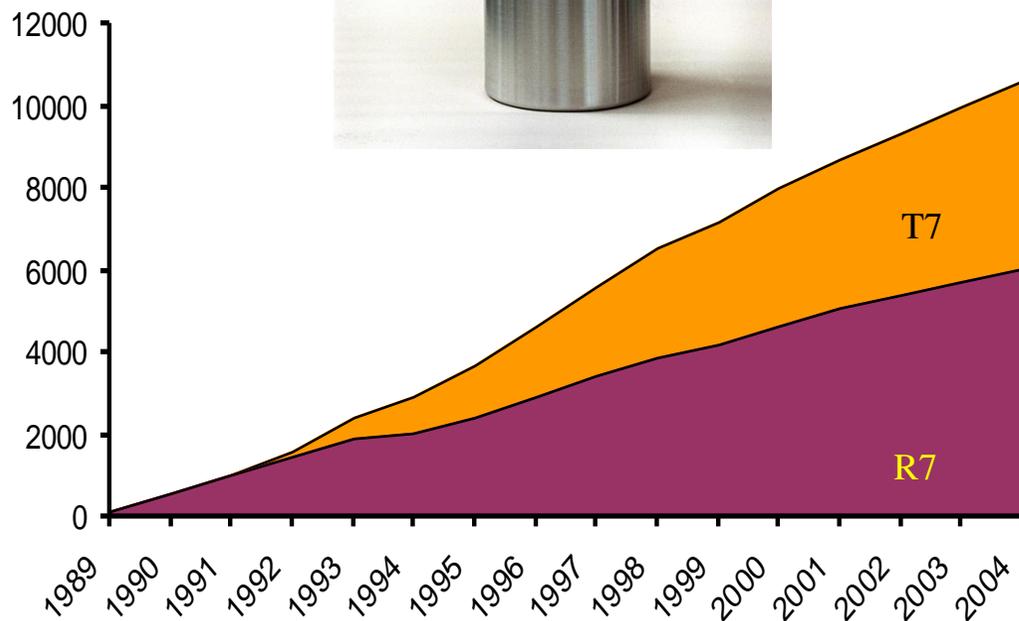
Vitrification : schéma de principe





13500 conteneurs (2008)

- = 2000 m³ de verre au total
- 150 litres de verre/conteneur
- 0,7 conteneur /t d'U retraité
- entreposage à La Hague



MOX = mélange de PuO_2 + UO_2 app

Fabrication répartie sur deux sites :

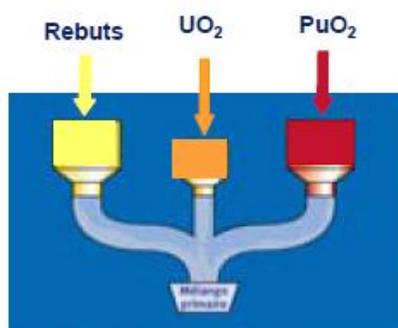
- AREVA MELOX/Marcoule (195 t/an)
- FBFC et BELGONUCLEAIRE / Dessel

Assemblage MOX :

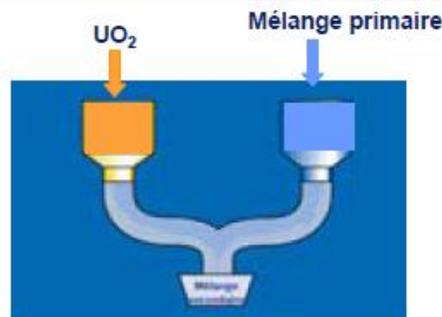
Similitude combustibles UOX et MOX dans les REP

⇒ neutronique, thermique, taux de combustion..

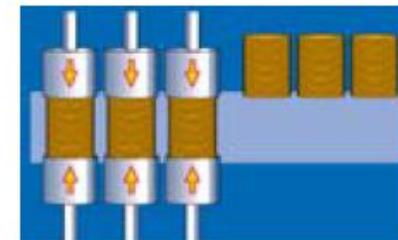
⇒ 3 teneurs en Pu dans les combustibles MOX



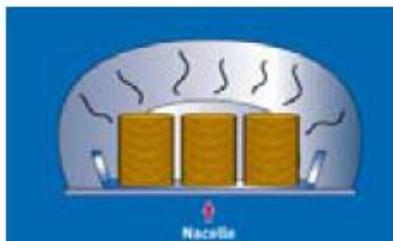
1 Préparation du mélange des poudres



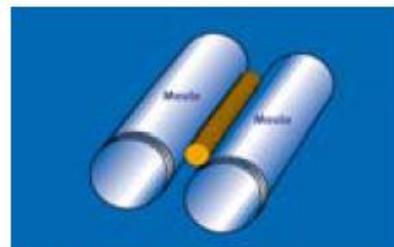
2 Préparation du mélange des poudres



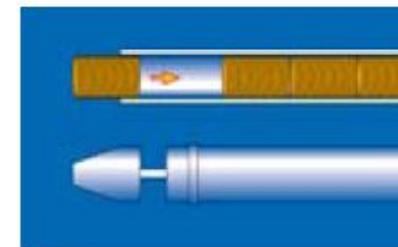
3 Pastillage



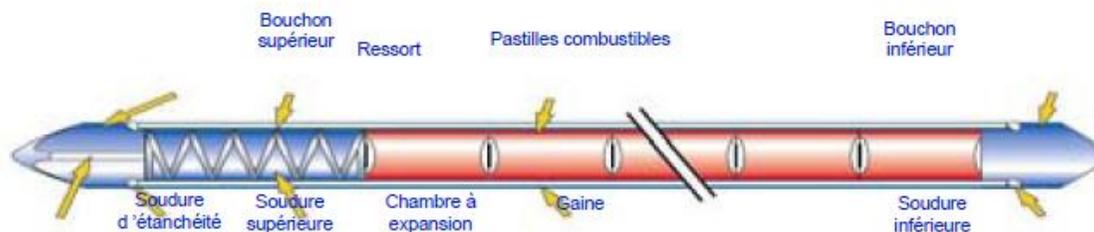
4 Frittage



5 Rectification



6 Fabrication des crayons



Crayon combustible type réacteur à eau légère



7 Fabrication des assemblages

MELOX (MOX) vs FBFC (UO₂)

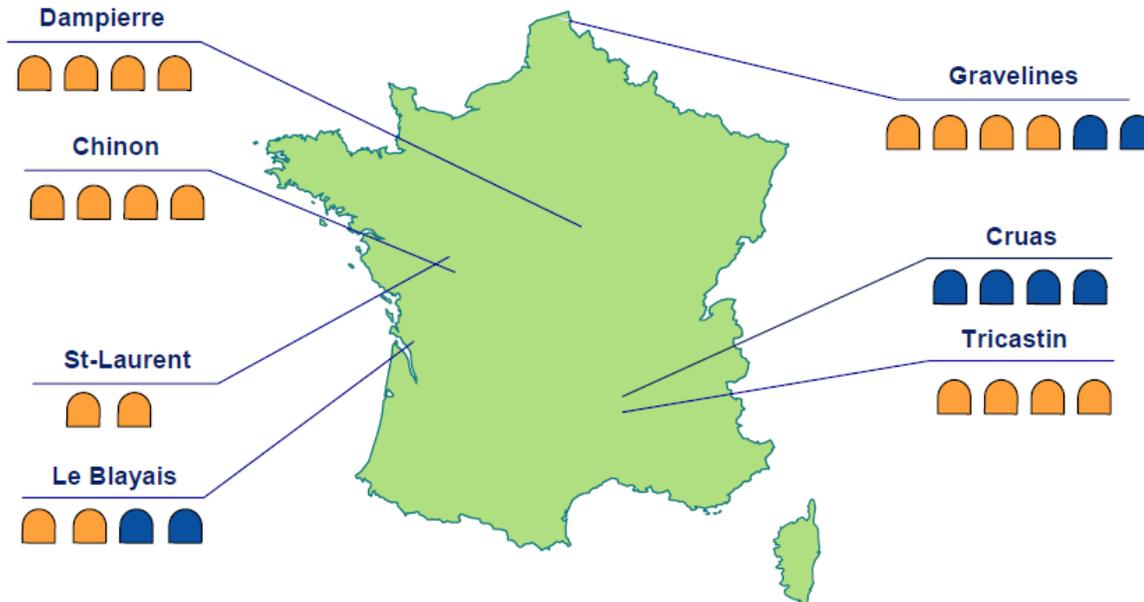
En commun :

- technologique identique
- presses
- crayons/grilles/zircaloy

Spécificités MELOX :

- mélange de poudres
- radioprotection (BAG)
- criticité





Sur les 58 réacteurs nucléaires français, 20 sont chargés en MOX.



Réacteurs chargés en Mox

- St Laurent : B1 (1987), B2 (1988)
- Dampierre : 1 (1990), 2 (1993), 3 et 4 (1998)
- Le Blayais : 2 (1994), 1 (1997)
- Tricastin : 2 et 3 (1996), 1 et 4 (1997)
- Gravelines : B3 et B4 (1989), B1 (1997), B2 (1998)
- Chinon : B4 (1998), B3 et B2 (1999), B1 (2000)



Réacteurs potentiellement "moxables"

- Gravelines C5 et C6
- Blayais 3 et 4
- Cruas 1 à 4

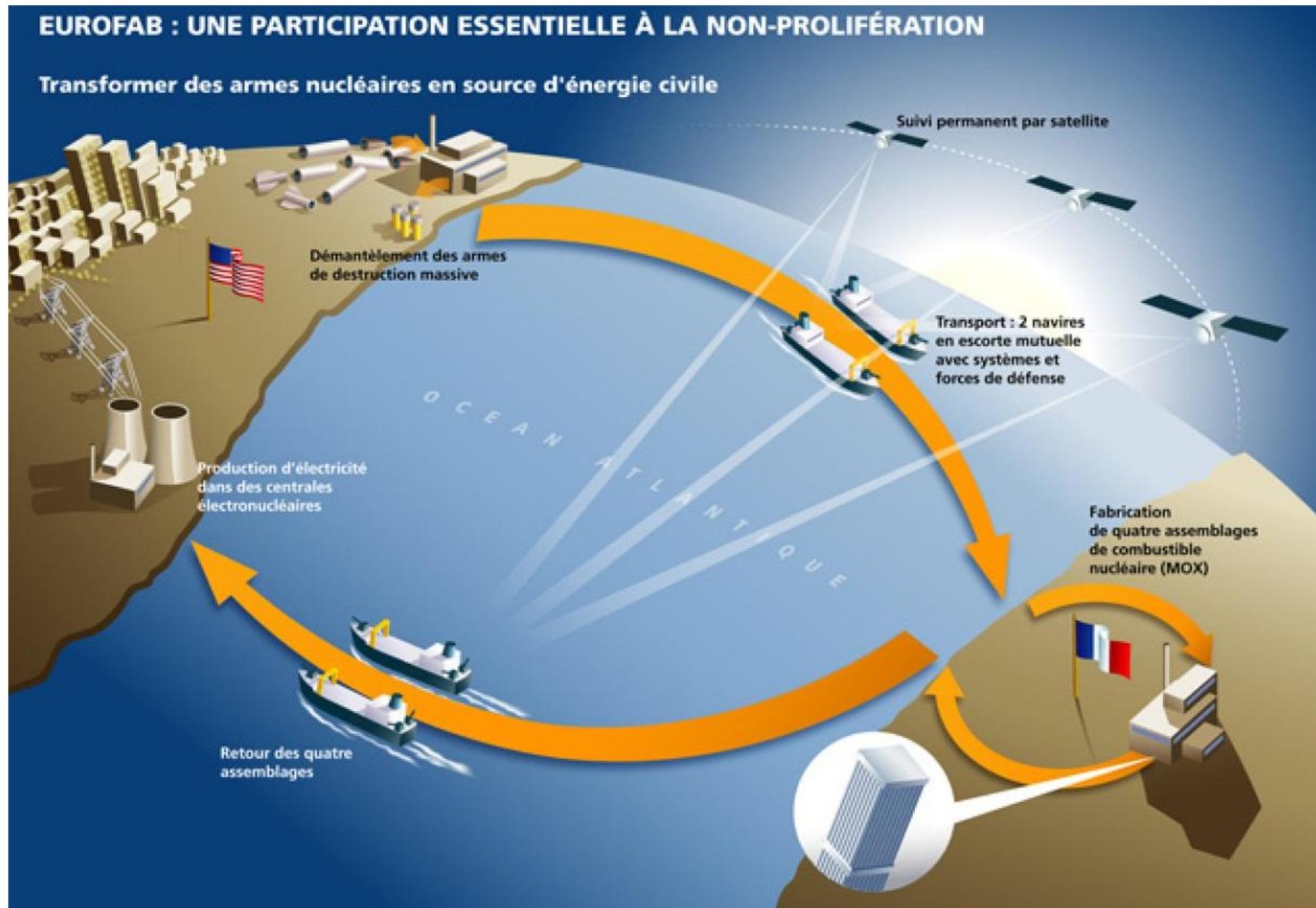
100t/an de recharges MOX

Recyclage dans REP 900MWe
20 REP autorisés

Cœur chargé à 30% max en
assemblages MOX

220 assemblages chargés en
pratique(100 t ML/an)

320 assemblages peuvent être
théoriquement chargés /an
(140 t ML/an)



- 4 -

La gestion actuelle et future des déchets radioactifs

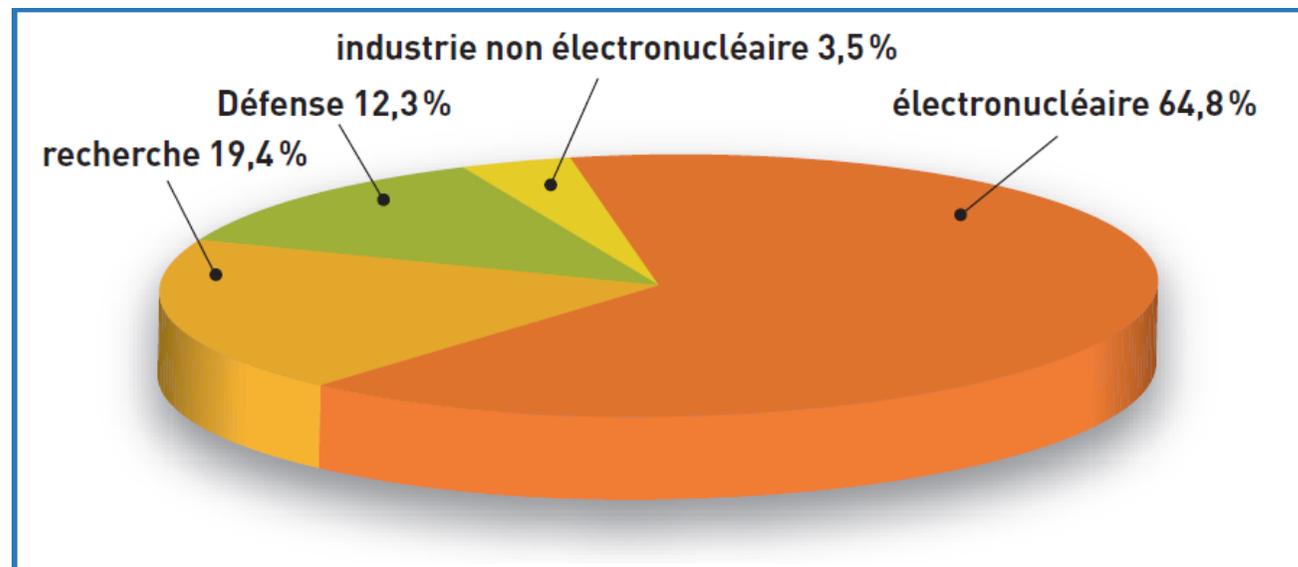
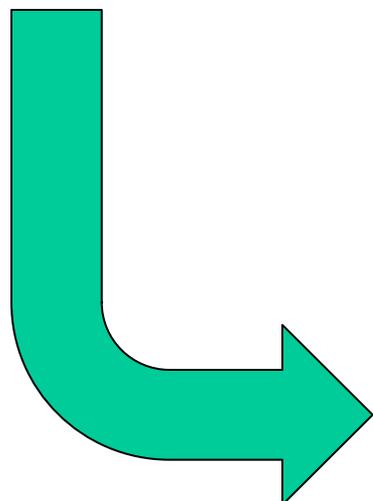
Déchets à vie courte
(période des principaux éléments < 30 ans)

Déchets à vie longue

Très faible activité	En exploitation Centre de Morvilliers (Résidus miniers)	
Faible activité	En exploitation A Centre de l'Aube	Filières à l'étude (subsurface) (graphite, radifères)
Moyenne activité		B
Haute activité	C Filières à l'étude Loi du 30/12/91 (revue 2006)	

	électronucléaire	recherche	défense	industrie non électronucléaire	total
HA (0,2 %)	1 380	38	221	0	1 639
MA-VL (4,6 %)	28 580	9 602	7 052	125	45 359
FA-VL (4,6 %)	9 951	18 055	283	16 270	44 559
FMA-VC (79,5 %)	551 136	124 615	88 316	14 255	778 322
TFA (11,1 %)	42 397	37 580	24 975	3 267	108 219
total (100 %)	633 444	189 890	120 847	33 917	978 098

Tableau 1.
Répartition par catégorie d'activité du volume total des déchets présents sur le territoire national et relevant d'une gestion française, c'est-à-dire excluant ceux destinés à un retour à leurs propriétaires étrangers (en m³ équivalent conditionné).



SITE DE LA MANCHE

Volume stocké : 527225 m³ de colis

Surface : 12 ha

Période d'exploitation : 1969-1994

Travaux de couverture : 1991-1997

**En phase de surveillance depuis
janvier 2003**



Stockage en tranchées bétonnées



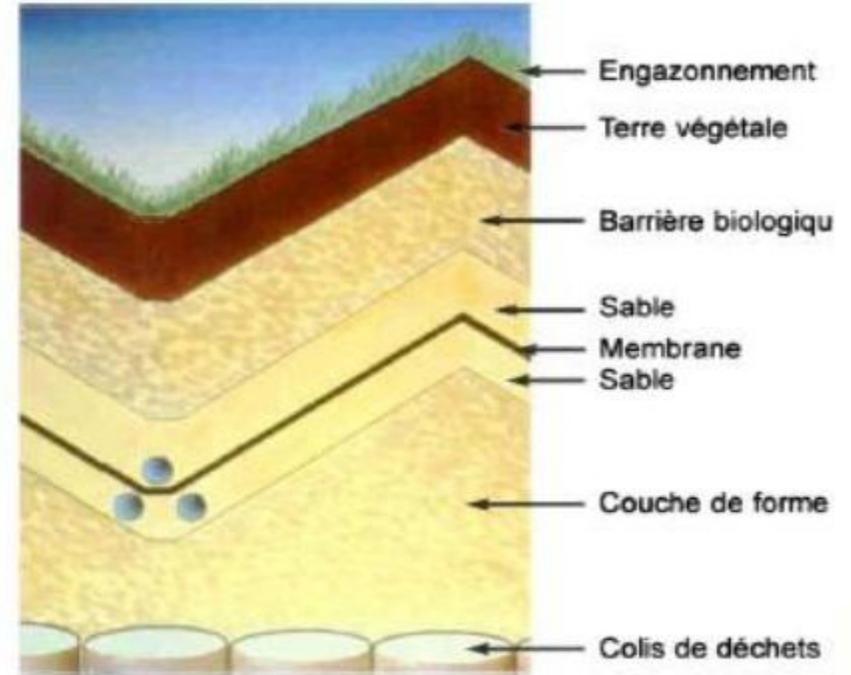
Stockage en tranchées pleine terre



Stockage en tumulus



Stockage monolithes



SITE DE L'AUBE

Surface : 95 ha (total)
30 ha (stockage)

Capacité : 1 000 000 m³

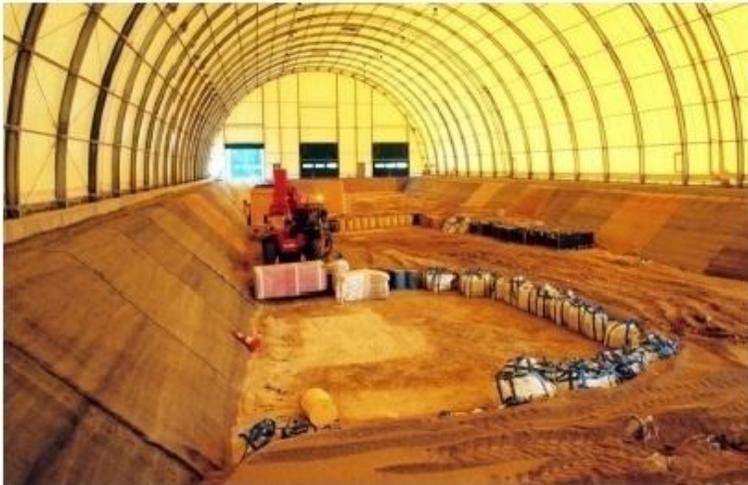
Mise en service : 1992

Volume stocké : 219 939 m³ (fin 2008)

**Le plus grand centre de
stockage au monde**



Installation Nucléaire de Base n° 149





UOX1 (33 GWj/t, refroidi 3 ans)

(g/tml)

Zr : 710

Tc : 810

Pd : 200

Sm : 16

Cs : 360

+...

PFVL : 2400

Np : 440

Am : 330

Cm : 30

AM : 800

1																	2						
H																	He						
3	4	<p>noyaux lourds</p> <p>produits de fission</p> <p>radionucléide à vie longue</p>										<p>produits d'activation</p> <p>produits de fission et d'activation</p>					5	6	7	8	9	10	
Li	Be																B	C	N	O	F	Ne	
11	12																	13	14	15	16	17	18
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
55	56	Ln		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
Cs	Ba			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
87	88	An	104	105	106	107	108	109	110														
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun														
lanthanides		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
actinides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

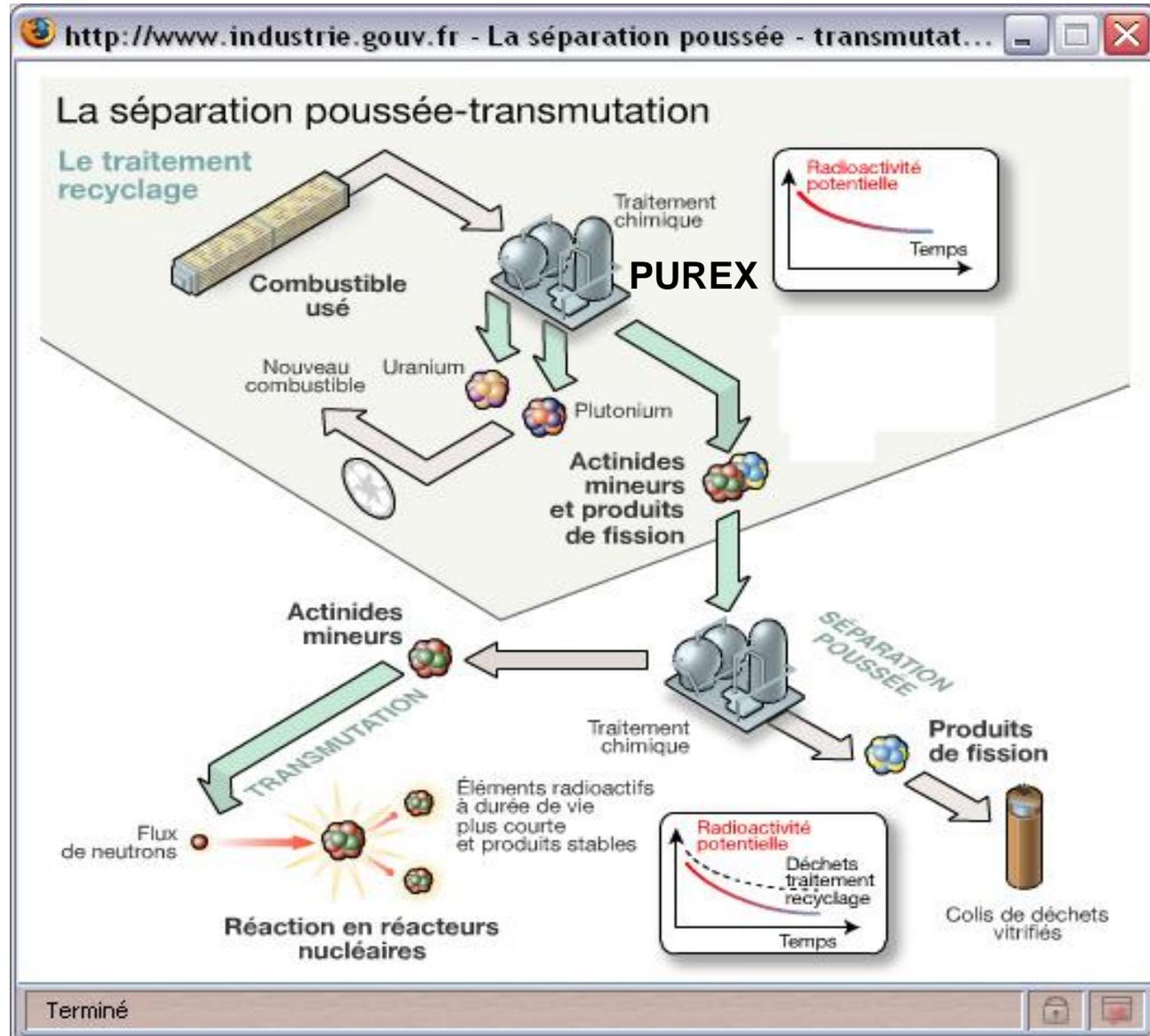
3 voies complémentaires

AXE 1 : Recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue^(*) présents dans les déchets. Maître d'œuvre : [CEA](#)

AXE 2 : Etude des possibilités de stockage réversible ou irréversible en formation géologique profonde. Maître d'œuvre : [ANDRA](#)

AXE 3 : Etude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface des déchets. Maître d'œuvre : [ANDRA \(2006\)](#)

(*) actinides mineurs et PFVL



Terminé



Emetteurs alpha

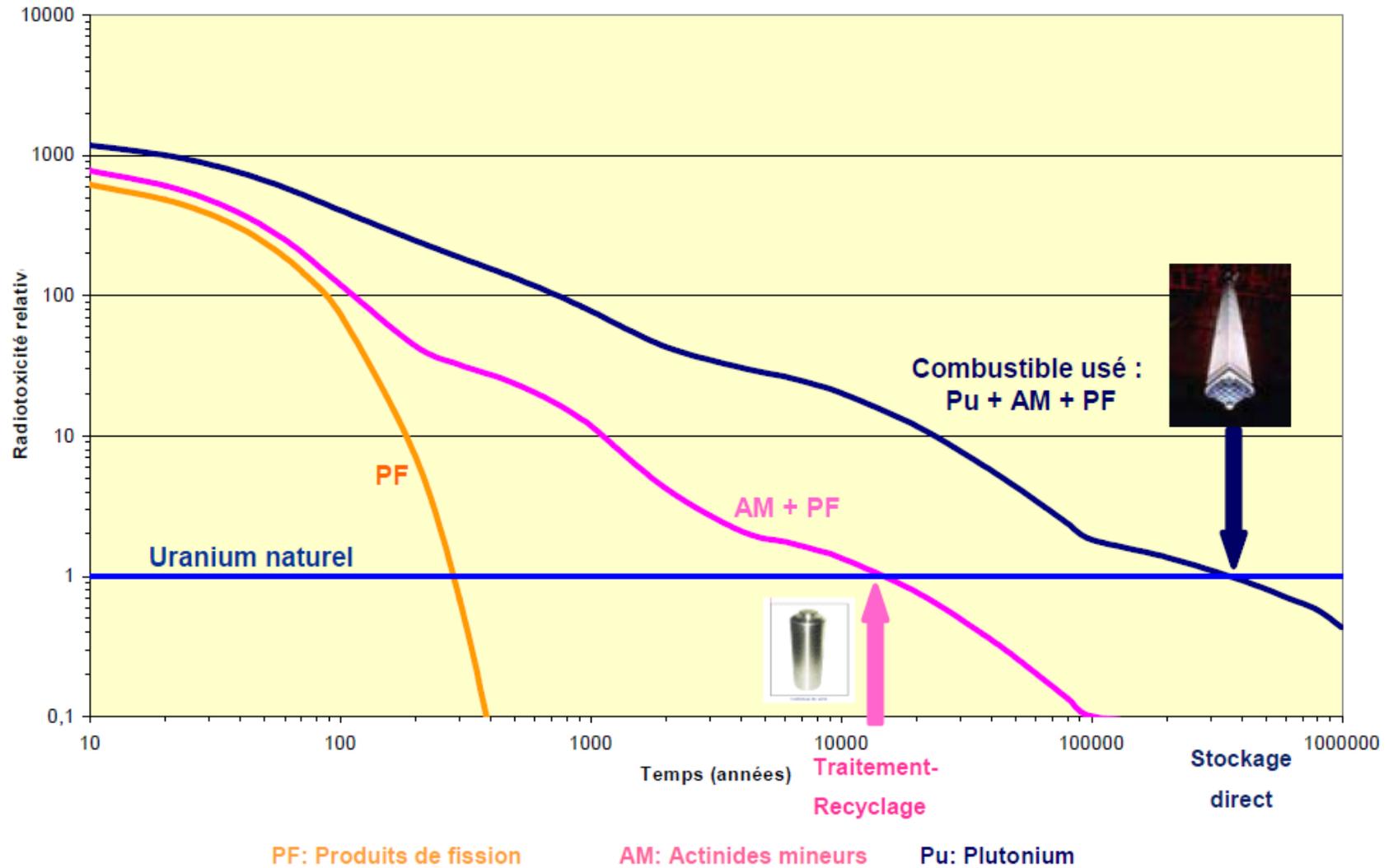
Emetteurs beta

nature	élément	isotope	période (ans)	masse (g/t)	teneur isotopique
actinides mineurs	Np	237	2 140 000	430	100 %
	Am	241	432	220	67 %
		243	7 380	100	31 %
	Cm	243	28,5	0,3	1 %
		244	18,1	24	94 %
		245	8 530	1	5 %
produits de fission	Se	79	65 000	4,7	9 %
	Zr	93	1 500 000	710	20 %
	Tc	99	210 000	810	100 %
	Pd	107	6 500 000	200	16 %
	Sn	126	100 000	20	40 %
	I	129	15 700 000	170	81 %
	Cs	135	2 300 000	360	10 %

Tableau 2. Inventaire des principaux éléments à vie longue présents dans un combustible usé à l'oxyde d'uranium (UOX) déchargé à 33 GW.j/t.



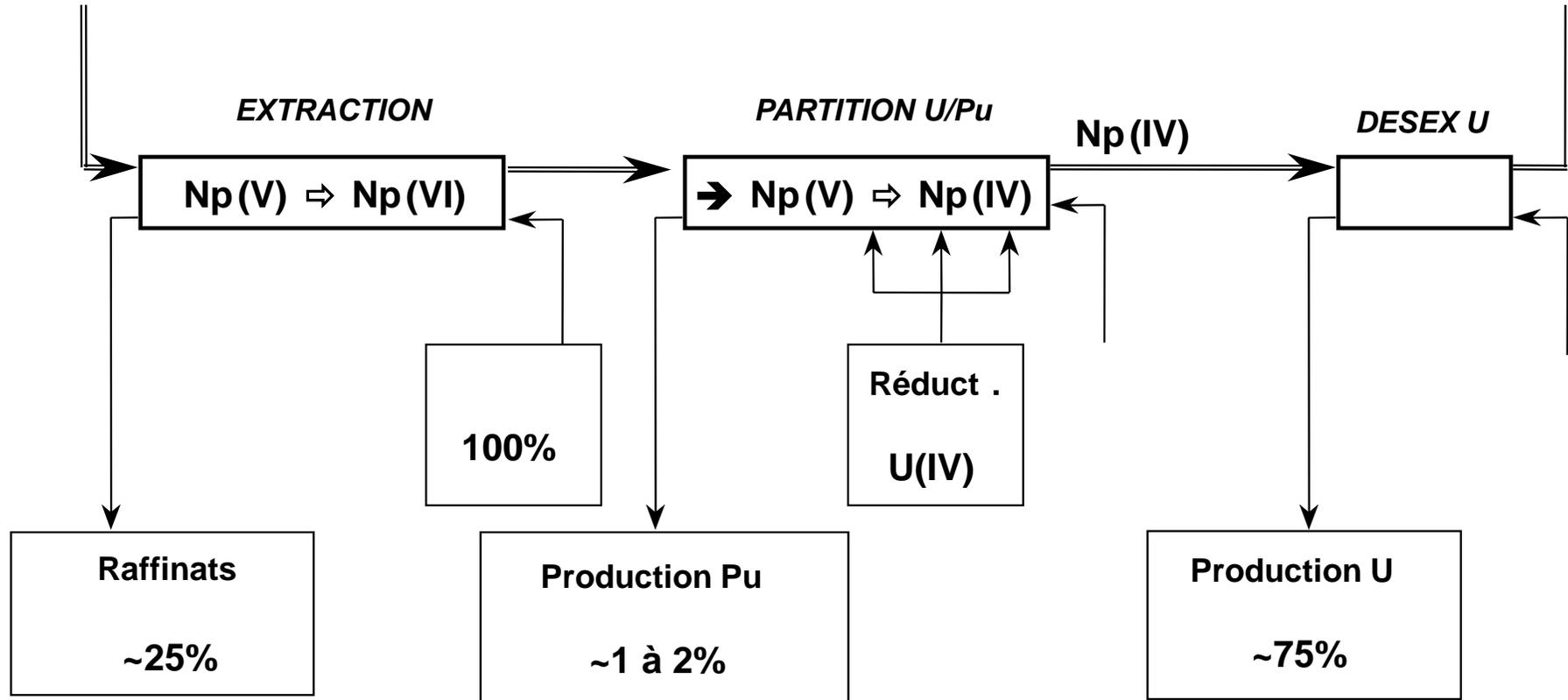
Inventaire radiotoxique pour une tonne de combustible irradié de référence



Exemple 1 : gestion du Np via PUREX

(d'après Clément Hill, CEA Marcoule DEN/DRCP)

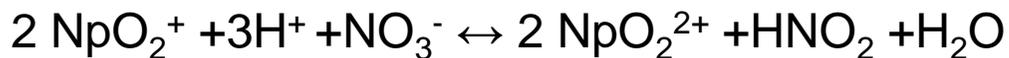
Situation actuelle



- **REX La Hague** : ~ 75 % du Np suit l'U

Séparation du neptunium

Oxydation Np(V) en Np(VI)



Analogie entre UO_2^{2+} et NpO_2^{2+}

⇒ extraction Np(VI) par TBP

- Augmentation acidité au 1^{er} cycle de PUREX
- Récupération Np > 99 %

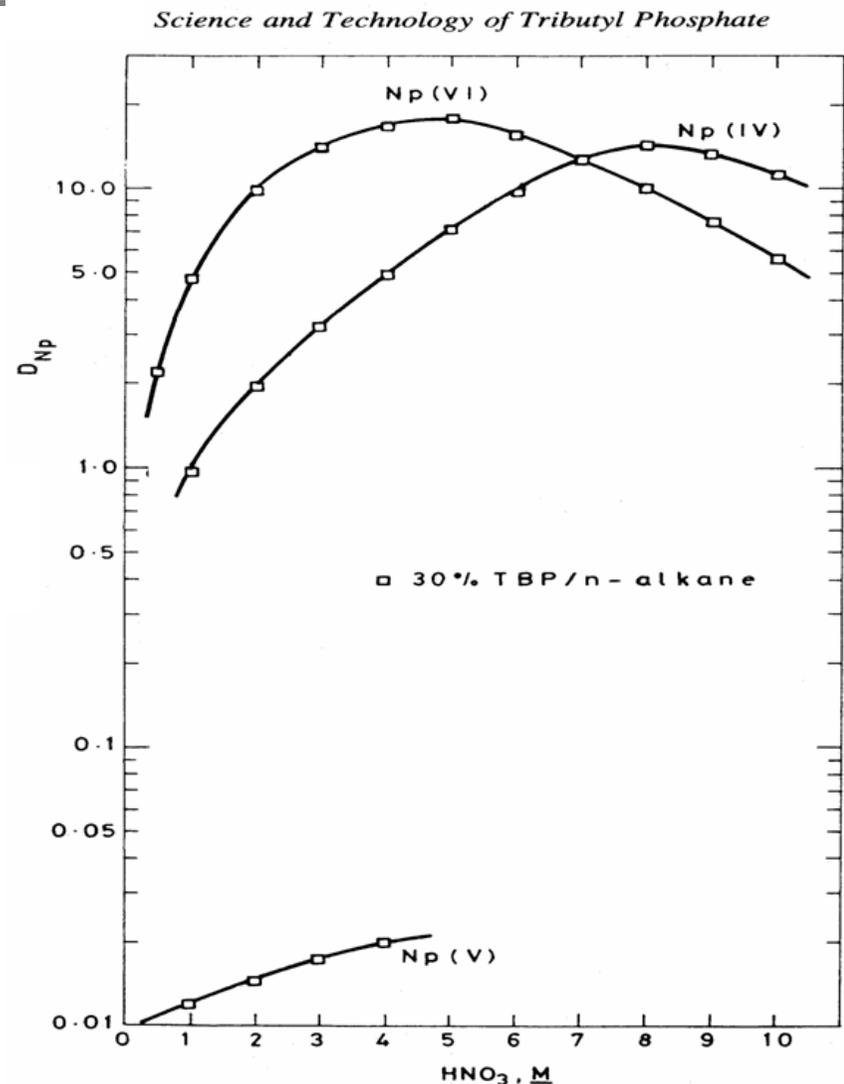
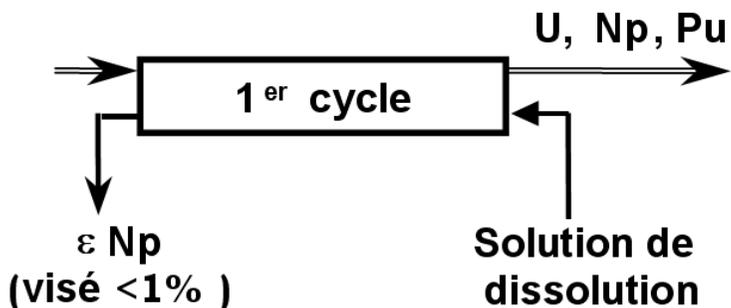


FIGURE 1. Distribution of Np(IV), (V), and (VI) between nitric acid and TBP/n-alkane solutions of varying composition (T = 20 to 30°C).

Exemple 2 : séparation de (Am + Cm) / lanthanides

Très forte analogie Am/Cm/lanthanides :

Couche électronique 4f (Ln) et 5f (An)

Ions durs

Rayons ioniques identiques

Même degré rédox

Comment séparer Ln (PF), Am et Cm ?

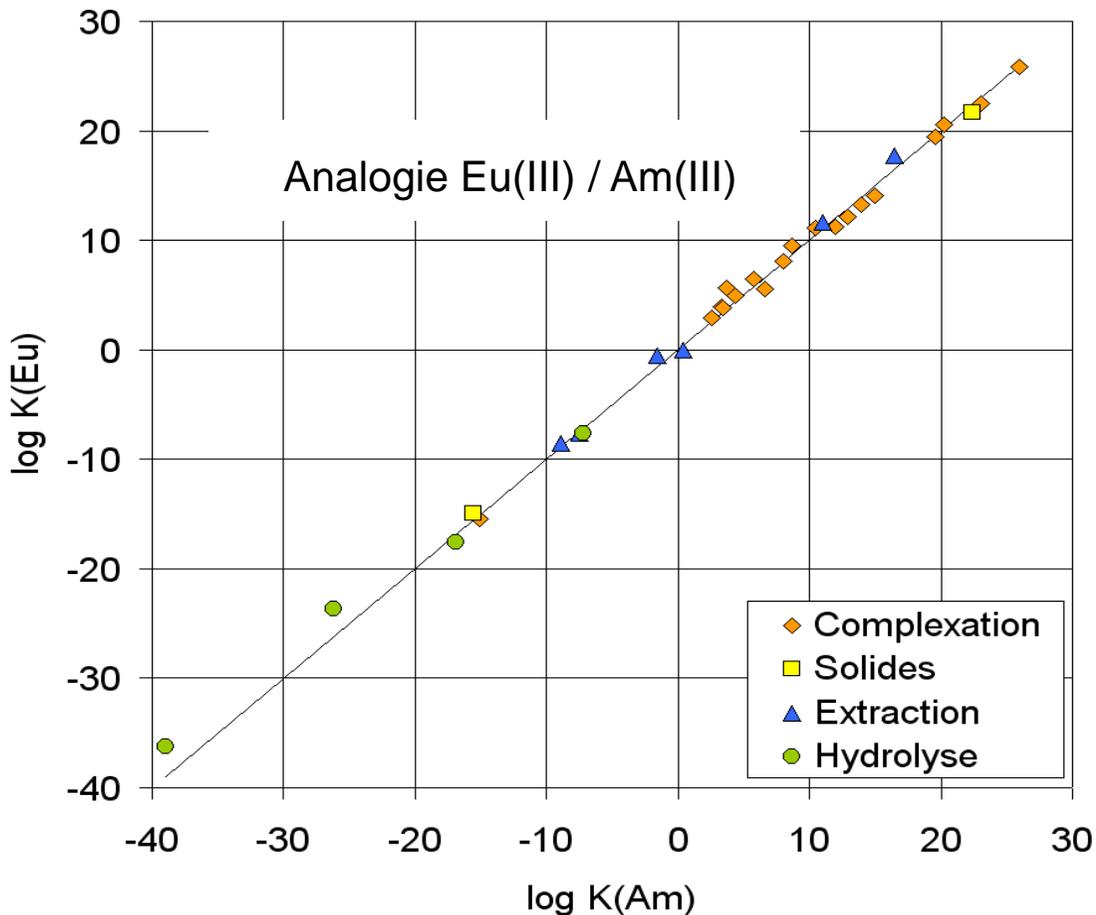


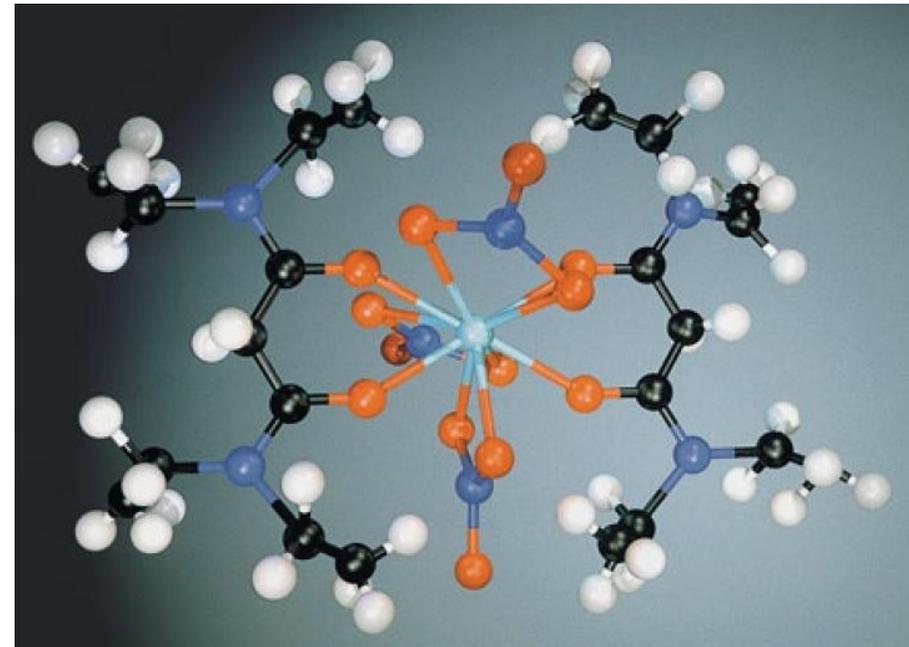
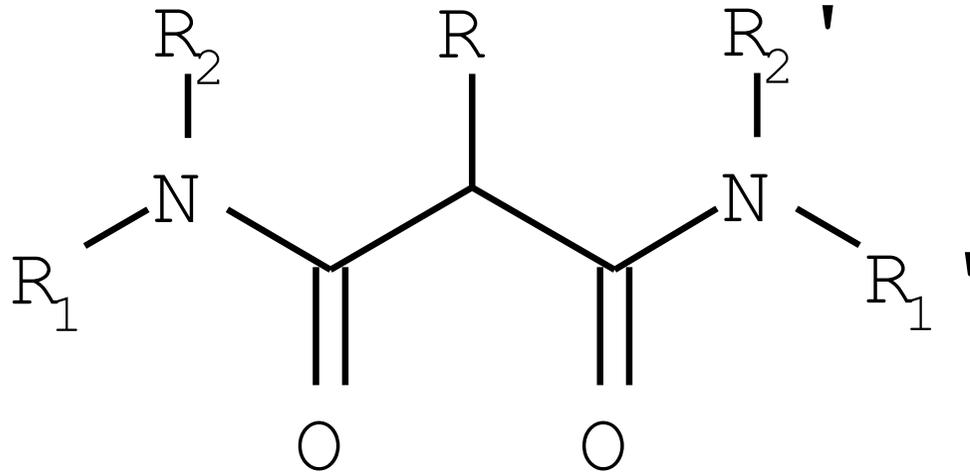
Tableau périodique des éléments

1 (Ia)	2 (IIa)											13 (IIIA)	14 (IVa)	15 (Va)	16 (VIA)	17 (VIIa)	18 (VIIIA)	
1 H	2 He											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIII)	9 (VIII)	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)	13 Ga	14 Ge	15 As	16 Se	17 Br	18 Kr	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc*	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-70 Lanthanides	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po*	85 At*	86 Rn*
87 Fr*	88 Ra*	89-102 Actinides	103 Lr*	104 Rf*	105 Db*	106 Sg*	107 Bh*	108 Hs*	109 Mt*	110 Uun*	111 Uub*	112 Uu*	113 Uut*	114 Uu*	115 Uu*	116 Uu*	117 Uu*	118 Uu*

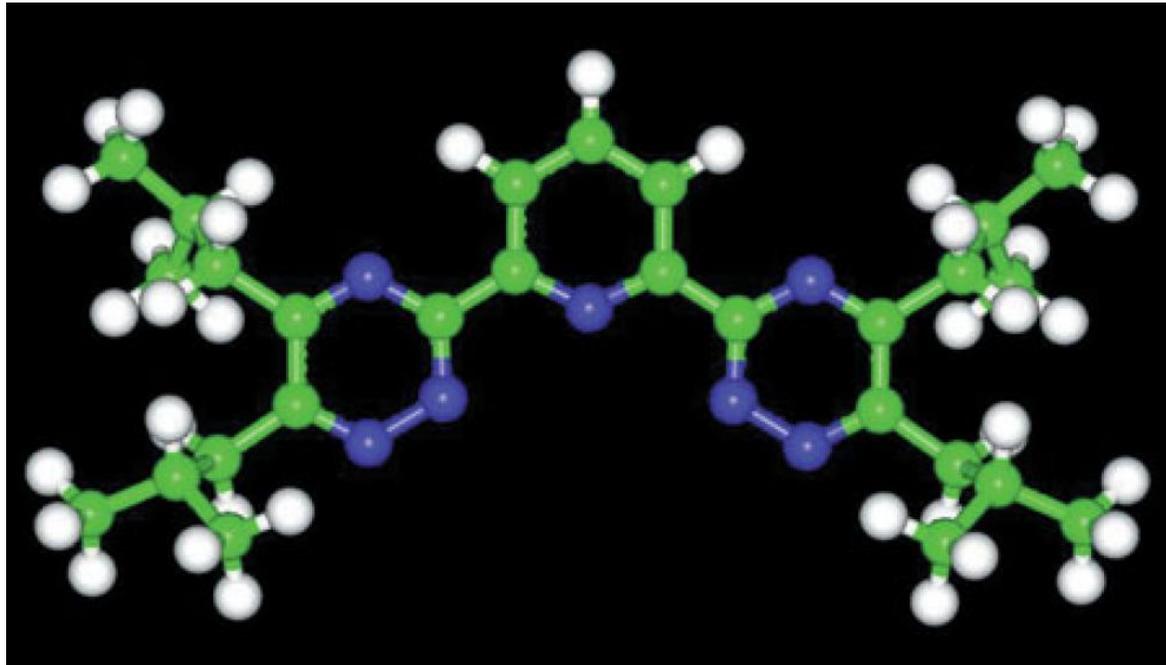
Lanthanides	138,92 87	140,12 88	140,91 89	144,24 90	147,07 91	150,36 92	151,97 93	157,25 94	158,93 95	162,50 96	164,93 97	167,26 98	168,93 99	173,04 100
Actinides	Ac*	Th	Pa	U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

Etape 1 : isoler (Am + Cm + ΣLn) ▷▷▷ DIAMEX

- DIAMide EXtraction
- Extraction des actinides (III) et des lanthanides (III) par une malonamide
- Extractant totalement incinérable (C, H, O, N)
- $M^{3+} + 3NO_3^- + 2 \text{ diamide} \Leftrightarrow M(NO_3)_3(\text{diamide})_2$



Sélectivité : extractants BTP possédant des atomes covalents donneurs mous (N, S)
Covalence légèrement en faveur de l'extraction des 2 actinides.



Iso-butyl-bis-triazinyl)-pyridine (ou iBu-BTP)

⇒ Acidité 1M : facteur de séparation $FS = D_{Am}/D_{Eu} = 200$

Exemple 3 : Séparation Am / Cm

SESAME : Separation par Extraction Selective de l'AMERICium

Objectif réactivité rédox sélective de l'Am :

Oxyder sélectivement Am(III) en Am(VI) (=AmO₂²⁺)

Extraction de AmO₂²⁺ par le TBP (analogie avec UO₂²⁺)

Etape clef : oxydation intermédiaire en Am(IV)



Mécanisme réactionnel impossible avec le curium

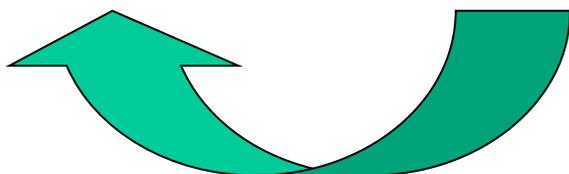
Obtenir Am(VI) extractible par TBP via le complexant sélectif PWO

Anion « PWO » : $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$, sélectif des actinides (IV)

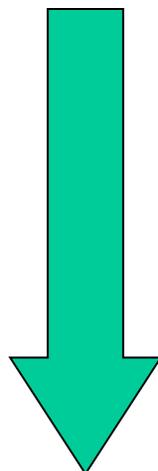
1 Oxydation de Am^{3+} en Am(IV)



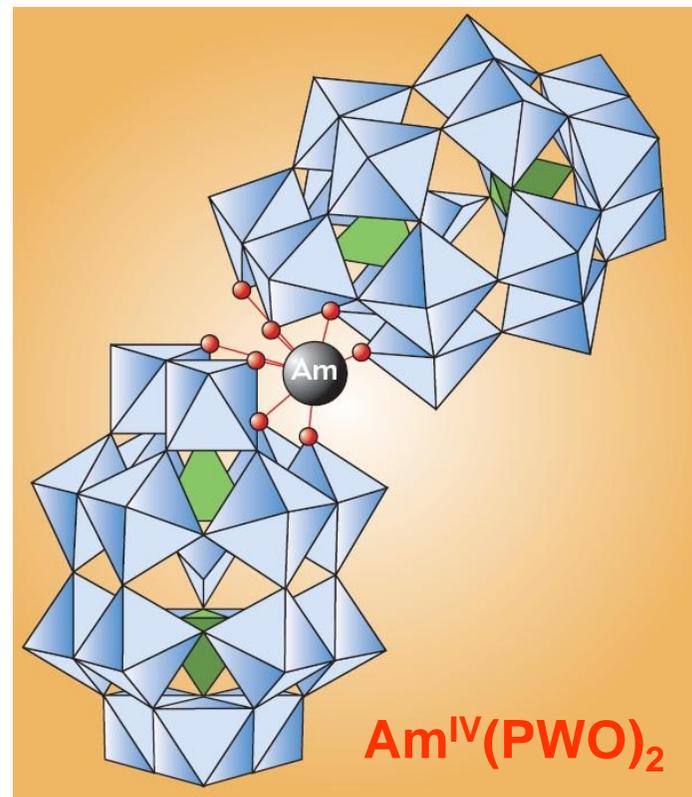
2 Dismutation spontanée \Rightarrow Am(VI)



Réoxydation
(excès d'oxydant)

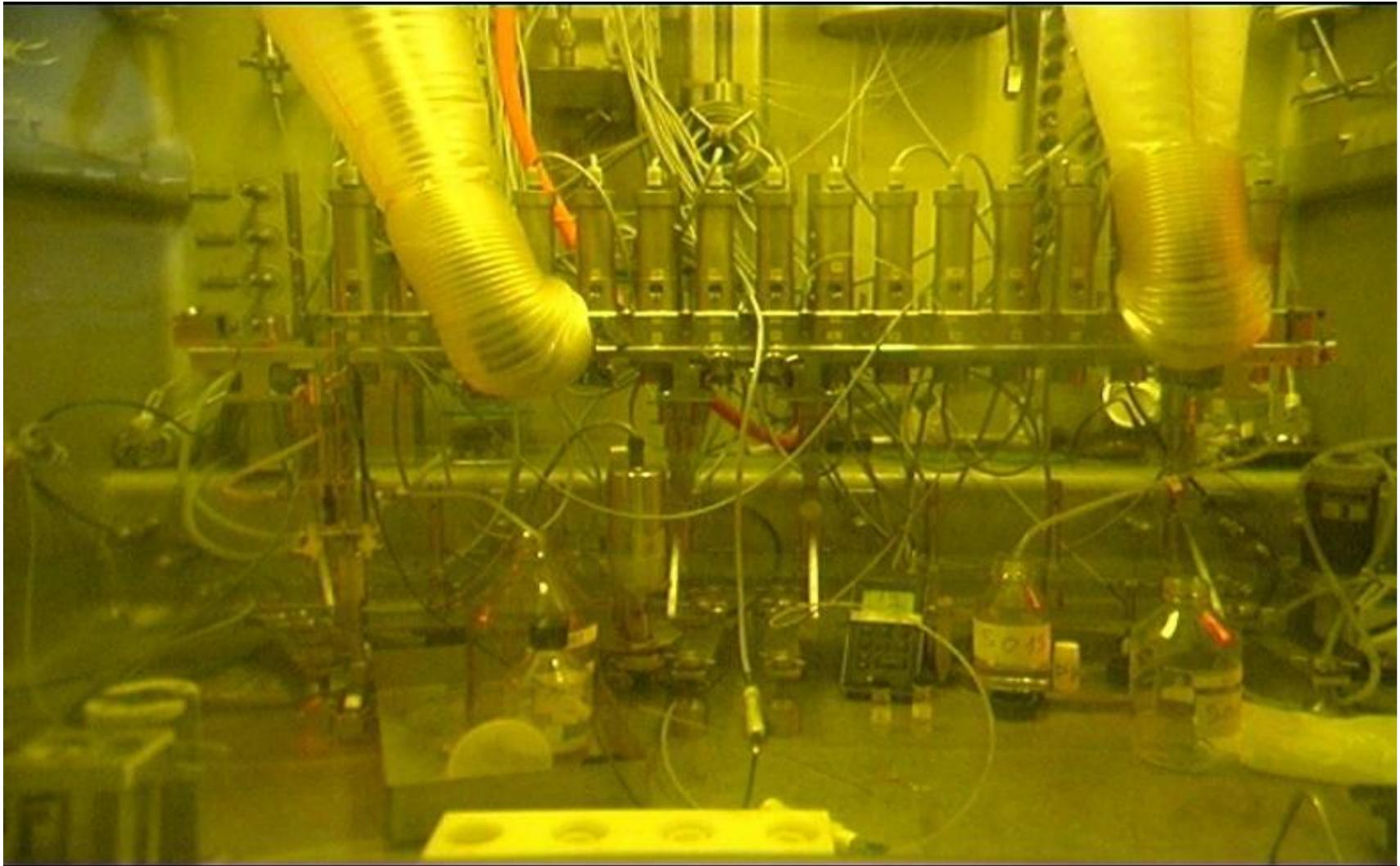


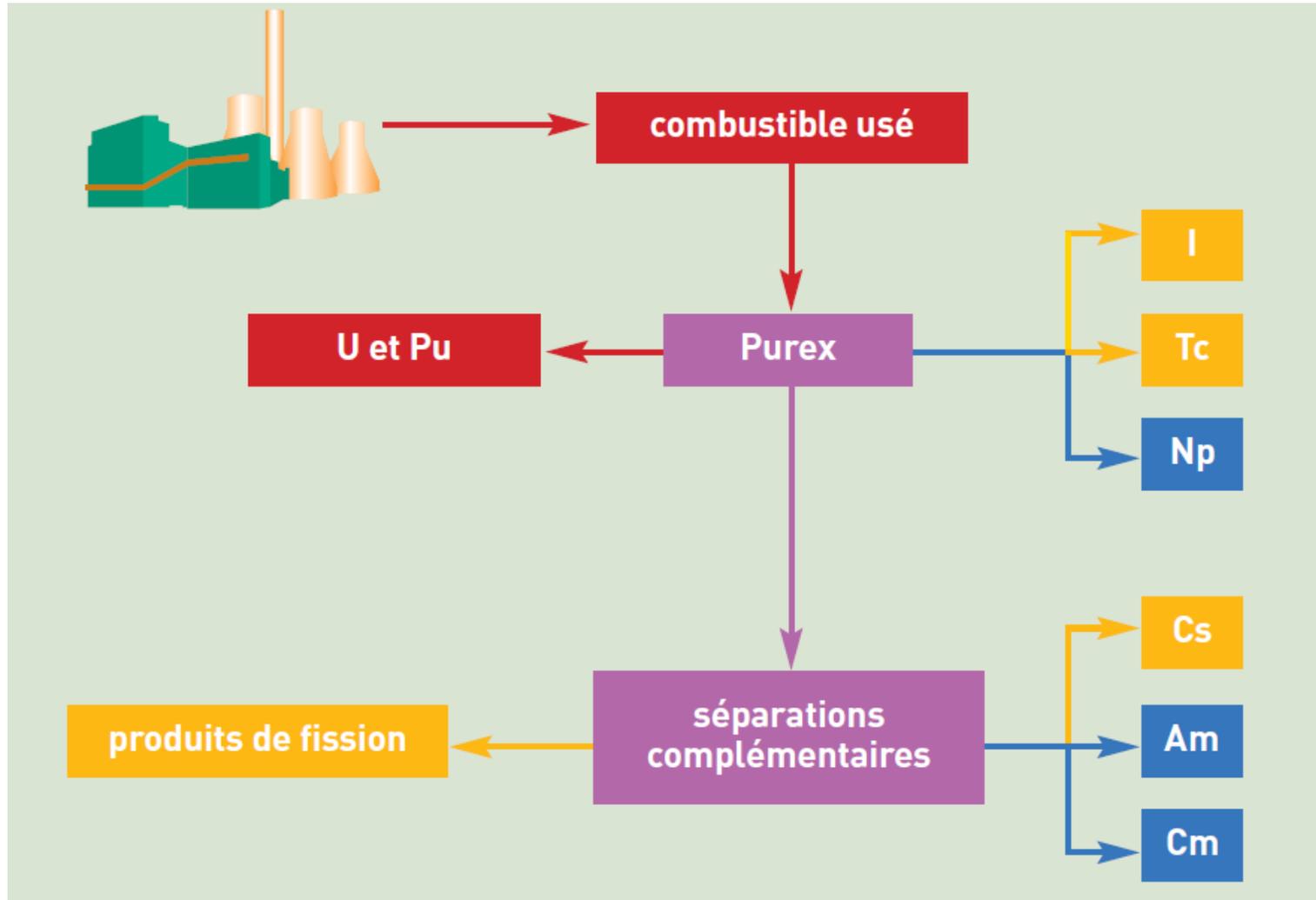
100% Extrait par TBP

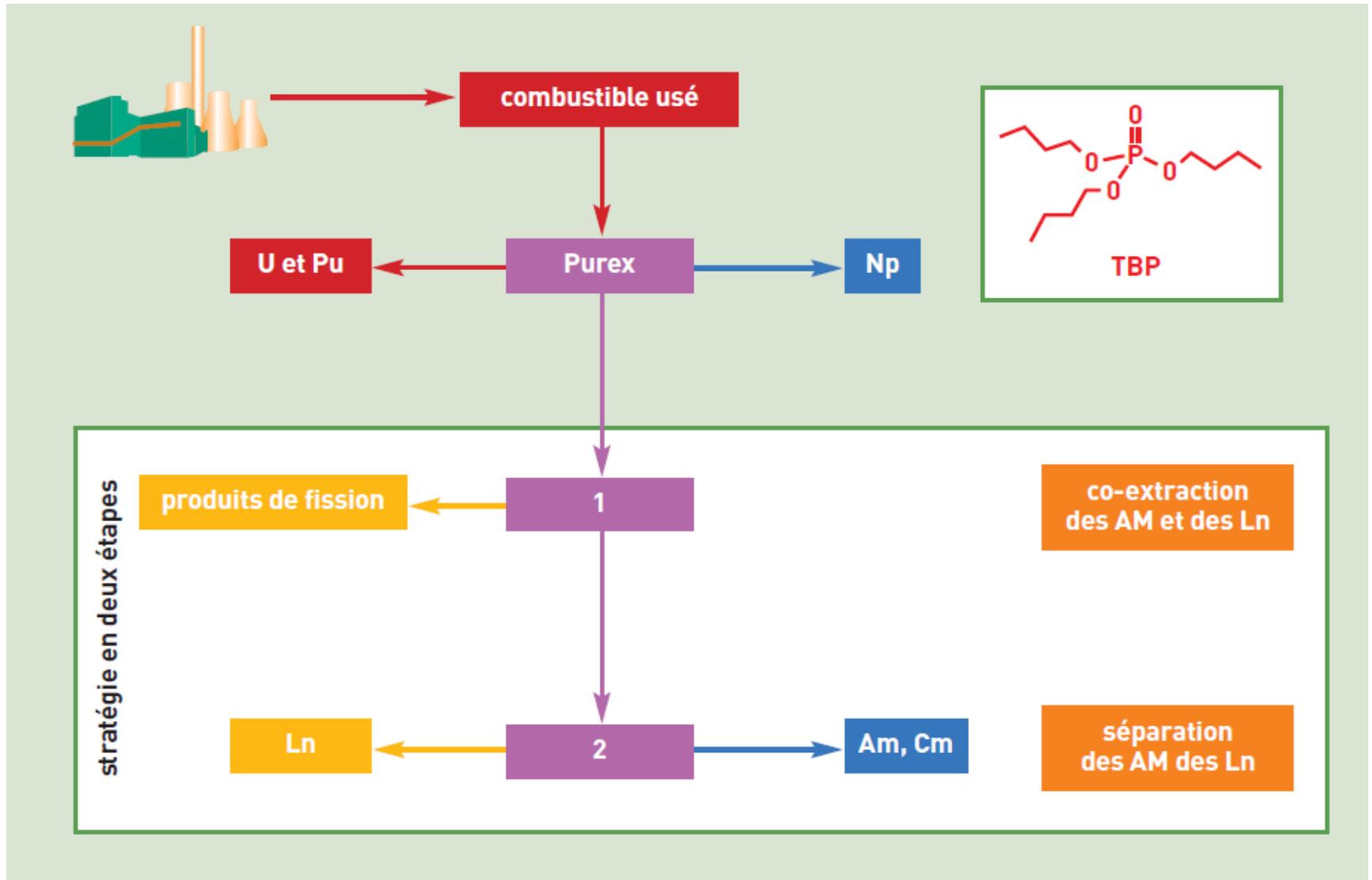




Séparation Ln, Am et Cm : batterie d'extracteurs centrifuges en chaîne blindée



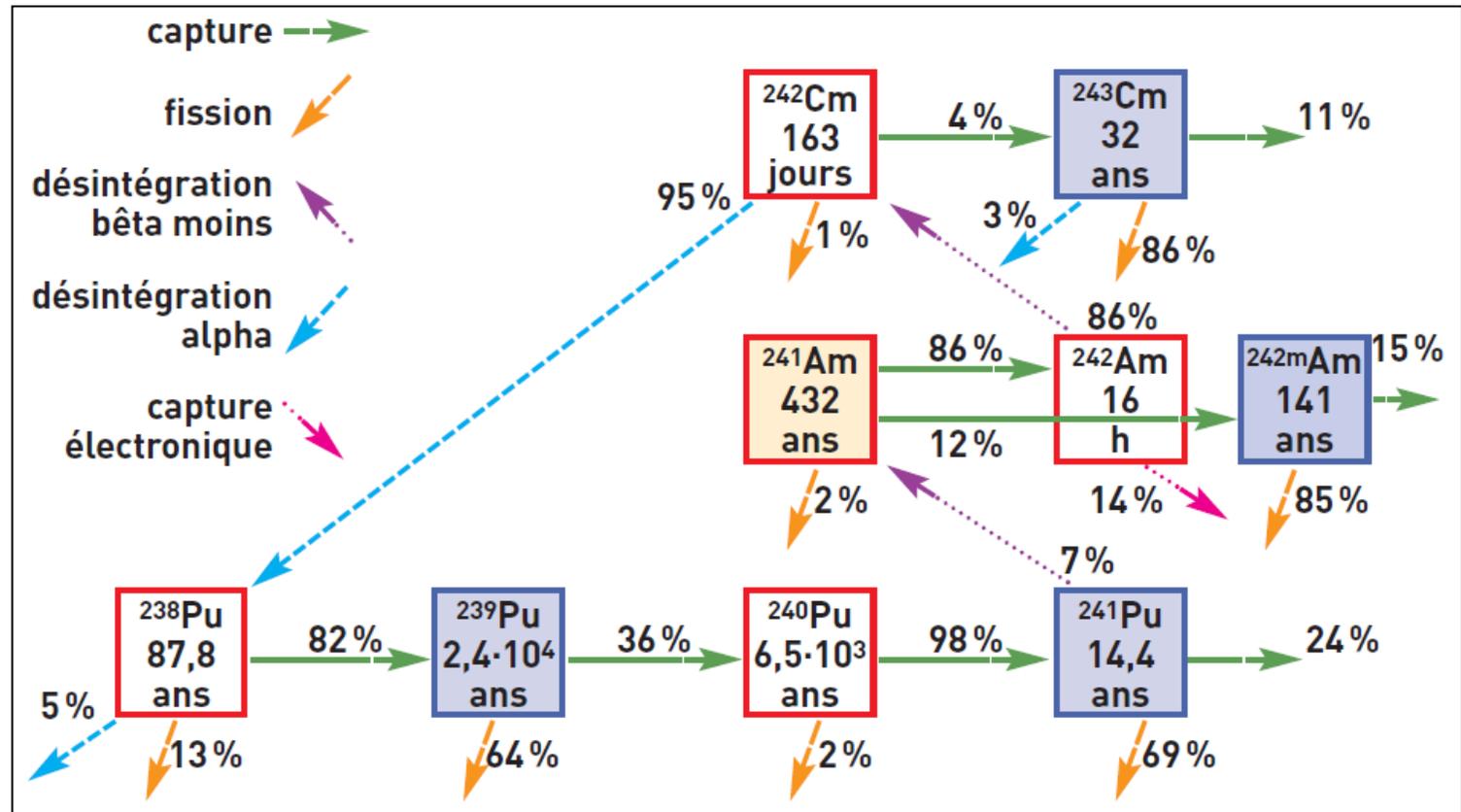




Transmutation des actinides mineurs

3 paramètres clefs

- période radioactive de l'isotope
- section de capture neutronique de l'isotope
- section de fission / flux neutronique du réacteur



Neptunium 237 :

- Produit par capture de neutron sur U^{236} ou réaction (n,2n) sur ^{238}U
- **Manipulation simple des cibles (faible activité, $T_{1/2}=2.14 \cdot 10^6$ ans et production de neutron faible)**

Américium 241 :

- Obtenu surtout par décroissance ^{241}Pu ($T_{1/2}=14,4$ ans),
- **Manipulation complexe des cibles : chaleur et émission de neutron (α,n)**
- Génère ^{238}Pu et ^{242}Cm .

Américium 243 :

- Produit par capture de neutron sur ^{242}Pu
- **Manipulation complexe des cibles : forte émission γ**

Curium 242 and 244 :

- Courtes période et activité très forte
- **Manipulation complexe des cibles : chaleur et émission de neutron**

Comparaison des différentes interactions rayonnement/matière :

Photon (X,xn)

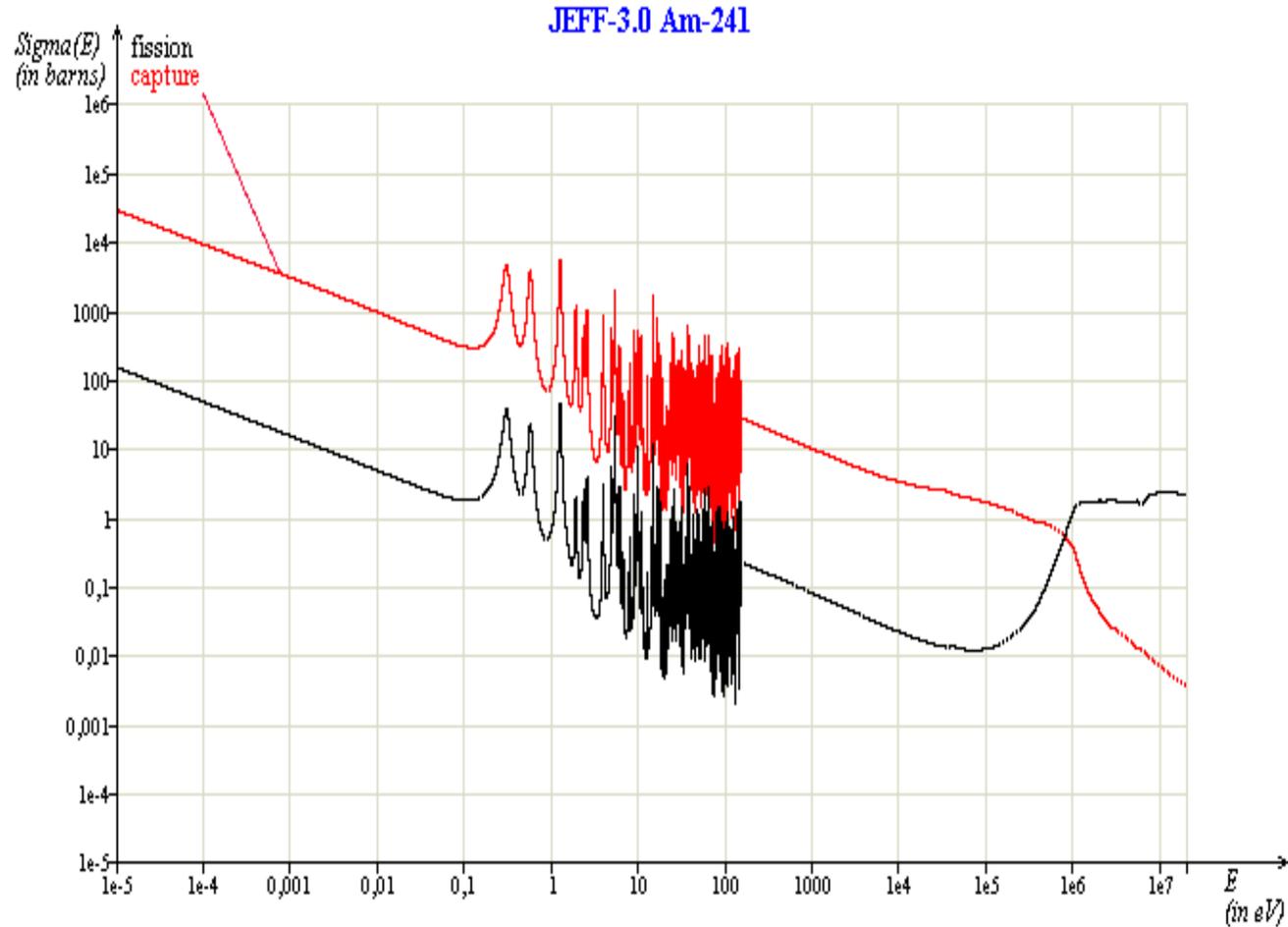
- peu efficaces, nécessitent des flux d'électrons trop importants

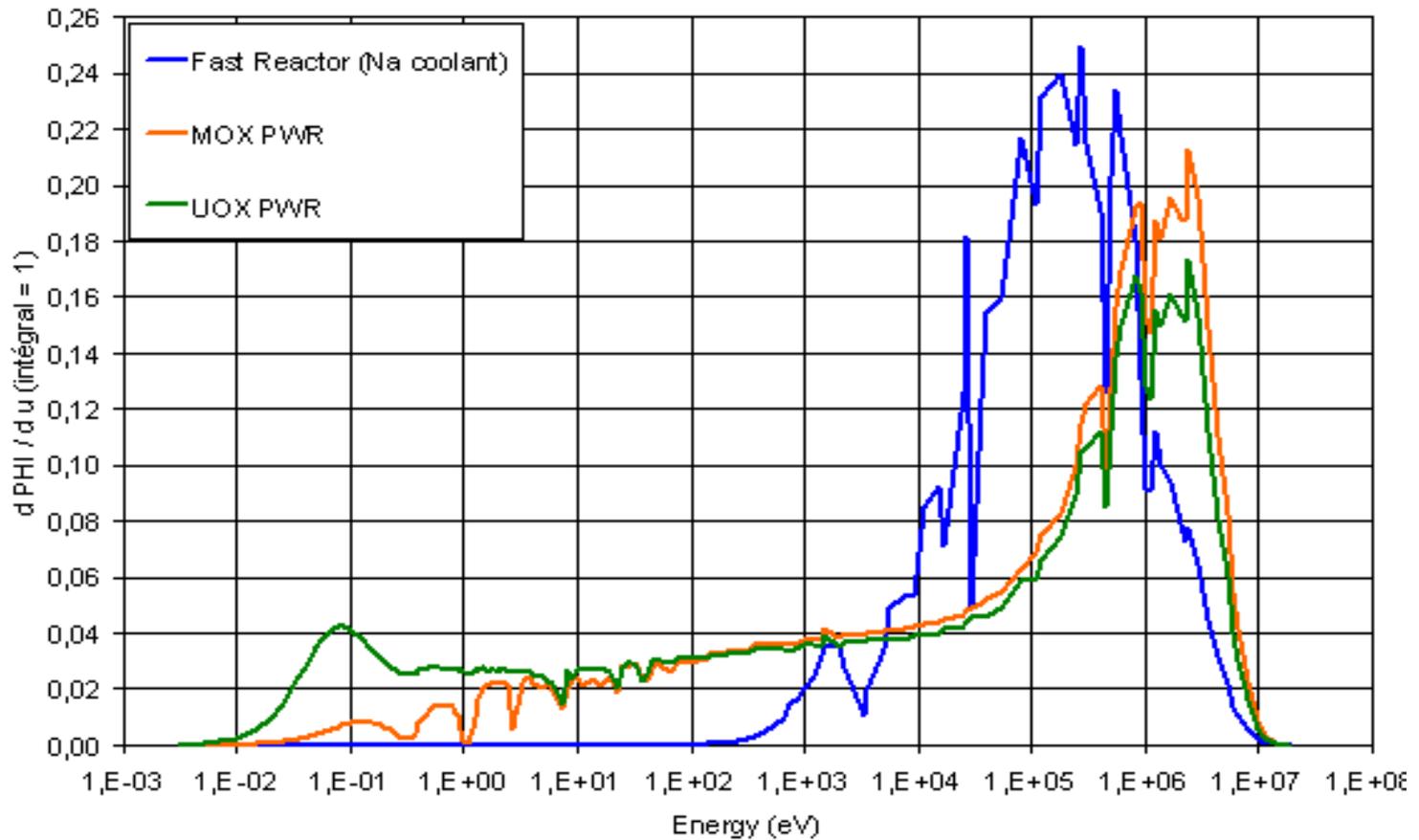
Spallation (proton)

- bilan énergétique de la réaction défavorable

Neutron

- méthodes les plus réalistes (réacteurs critiques ou sources neutron produites par réaction de spallation)





Total flux level : PWR $2.4 \cdot 10^{14}$ n/cm²/s

FR $3.5 \cdot 10^{15}$ n/cm²/s



La transmutation des AM est le bilan des réactions :

- de capture neutronique : conduisent à d'autres AM ☹
- de fission ☺
- de décroissances radioactives

⇒ **Spectre de neutrons rapides bien adapté**

Isotope	Thermal spectrum (PWR - UOX)			epithermal spectrum (PWR-MOX)			Fast spectrum (Na coolant)		
	σ_f	σ_c	α	σ_f	σ_c	α	σ_f	σ_c	α
²³⁷ Np	0,52	33	63	0,6	18	30	0,32	1,7	5,3
²³⁸ Np	134	13,6	0,1	38,5	4	0,1	3,6	0,2	0,05
²⁴¹ Am	1,1	110	100	0,8	35,6	44,5	0,27	2,0	7,4
²⁴² Am	159	301	1,9				3,2	0,6	0,19
^{242m} Am	595	137	0,23	126,6	27,5	0,2	3,3	0,6	0,18
²⁴³ Am	0,44	49	111	0,5	31,7	63,4	0,21	1,8	8,6
²⁴² Cm	1,14	4,5	3,9	0,96	3,45	3,6	0,58	1,0	1,7
²⁴³ Cm	88	14	0,16	43,1	7,32	0,2	7,2	1,0	0,14
²⁴⁴ Cm	1,0	16	16	1	13,1	13,1	0,42	0,6	1,4
²⁴⁵ Cm	116	17	0,15	33,9	5,4	0,2	5,1	0,9	0,18

Concept	PWR MOX $\Phi = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ Ts : 1500 EFPD		FR $\Phi = 34 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ Ts : 1700 EFPD	
	transmutation	fission part	transmutation	fission part
^{237}Np	46%	4%	63%	24%
^{241}Am	70%	10%	69%	24%
^{243}Am	65%	6%	63%	15%
^{244}Cm	44%	16%	50%	27%

⇒ **Nécessité d'un multi recyclage**

⇒ **Avantage des RNR sur les REP**

REP

- Quantité admissible faible (1% en mass),
- La présence d'AM nécessitera un enrichissement accru en ^{235}U et impactera la gestion du Pu
- L'option la plus favorable concerne le recyclage de l'américium dans le combustible MOX (peu réaliste d'après les spécialistes)

RNR

- Quantité admissible plus importante (2% à 5% en masse suivant le concept),
- Recyclage en mode mono/multi, hétérogène ou homogène

Les RNR offrent une plus grande flexibilité et des performances de transmutation bien supérieures aux REP

Quels scénarios ? Quels colis ?

Stockage réversible / irréversible de

- Combustible utilisé
- Verres
- RNVL spécifiques (séparation)

Trois sites candidats

- Choix ministériel
- Maître d'œuvre ANDRA
- Site retenu : Bure



1998 Site de Bure retenu lors du comité interministériel

2000-2004 construction du Laboratoire Souterrain de Bures (galerie d'expérimentation à -445 m)

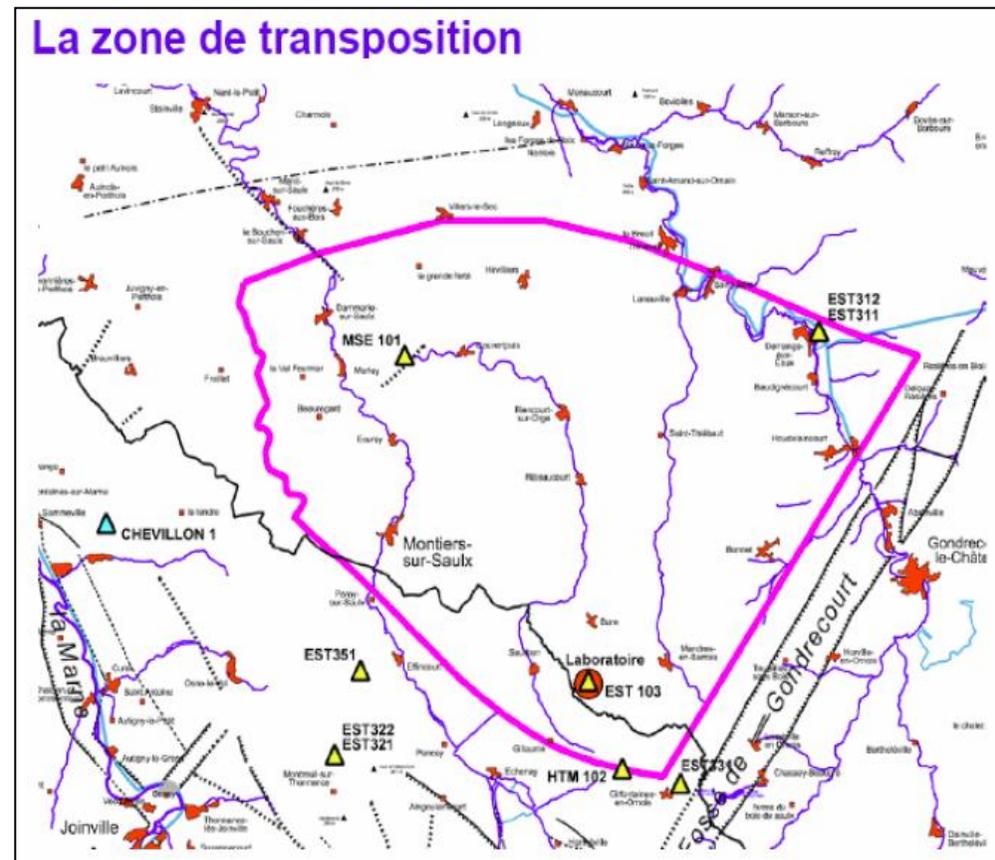
2005 ANDRA remet au gouvernement la version définitive de son dossier.

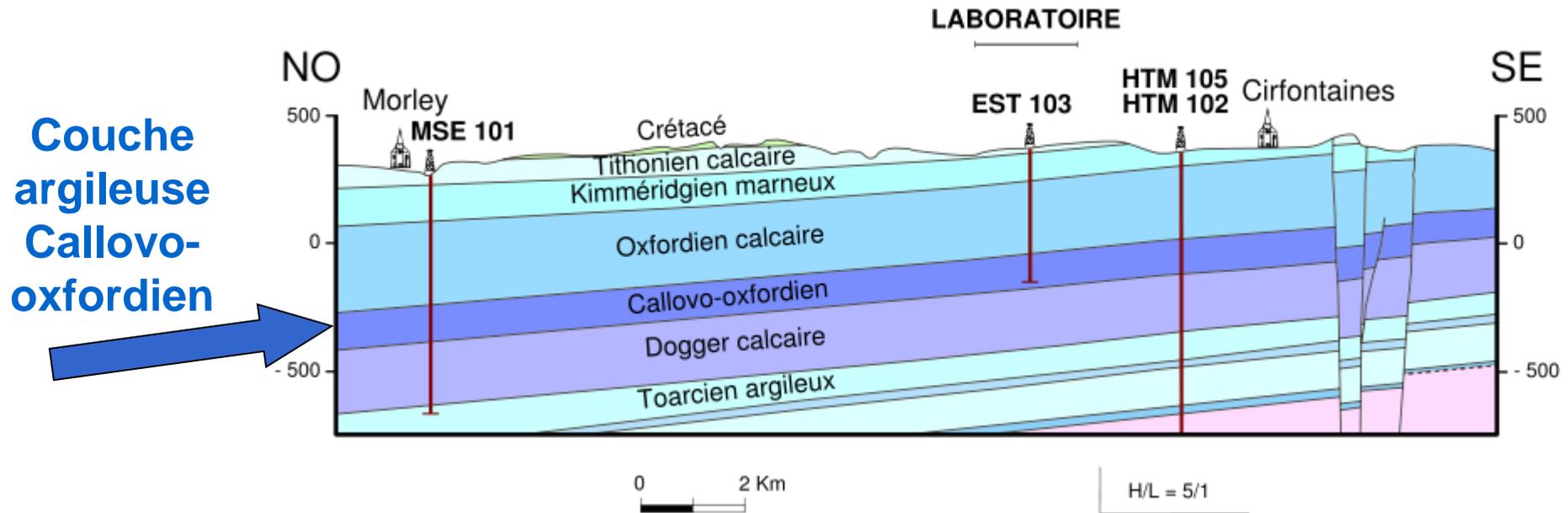
2009 Définition d'une zone de transposition
(domaine de 250 km² géologiquement équivalent au site du Laboratoire Souterrain)

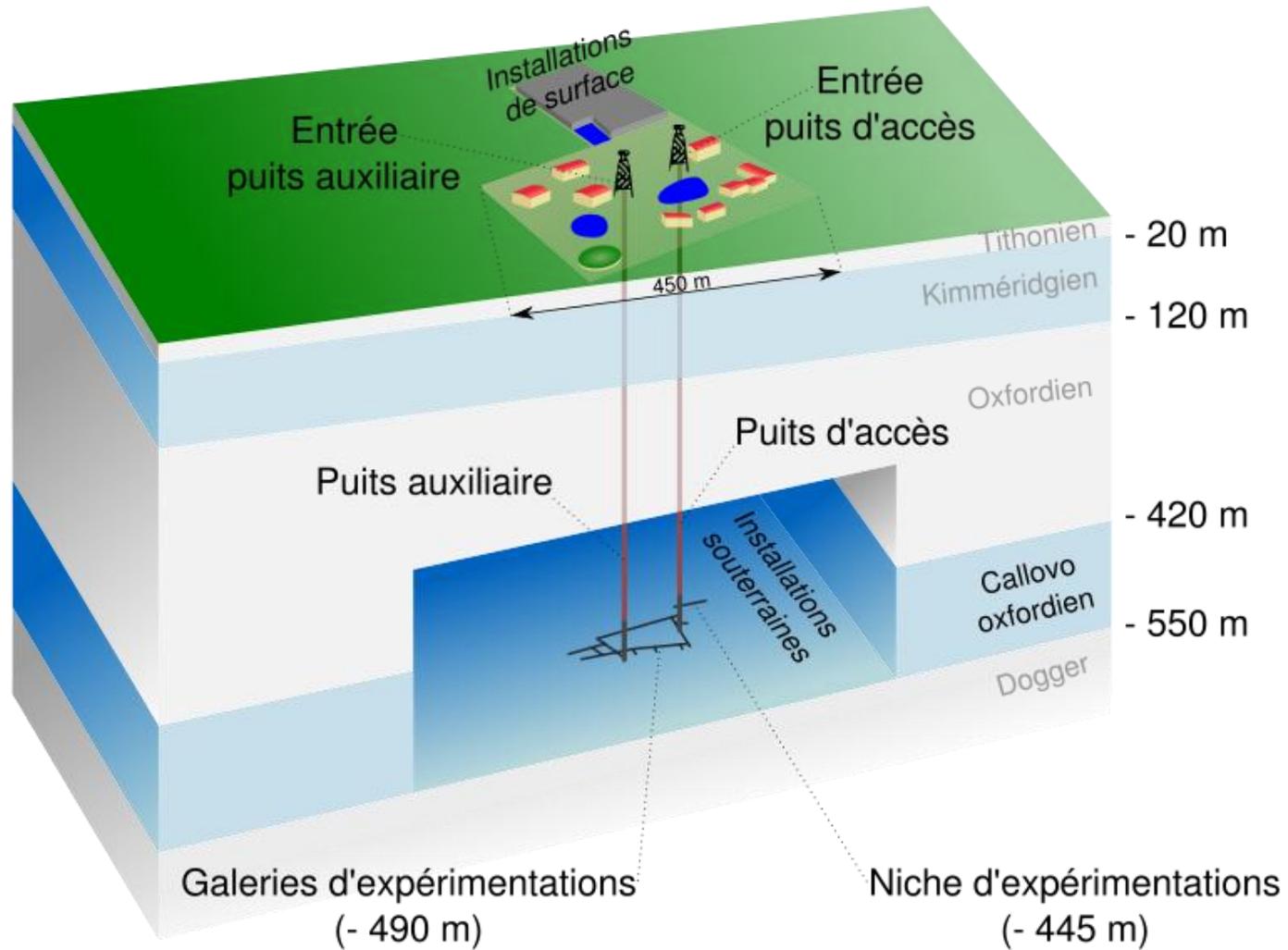
2012 Proposition par l'ANDRA d'un site d'implantation

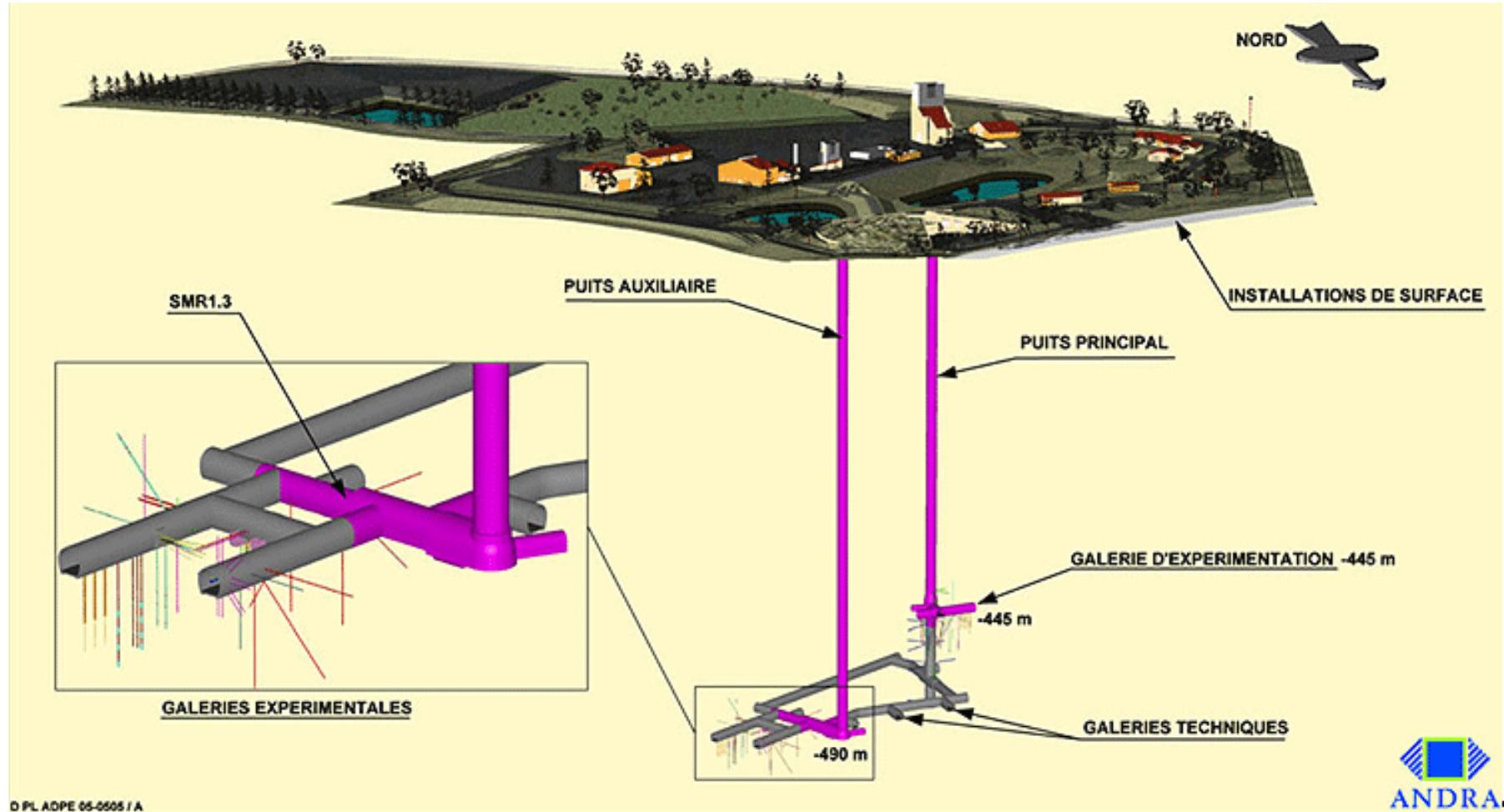
2013 Choix du site par l'Etat

2014 Remise du dossier de demande d'autorisation de création

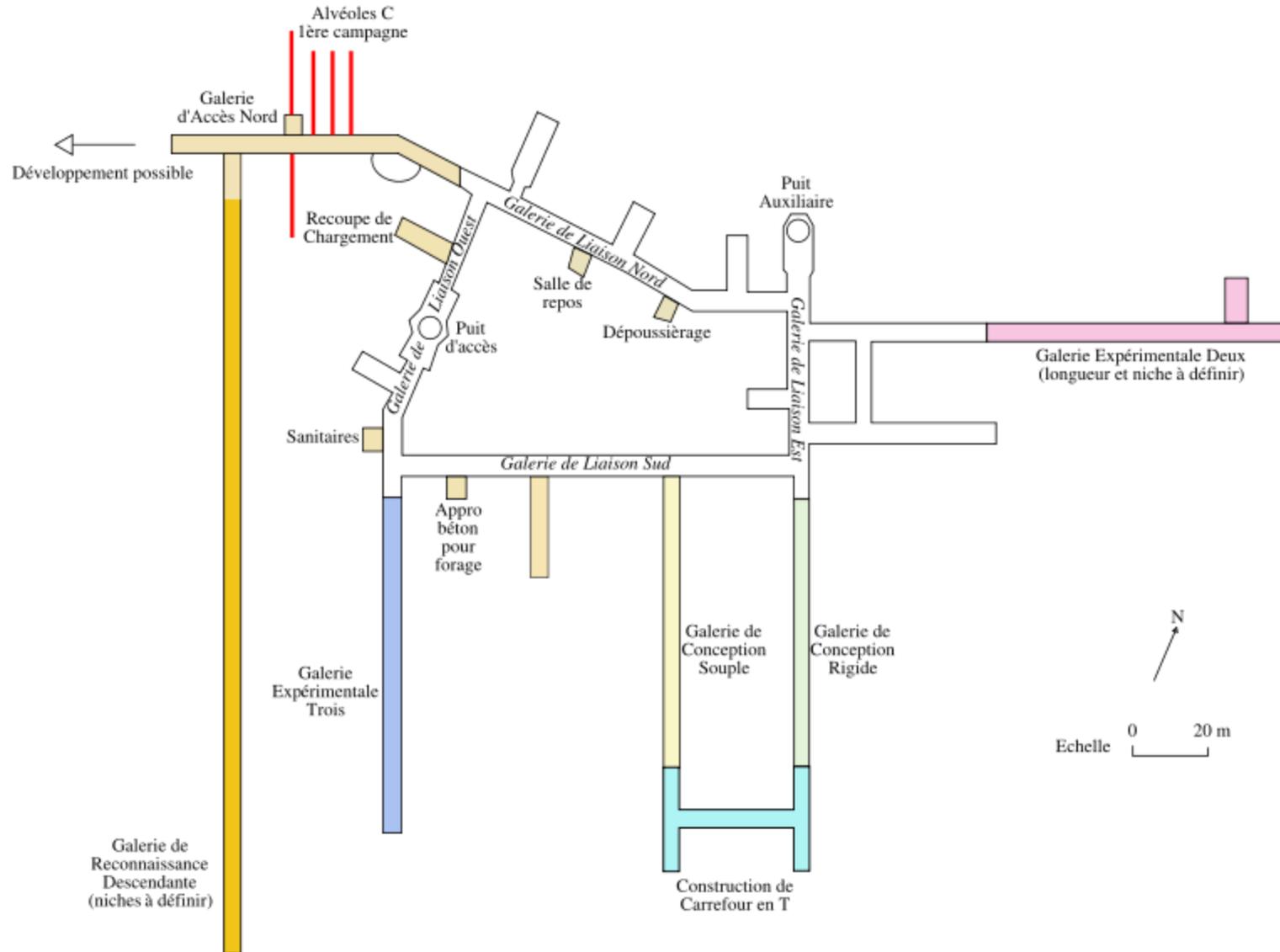






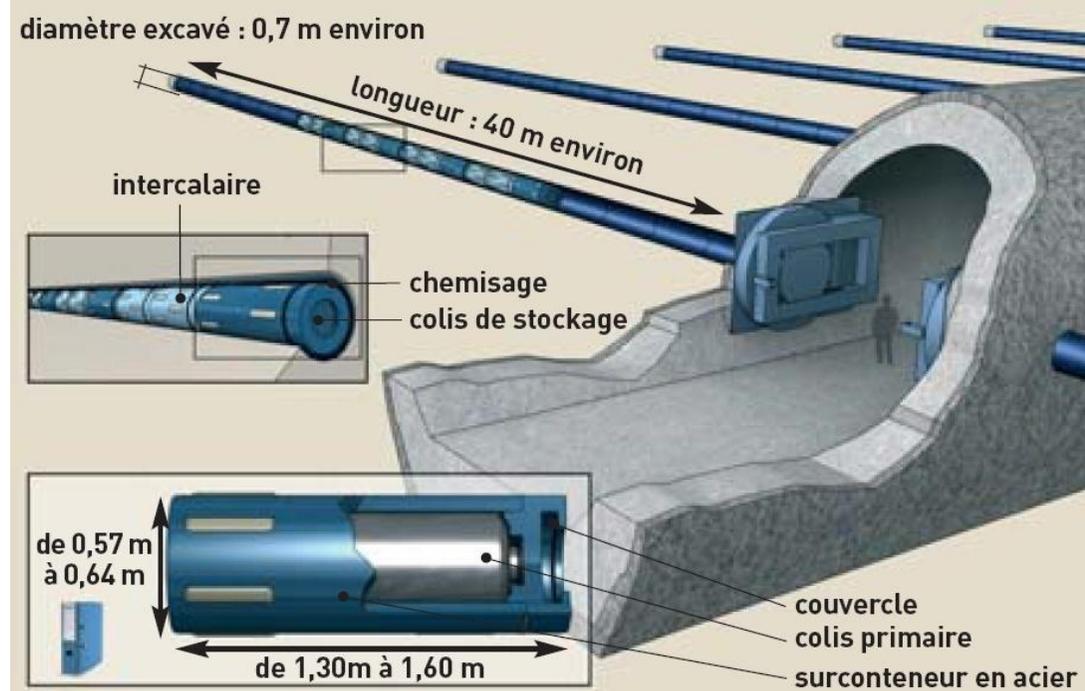


Laboratoire souterrain de Bure : architecture souterraine¹⁵¹





Concepts à l'étude

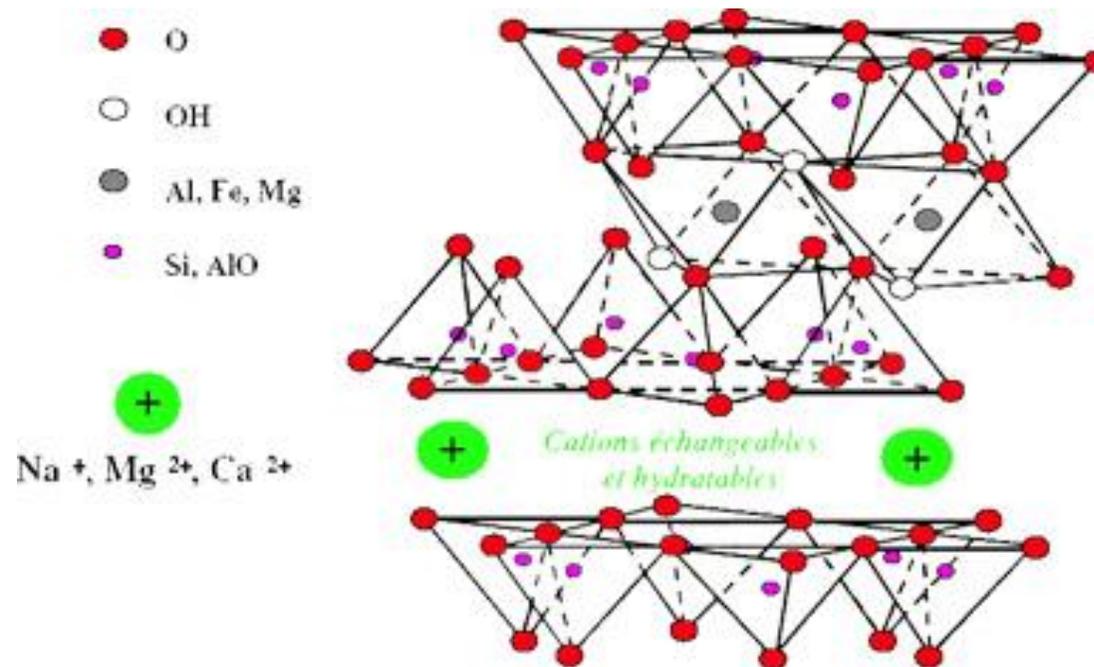


Structure des argiles (aluminosilicates)

Structure en feuillet

« Assemblage » de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres AlO_6

Certains Si^{4+} sont substitués par des cations Mg^{2+} ou Al^{3+}



Propriétés de rétention chimique des argiles (aluminosilicates)

Présence de défaut (lacune) : compensation de charge par des ions alcalins ou alc. terreux

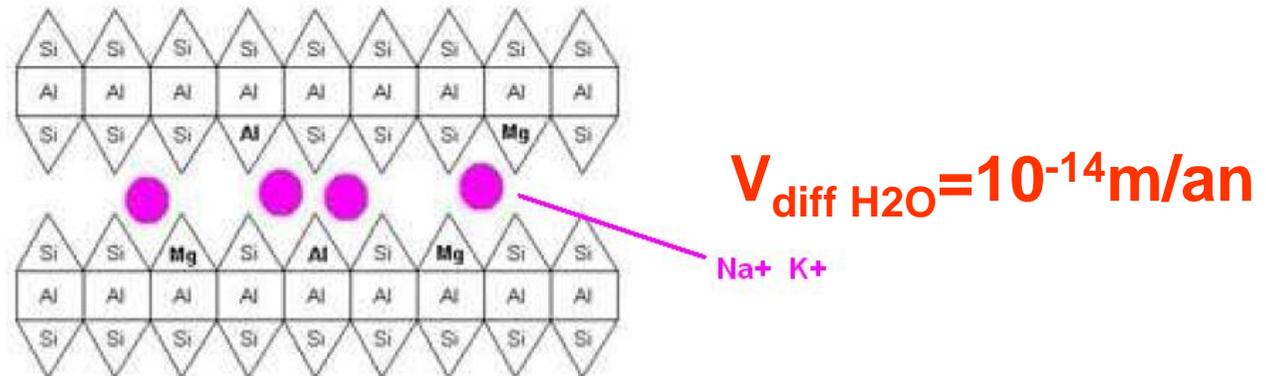
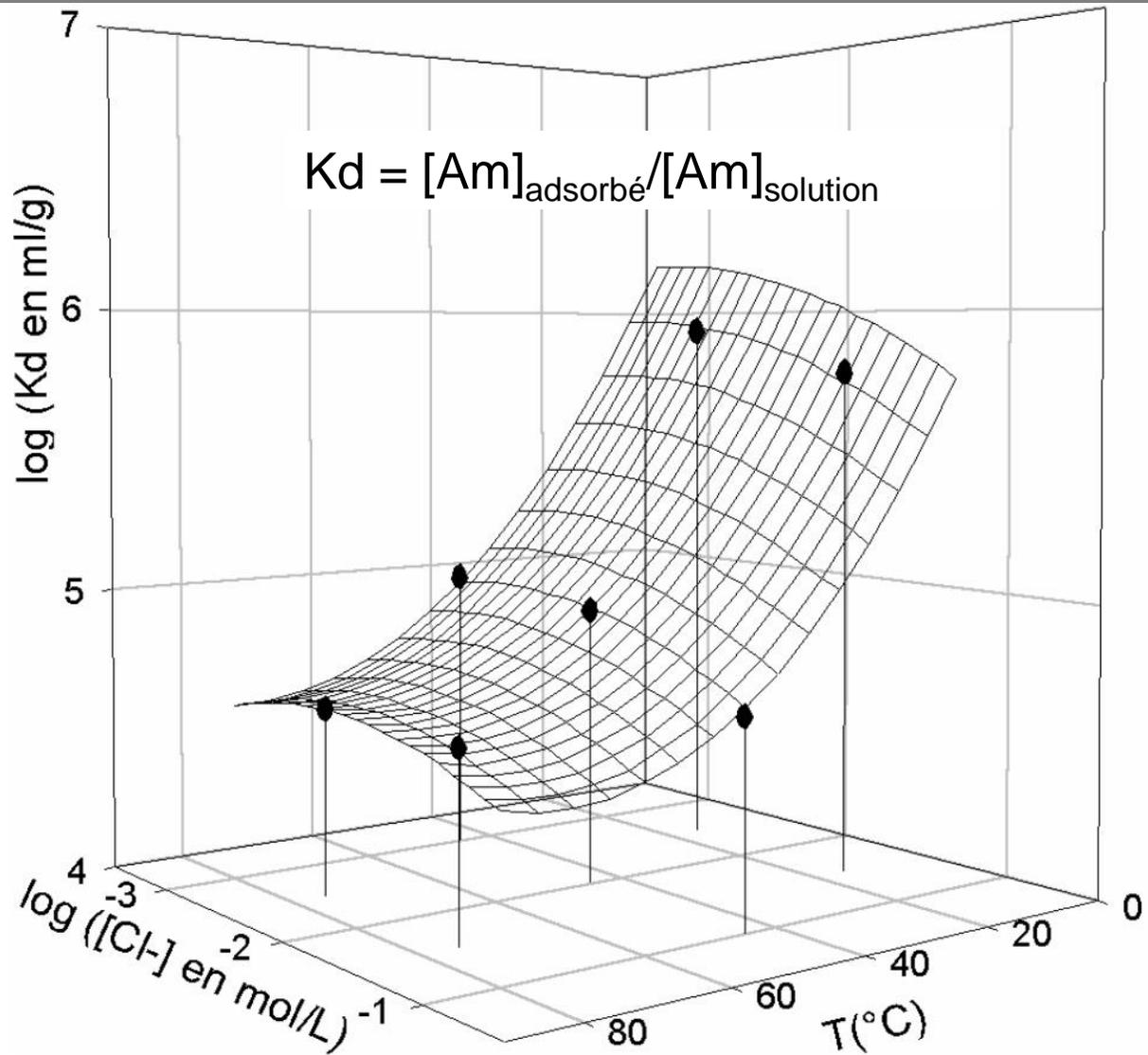


Figure 2.4 Schéma de la modification de la structure d'une argile.
Des ions Mg^{2+} et Al^{3+} viennent remplacer quelques ions Si^{4+} ,
créant ainsi un déficit de charges positives

Ions échangeables (ici K^+) :

- $\{\text{X}^-, \text{K}^+\} + {}^{137}\text{Cs}^+ \Leftrightarrow \{\text{X}^-, {}^{137}\text{Cs}^+\} + \text{K}^+$
- $3 \{\text{X}^-, \text{K}^+\} + {}^{241}\text{Am}^{3+} \Leftrightarrow \{3\text{X}^-, {}^{241}\text{Am}^{3+}\} + 3 \text{K}^+$

Très forte propriétés de rétention



L. Bion & J. Ly (Rapport annuel 1999 CEA/DCC)



Mécanismes complexes, précipitation très forte des hydroxydes tétravalents

ion aquo Pu^{4+}

complexe hydroxylé $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, **dès pH 1 !**

complexe hydroxylé polynucléaires $\text{Pu}_x\text{O}_y^{+4x-y}$

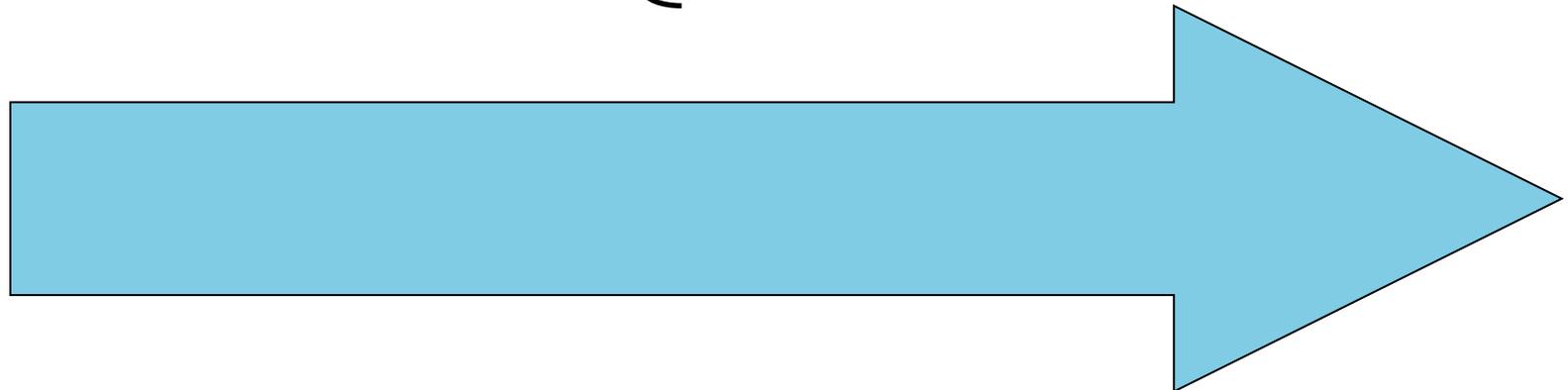
colloïdes

précipitation d'un « gel »

Dès pH 2 !

{ solide amorphe $\text{Pu}(\text{OH})_4$
solide $\text{PuO}_2(\text{cr})$

pH



Contexte politique, économique, scientifique



⇒ **3 axes concernés**

⇒ **Axe 2 majeur et incontournable pour tout scénario futur**