

# Les procédés pyrochimiques développés dans le nucléaire

*Jérôme LACQUEMENT*  
*DRCP/SCPS/LPP*

# Introduction

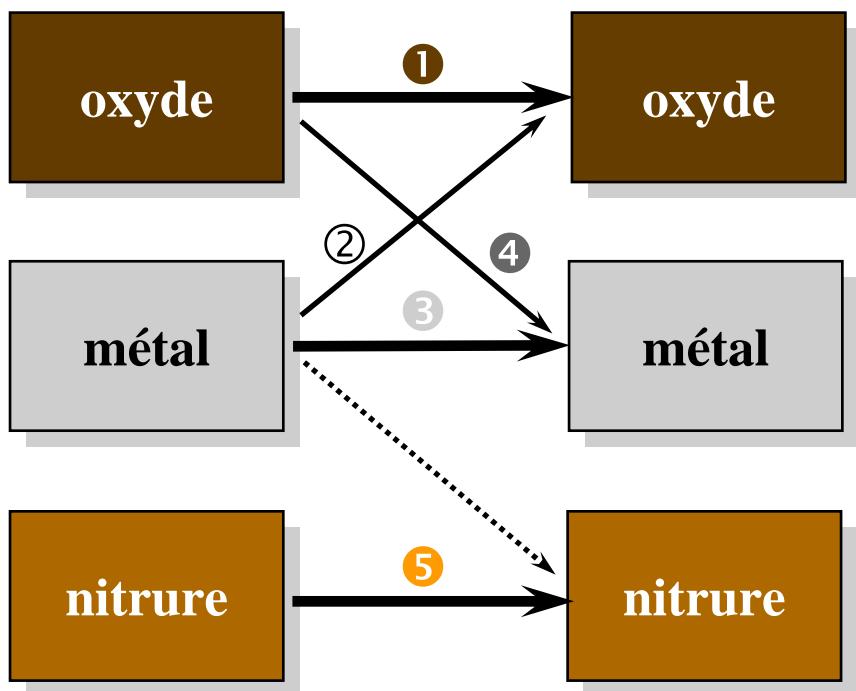
---

## Extraits du rapport OECD/NEA n°5427 (2004)

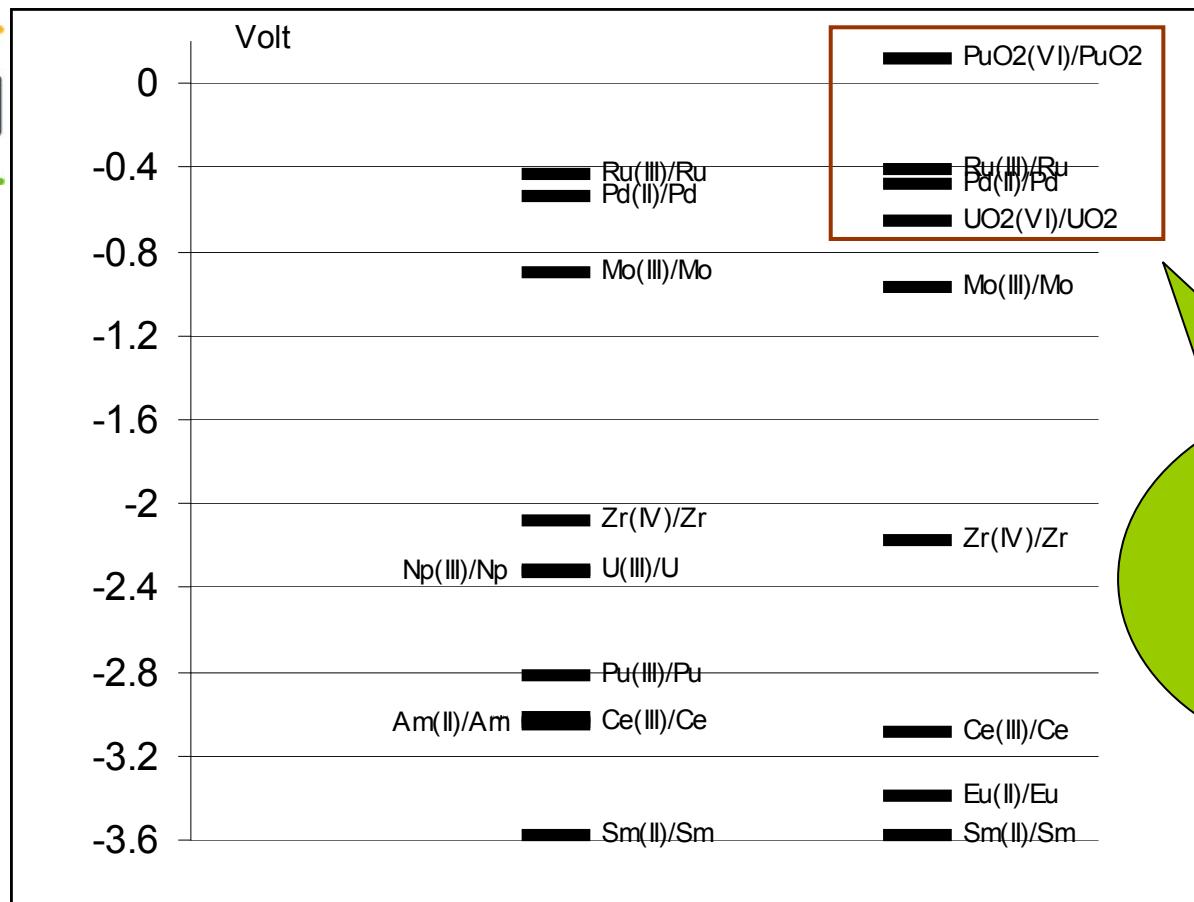
1. “Such processes have been studied in the past, but have generally been found wanting because they could not achieve the individual element separation or the level of product decontamination required.”
  
2. “In certain fuel cycle schemes presently under consideration, pyrochemical processes attract strong interest, as they offer the potential for more compact (and hence lower cost) facilities and the ability to operate with irradiated nuclear fuel cooled for shorter times.”

# Les domaines d'application

cea



- **RIAR (Dimitrovgrad, Russie)**
  - ➊ Fabrication et retraitement de combustibles UO<sub>2</sub>, MOX,
  - ➋ Purification du PuO<sub>2</sub>,
  - ➌ Conversion du Pu militaire en PuO<sub>2</sub>.
- **ANL, INL (Argonne, Idaho Falls, USA), KAERI (Corée du Sud)**
  - ➍ Retraitements du combustible U-Pu-Zr
  - ➎ Concept de cycle fermé pour la gestion des actinides (combinaison REP & RNR).
- **CRIEPI (Japon)**
  - ➏ Extraction des actinides mineurs des effluents haute activité (du type PUREX),
  - ➐ Concept de cycle fermé pour la gestion des actinides (combinaison REP & RNR).
- **JAEA (Japon)**
  - ➑ Cycle avec combustible nitrule.



Critère pour la séparation :  
 $\Delta E_{An/PF} > 200 \text{ mV}$

Voie  
oxyde/oxyde  
(RIAR)

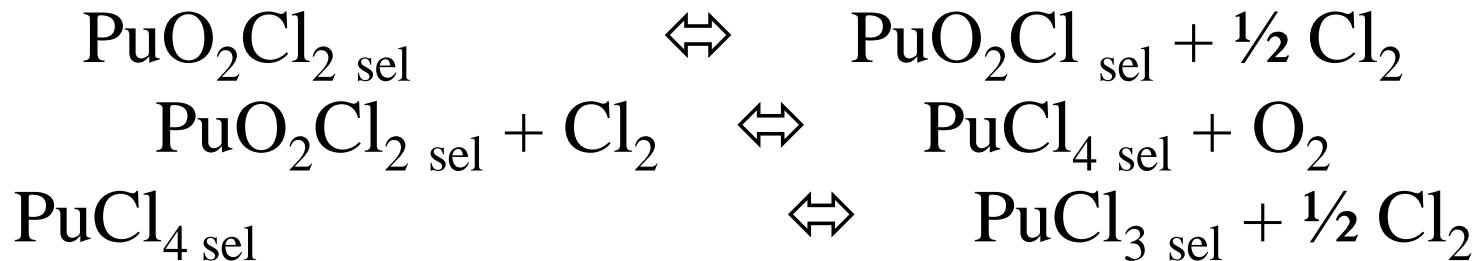
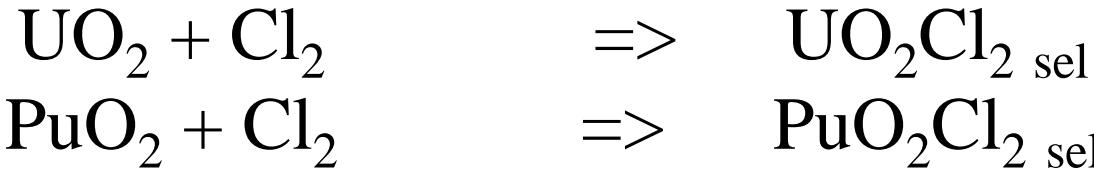
**LiCl-KCl (500°C)**  
*atmosphère inerte*

**NaCl-CsCl (600°C)**  
*atmosphère oxydante*

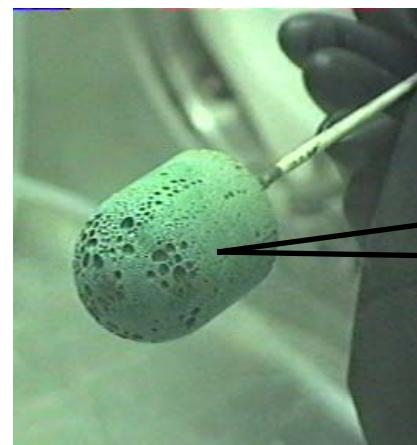
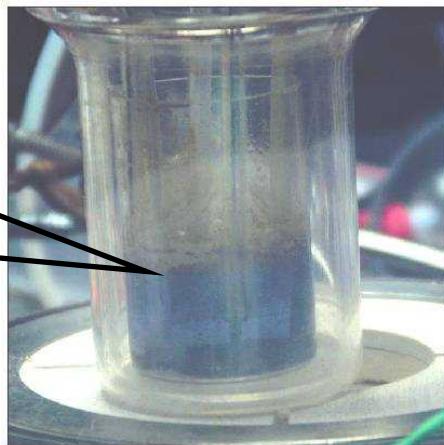
(Réf. Électrode au chlore)

# Voie oxyde/oxyde

cea



Solution saline fondu  
(LiCl-KCl)  
de Pu(III)



Solution saline solide  
(NaCl-KCl)  
de Pu(IV)

Paramètres : nature du sel, température, composition phase gazeuse  
(chlore et/ou oxygène)

# Les combustibles oxydes : UO<sub>2</sub>

---

cea

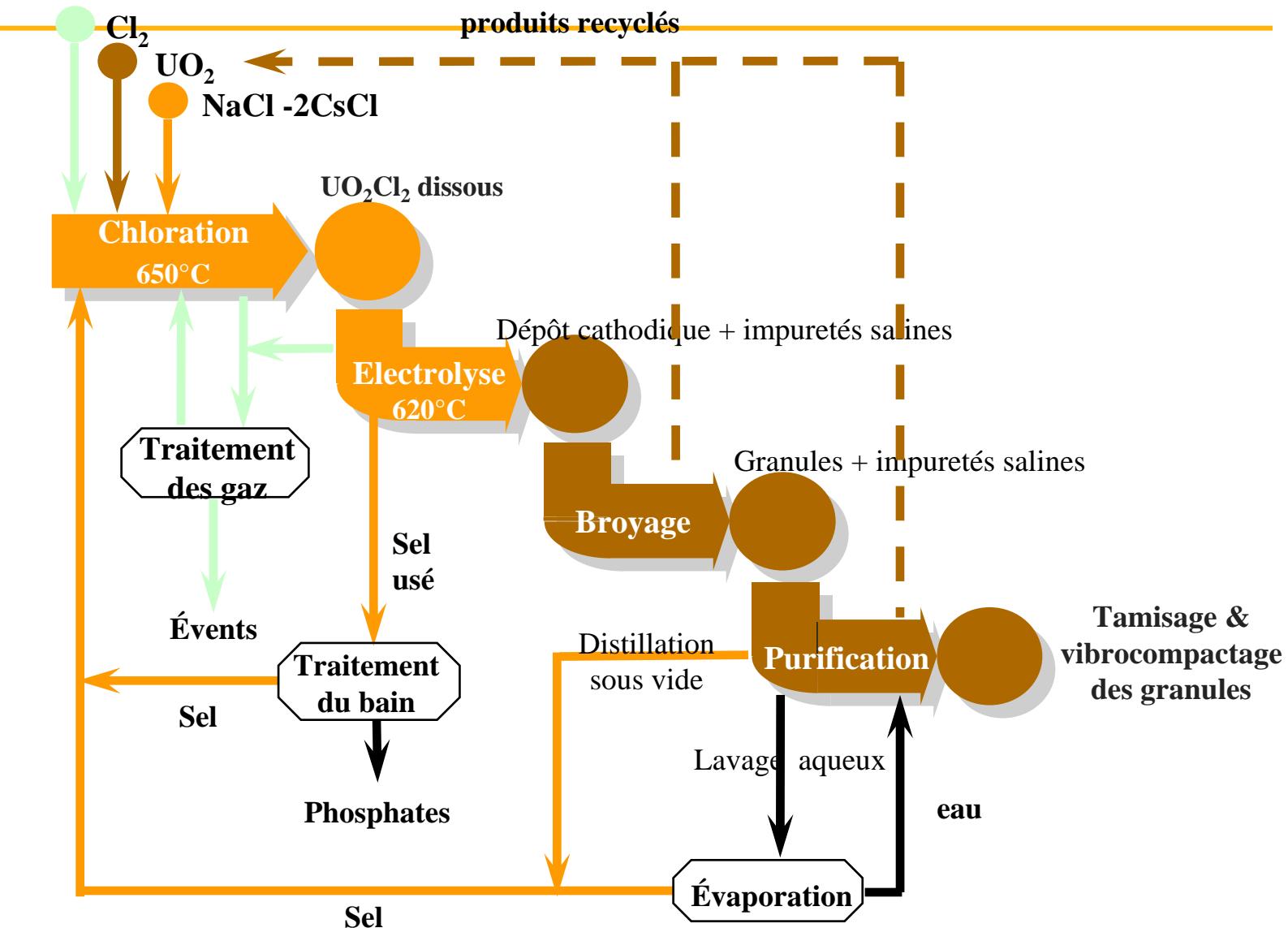
---

- **Fabrication de combustible UO<sub>2</sub>**

- Dissolution de UO<sub>2</sub> (poudre, pastille ou granule) par Cl<sub>2</sub> en milieu sels fondus,
- Electrodéposition de granules UO<sub>2</sub> sur une cathode en pyrographite,
- Broyage, lavage et tamisage,
- Fabrication d'aiguilles remplies d'UO<sub>2</sub> par vibrocompactage :
  - Plus de **3 t de combustible** pour BOR60, BN350 et BN600.

- **Retraitements d'UO<sub>2</sub> irradié**

- Après dégainage mécanique, même procédé que précédemment (procédé 1) :
  - Les TRU et TR restent dans le bain salin.
- Retraitements effectués à ce jour (**quelques kilogrammes**):
  - 3.3 kg d'UO<sub>2</sub> de burn-up de 1 % (VK50)
  - 2.5 kg d'UO<sub>2</sub> de burn-up de 7 % (BOR60)



## Procédé 1 : Fabrication et retraitement de combustible $\text{UO}_2$ au RIAR.

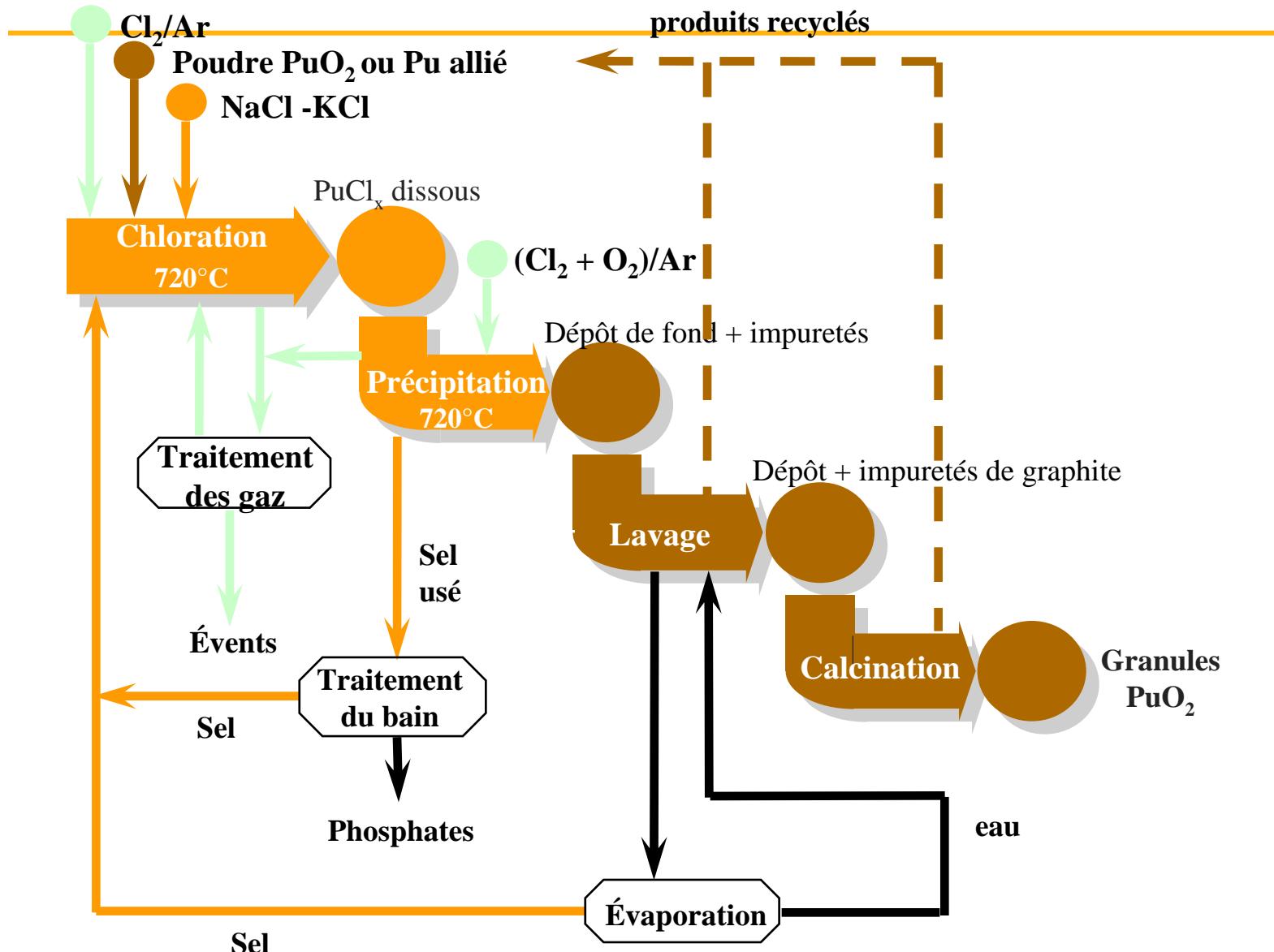
# Purification de PuO<sub>2</sub>

---

cea

---

- **Désamériciation de PuO<sub>2</sub>**
  - Dissolution de l'oxyde par Cl<sub>2</sub> en milieu sels fondus,
  - Précipitation du PuO<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> (procédé 2),
  - Filtration, lavage, calcination et tamisage,
  - Production à ce jour :
    - plus de 100 kg.
- **Conversion du plutonium militaire (Pu-Ga) en PuO<sub>2</sub>**
  - Même procédé que précédemment (procédé 2),
  - Production à ce jour : de l'ordre de 20 kg



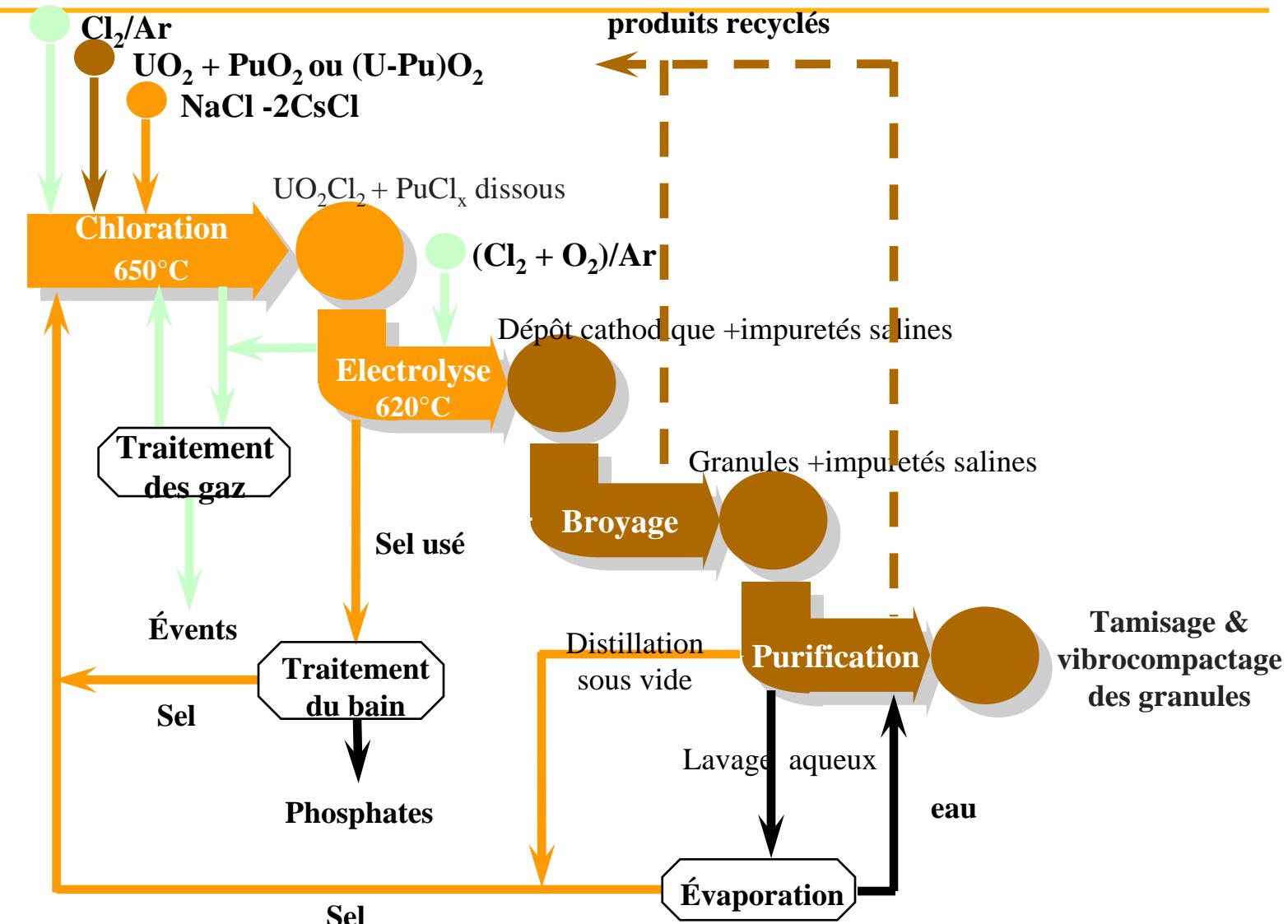
# Les combustible oxydes : (U-Pu)O<sub>2</sub>

---

cea

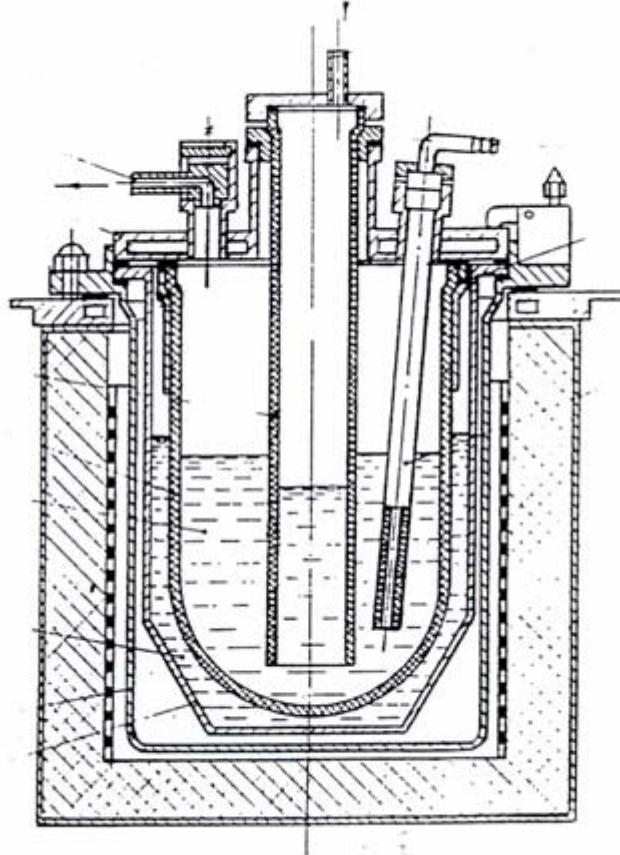
---

- **Fabrication de combustible (U-Pu)O<sub>2</sub>**
  - Dissolution de UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> par Cl<sub>2</sub> en milieu sels fondus,
  - Coélectrodéposition de granules (U-Pu)O<sub>2</sub> sous Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (procédé 3)
  - Broyage, lavage et tamisage,
  - Fabrication d'aiguilles remplies d'(U-Pu)O<sub>2</sub> par vibrocompactage :
    - Plus de **1.5 t de combustible** pour BOR60, BN350 et BN600.
- **Retraitements de (U-Pu)O<sub>2</sub> irradié**
  - Après dégainage mécanique, dissolution par le chlore
  - Deux variantes :
    - Flux U (procédé 1) + flux Pu (procédé 2) ,
    - Flux U-Pu (procédé 3)
  - Retraitements effectués à ce jour :
    - 4.1 kg de (U-Pu)O<sub>2</sub> de burn-up de 4.7 % (BN350)
    - 3.5 kg de (U-Pu)O<sub>2</sub> de burn-up de 21-24 % (BOR60)



### Procédé 3 : Fabrication et retraitement de combustible $(U-Pu)O_2$ au RIAR.

# Chlorateur - Électrolyseur



- Capacité : 5 kg par charge,
- 8 à 10 kg de sels par charge,
- Réacteur en acier (Cr-Ni-Al),
- Creuset en pyrographite :
  - diam. 250 mm, h :425 mm
- Cathode en pyrographite :
  - surface utile : 370-450 cm<sup>2</sup>
- Agitation pulsée (pression d'argon)
- Chauffage par effet joule

# Traitements des produits

- **Dépôt cathodique : (U ou U-Pu)O<sub>2</sub>**

- Broyage,
- Lavage aqueux,
- Recuit sous vide (distillation),
- Tamisage par fractions.

- **Dépôt de fond : PuO<sub>2</sub>**

- Filtration (à chaud ou à froid),
- Lavage aqueux,
- 1<sup>er</sup> tamisage (100 µm),
- Recuit sous vide (distillation),
- Oxydation (incinération du C),
- Tamisage par fractions.

- **Broyeurs**

- à mâchoires, charge : 10 kg/h
- à boules, charge : 10 kg/h

- **Laveurs**

- Lavage aqueux, charge : 8 kg
- Volume de solution : 2 l
- 5 à 10 cycles
- Teneur Cl résiduelle : 50 ppm

- **Distillateurs**

- 850-900°C, 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-2</sup> mm Hg,
- Charge : 16 kg,
- Volatilisation des chlorures,
- Décomposition des oxychlorures,
- Frittage des fines ?

# Traitemen~~t~~ du bain usé

cea

- **Méthode aux phosphates :**

- Ajout de phosphates alcalins,
- Précipitation des impuretés sous forme de phosphates doubles insolubles,
- Destruction de l'excès de phosphates alcalins dans le bain par chloruration,
- Récupération et vitrification du dépôt phosphaté.

**Facteurs de décontamination**

	U	Pu	Am	Fe	Cr	Ca	Pb
Précipitation "aux phosphates"	20	10	50	35	15	20	50

- **Vitrification :**

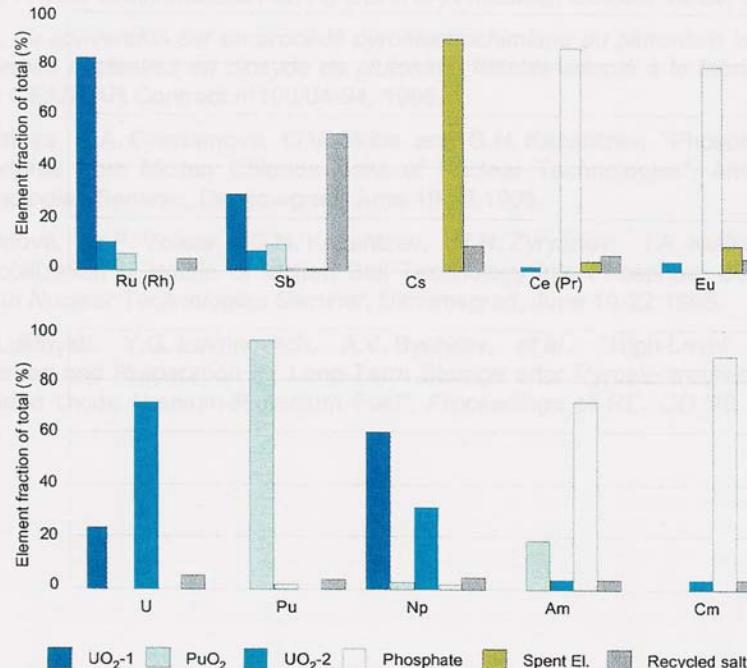
- Matrice : phosphates : 75 %, alumine : 10 %, NaF : 5 %, AlF<sub>3</sub> : 10 %.
- 3 verres radioactifs fabriqués à l'heure actuelle :
  - matrice : 85 %, dépôt phosphaté radioactif : 15 %,
  - tests de lixiviation : PF < 1.10<sup>-6</sup> g/cm<sup>2</sup>/jour

# Un exemple de retraitement

## Retraitement de MOX provenant de BOR60 (burn-up élevé : 21-24 %)



The reprocessing campaign produced the results summarized in **Figure A3-4** :



**Figure A3-4.** Distribution of actinides and fission products in products obtained by pyroelectrochemical reprocessing of BOR 60 fuel<sup>A3-7]</sup>

# Quelques enseignements

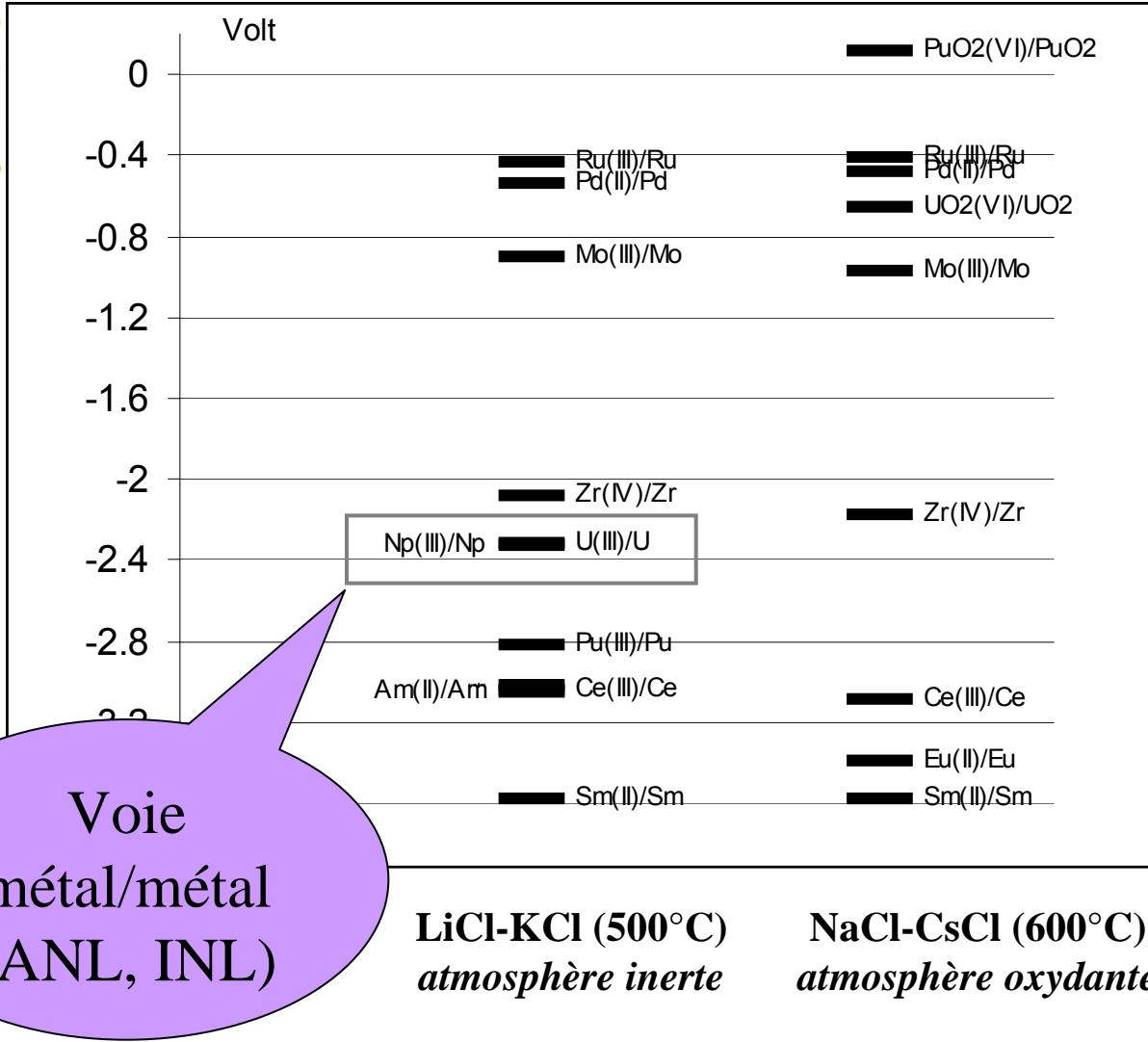
cea

- **Peu d'étapes,**
- **Simplicité de l'appareillage,**
- **Résistance des sels fondus aux radiations,**
- **Flexibilité du procédé :**
  - Flux  $\text{UO}_2$
  - Flux  $\text{PuO}_2$
  - Flux  $(\text{U-Pu})\text{O}_2$
  - Flux  $(\text{U-Np-Pu})\text{O}_2$

- **Production d'oxydes adaptée à la technique du vibrocompactage :**
  - faible surface spécifique ( $<1\text{m}^2/\text{g}$ ),
  - frittabilité?
- **Facteurs de séparation peu élevés,**
- **Milieu très corrosif**
  - mélange  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  à haute température
- **Gestion des transplutoniens**
  - flux  $(\text{Am-U})\text{O}_2$  (électrolyse?, précipitation aux carbonates)
  - Cm?

- **Historique**

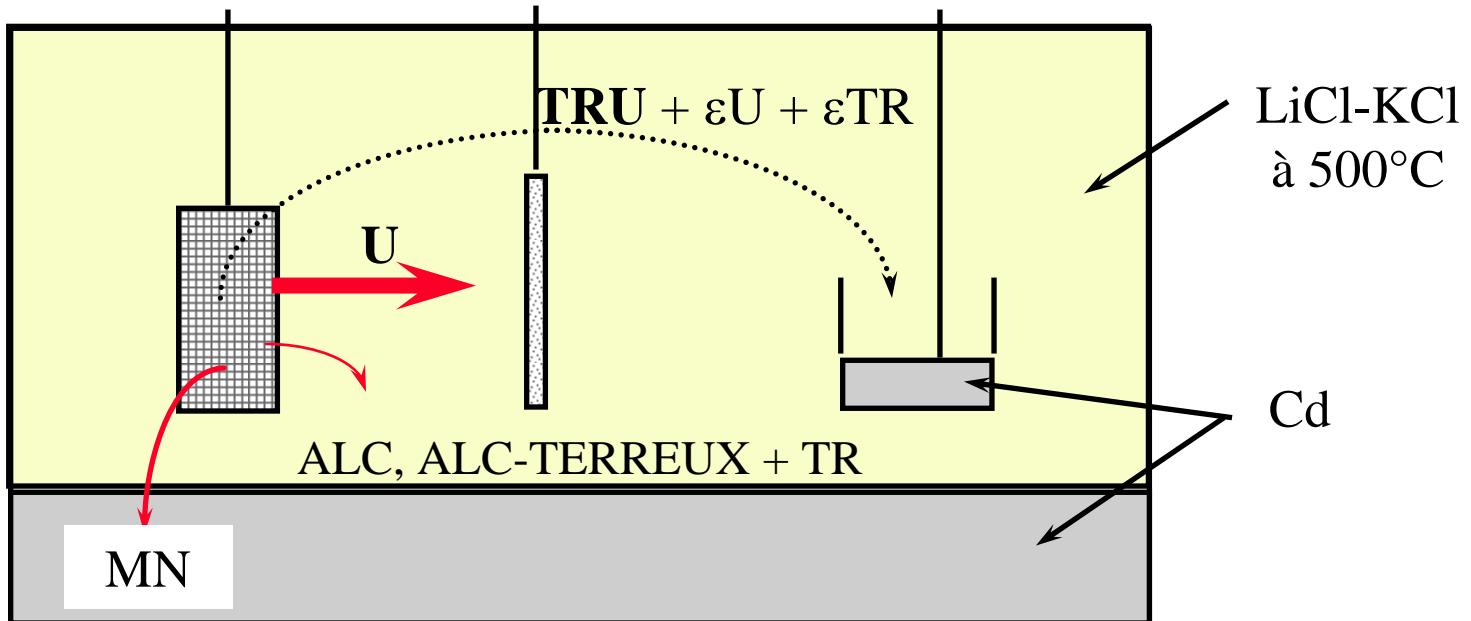
- Élaboration du concept «Integral Fast Reactor» développé à Argonne National Laboratory (fin des années 80)
  - réacteur rapide à combustible métallique ( cœur U-Pu-Zr et enveloppe U-Zr),
  - retraitement **sur place** par électroraffinage en milieu sels fondus :
    - flux uranium pour le cœur,
    - flux plutonium+uranium pour l'enveloppe.
- Développement d'un électroraffineur à l'échelle pilote et semi-industrielle,



Critère pour la séparation :  
 $\Delta E_{An/PF} > 200 \text{ mV}$

# Electroraffinage - Principe

cea



- récupération de l'uranium sur cathode solide (type acier)
- récupération des TRU (Np, Pu, Am et Cm) sur cathode de cadmium liquide (LCC)

# Les années 90

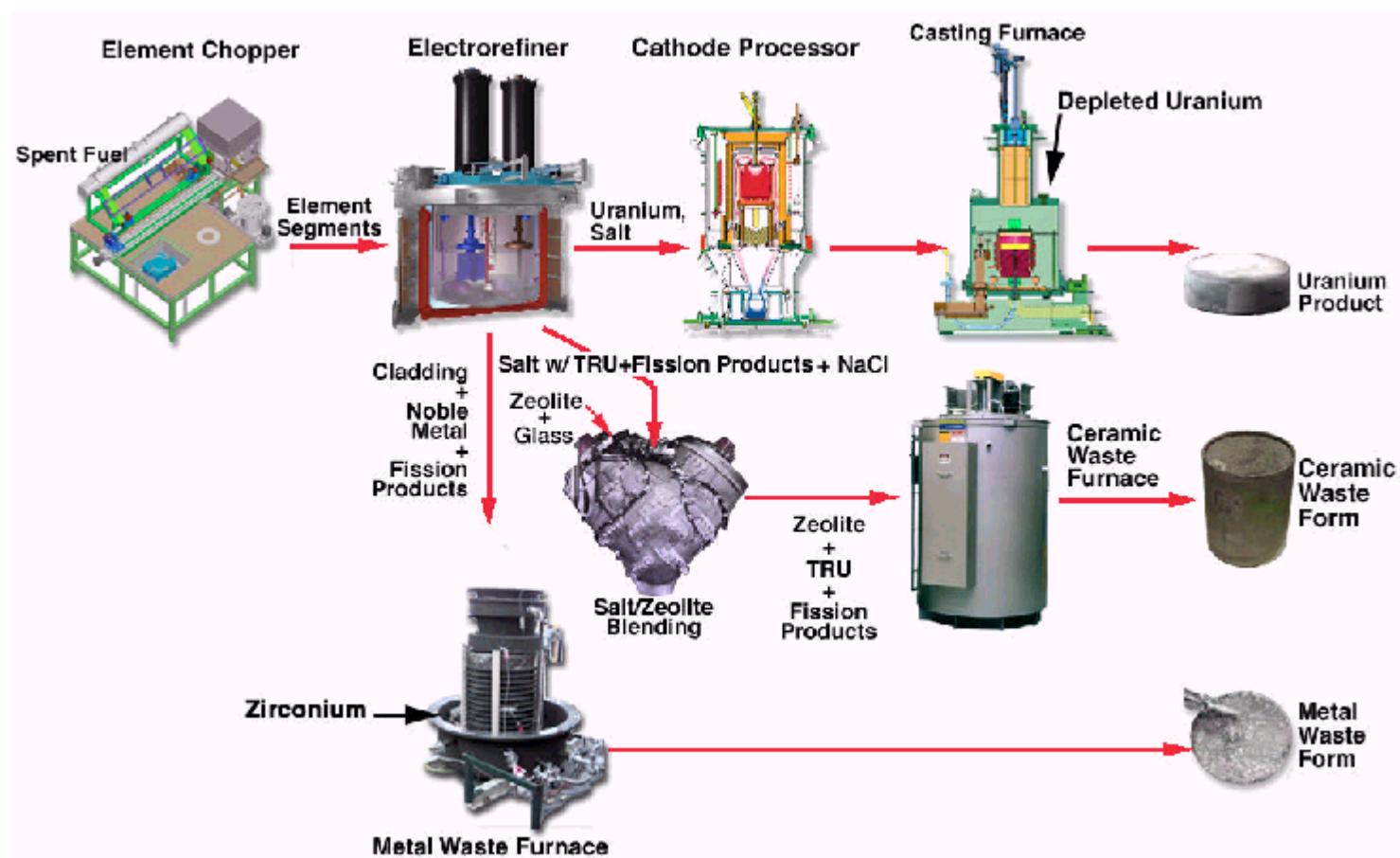
- **1994 : arrêt du projet IFR.**
- **Rapport de United States Environmental Protection Agency**
  - Combustible métallique EBR-II jugé dangereux (présence de sodium)
    - . cœur : uranium enrichi en 235, allié (Mo, Ru, Rh ...) et gainé d'inox,
    - . enveloppe : uranium naturel ou appauvri gainé d'inox.
  - Proposition d'ANL de retraiter le combustible EBR-II par électroraffinage,

## Démonstration EBR-II sur 3 ans (Idaho Falls, 1996-99)

- Retraitements du combustible pour éliminer le sodium :
  - 410 kg de cœur (100 assemblages),
  - 1200 kg d'enveloppe (25 assemblages).
- Electroraffinage en milieu sels fondus :
  - récupération de l'uranium sur cathode solide (1<sup>er</sup> objectif d'IFR),
- Produits :
  - uranium faiblement enrichi,
  - deux déchets (un céramique et un métallique).

# Procédé mis en œuvre à Idaho National Laboratory

cea



# Les différentes étapes

---

cea

- **Cisaillage**
  - Segments de 0,5 à 1 cm
- **Electroraffinage dans l'eutectique LiCl-KCl à 500°C**
  - Dissolution anodique des segments dans un panier percé,
  - Electrodéposition de l'uranium sur une cathode solide.
- **Traitements du dépôt cathodique**
  - Fusion sous vide pour éliminer les traces de sels et de cadmium,
  - Fusion de l'uranium enrichi avec de l'uranium appauvri pour obtenir un produit homogène faiblement enrichi «LEU» (< 25% en  $^{235}\text{U}$ ),
  - Stockage temporaire.

# Étape d'électroraffinage

---

cea

- **Conditions d'électrolyse**

- Combustible cisaillé placé dans un panier servant d'anode,
- Concentration en chlorure d'actinides dans le sel maintenue à 2% mol par ajout régulier de  $\text{CdCl}_2$  (oxydation chimique),
- Électrolyse sous 0,8-1,2 V.

- **Cathode solide en acier**

- Dépôt de dendrites d'uranium avec occlusions de sels,
- $\text{UCl}_3 + \text{Pu} \Rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{U}$ ,
- U pur même pour  $\text{PuCl}_3/\text{UCl}_3$  voisin de 10.

- **Bain de cadmium liquide au fond de l'électrolyseur**

- Collecte les dendrites d'uranium qui peuvent se détacher de la cathode,
- Solvant pour les MN provenant du panier de dissolution.

# Performances atteintes par INL à Idaho (Fuel Cycle Facility)

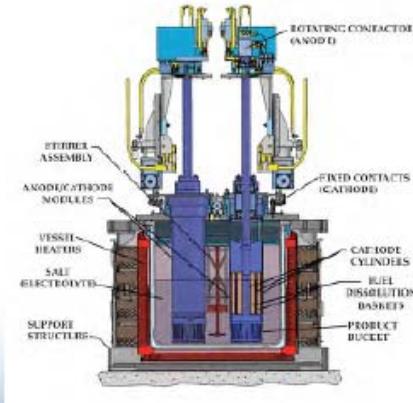
cea

## Bilan massique pour le traitement du combustible cœur EBR-II

	U	Pu	Np	Na	Ce	Cs	Ru	Sb	Tc
Résidus anodiques	2.5	11.6	8.6	8.0	10.5	7.85	100	100	99
Dépôt cathodique	92	0.3	2.2	0.03	0	0	0	0	0.3
Résidus de purification du dépôt cathodique	1.35	0	0	0	0	0	0	0	0
Bain salin	3.65	<b>87.8</b>	<b>88.6</b>	<b>88.4</b>	<b>89.5</b>	<b>91.5</b>	0	0	0
Autres (pertes ...)	0.5	0.3	0.6	3.57	0	0.65	0	0	0.7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Source : R.D Mariani and al. *Process Description for Driver Fuel treatment Operations*, ANL Technical Memorandum n°11,

- **Électrolyte: eutectique LiCl-KCl à 500°C,**
- 3 t HM de combustible métallique usé EBR-II traitées par électroraffinage (>1996), ~20 t HM à traiter, objectif à court terme: 5 t HM/an
- Flux U, pas de séparation TRU/PF,
- **Électrolyseurs: MarkIV (charge 400kg, 200A, ~24 kg d'U/mois), MarkV (charge 1400kg, 2400A, ~206 kg d'U/mois), Mark VI 10000A ?**
- **Opérations limitantes : opérations annexes de chargement, déchargement ...**



# Le traitement des déchets

---

cea

---

- **Traitement des insolubles (Gaine, MN, Ru, Nb, Tc ...)**

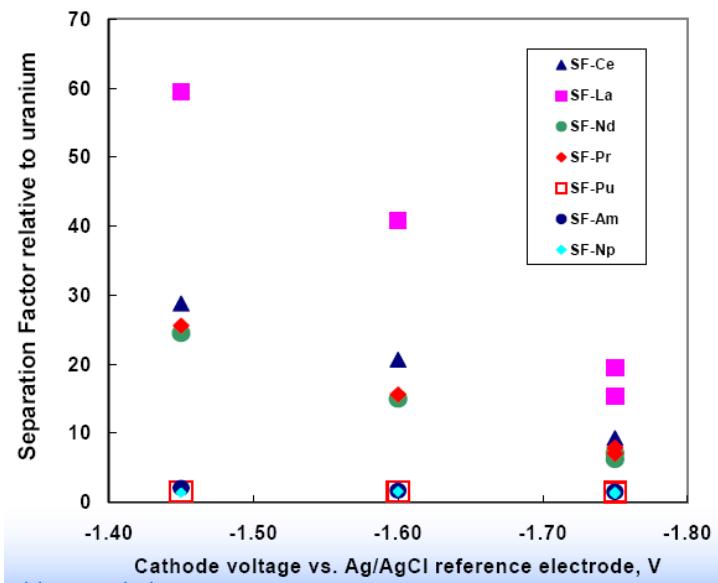
- Récupération par filtration,
- Fusion sous vide pour éliminer les traces de sels et de cadmium,
- Fusion avec du zirconium pour obtenir un déchet métallique stable ( $Zr \sim 85\%$ )

- **Traitement du bain salin (PF et TRU)**

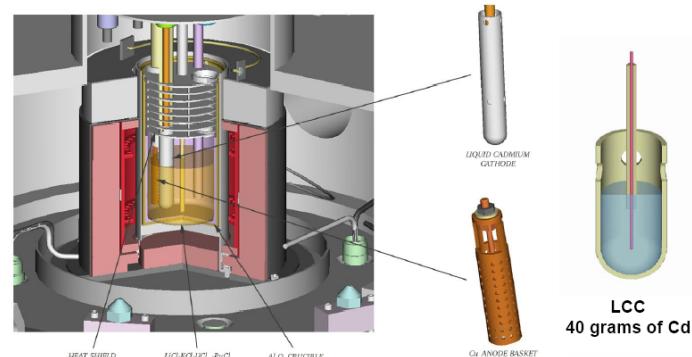
- Broyage du bloc salin solide (chlorures alcalins),
- Adsorption sur des zéolites après mélange et chauffage jusqu'à  $550^\circ\text{C}$ ,
- Mélange avec de la fritte de verre,
- Obtention d'un déchet céramique stable par chauffage sous pression :
  - Hot Isostatic Press (HIP) disponible dans la Hot Fuel Examination Facility.

# Récupération des TRU

Solvant métallique peu sélectif mais facilement séparable des actinides (distillation) : ex cadmium



**Lab-Scale TRU Recovery Test Equipment**  
(Liquid Cadmium Cathode Technoloav)



Tests à l'échelle labo, rdt Far.: ~90%, ~200mA/cm<sup>2</sup>, gestion groupée U-Pu-Np-Am, limites de solubilité U, Pu dans Cd dépassées (ex. [Pu]<sub>Cd</sub> > 9wt%)

Questions ouvertes: taux de récupération en actinides ? durée de vie d'un bain électrolyte ? décontamination en PF de l'électrolyte ?

# Quelques enseignements

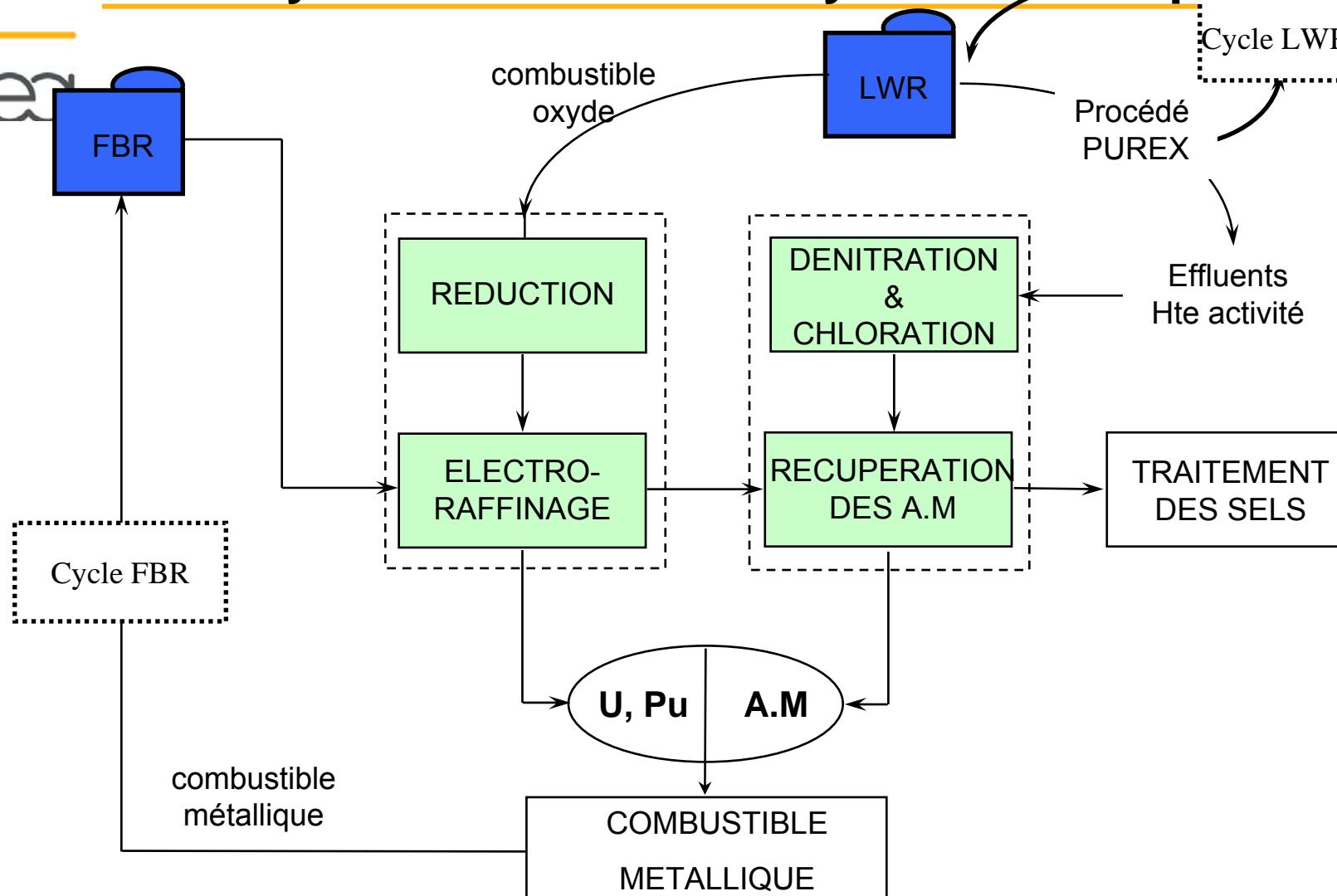
cea

- **3 étapes dans un appareil**
  - dissolution, purification & récupération
- **Adaptabilité du procédé**
  - cathodes solides : U (EBR-II)
  - cathodes LCC : TRU (IFR),
- **Pureté de l'uranium déposé**

- **Faible tonnage, opérations limitantes (chargement/déchargement)**
- **Taux de récupération (U) faible**
  - environ 92% en masse.
- **Opérations secondaires nécessaires**
  - élimination du sel résiduel, consolidation du dépôt
- **Efficacité de la récupération des TRU?**
- **Qualification des déchets céramiques?**

# Cycle combustibles oxyde & métallique

ceci



Concept évalué par Japon & US

# Les potentialités du cycle

---

cea

- **Combinaison combustibles oxyde et métallique, voire même nitrure**
- **Possibilité de hauts burn-up(s) , de faible temps de refroidissement**
- **Recyclage de l'ensemble des actinides (U, Np, Pu, Am & Cm)**
- **Compacité (de principe) des installations**

# Réduction des combustibles oxydes

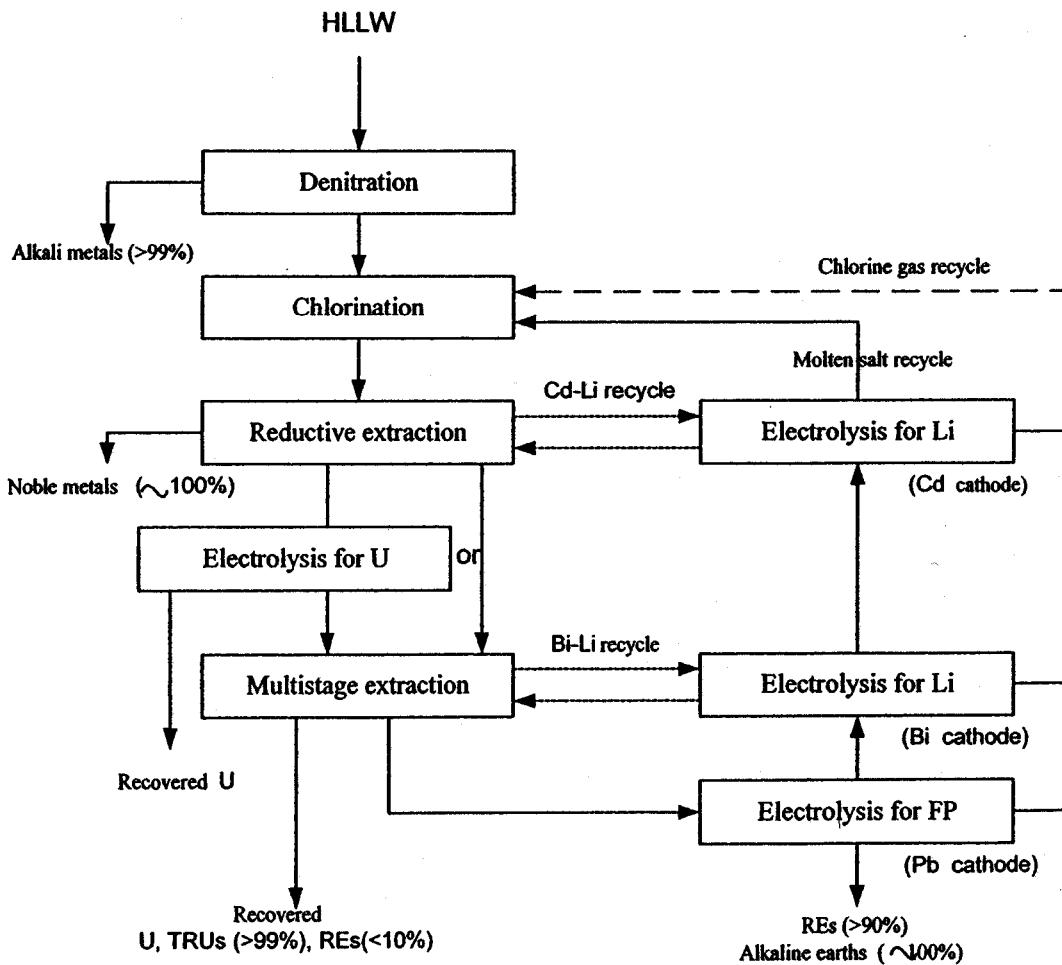
cea

- **Réduction chimique par le lithium dans LiCl fondu**
  - faisabilité démontrée sur les oxydes UO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> et AmO<sub>2</sub> pris séparément (échelle labo),
  - **Réaction limitée par la concentration en Li<sub>2</sub>O (produit lors de la réaction) dans LiCl: teneur maxi 3~% mass. d'où l'emploi de grandes quantités de bain LiCl,**
  - Les métaux nobles et de transition sont réduits en particules métalliques et accompagnent les actinides tandis qu'une grande partie de lanthanides restent solubilisés dans LiCl,
- **Réduction électrochimique dans un bain LiCl-1% mass. Li<sub>2</sub>O (ANL)**
  - Production *in situ* de Li par électrolyse à partir de Li<sub>2</sub>O et réduction chimique de AnO<sub>2</sub> par le Li électrogénéré,
  - Concentration en Li<sub>2</sub>O constante, ~1%, d'où pas de limitation de la réduction,
  - **Taux de conversion obtenus au labo : UO<sub>2</sub> (>99%), PuO<sub>2</sub> & AmO<sub>2</sub> ~98%.**

# Traitement d'un raffinat PUREX (Récupération des A.M)

cea

Va être testé par  
CRIEPI à ITU



# Récupération des A.M par extraction liquide/liquide

cea

- **Études menées dans 2 milieux**
  - LiCl-KCl/Bi et LiCl-KCl/Cd,
  - réducteur Li,
  - séparation A.M/TR meilleure avec Bi
- **Simulation après 3 étages d'extraction**
  - cas LiCl-KCl/Bi à contre-courant
  - récupération de U, Np, Pu > 99.98 %
  - récupération d'Am > 99,9 %
  - A.M/TR > 1

Element	LiCl-KCl/Bi at 773 K	LiCl-KCl/Cd at 723K			
U	1	-	1	1	1
Np	$1.1 \times 10^1$	-	2.2	2.1	2.9
Pu	$1.3 \times 10^1$ a	1.9	1.9	-	3.6
Am	-	2.9	3.1	-	1.1 b
Cm	-	-	3.5	-	-
Pr	$9.22 \times 10^2$	$4.3 \times 10^1$	-	-	-
Nd	$9.33 \times 10^2$	$4.4 \times 10^1$	$3.9 \times 10^1$	$4.9 \times 10^1$	$6.4 \times 10^1$
Ce	$8.34 \times 10^2$	$4.9 \times 10^1$	-	$5.2 \times 10^1$	-
La	$2.53 \times 10^3$	$1.3 \times 10^2$	-	$1.26 \times 10^2$	-

Kurata, M., Sakamura, Y., Hijikita, T. and Kinoshita, K. (1995) *J. Nucl. Mater.*, **227**, 110-21.

# La voie nitrure

- **Élaboration par JAEA (à l'époque JAERI) d'un nouveau concept**

- Utilisation de combustible à base de nitrures :
  - combustible plus dense (économie de neutrons),
  - miscibilité mutuelle entre les mononitrides d'actinides.
- Retraitemen pyrochimique :
  - compacité (de principe) des installations,
  - flexibilité du retraitement (applicable aux oxydes, aux métaux)
  - **simplification du recyclage de l'azote enrichi en  $^{15}\text{N}$ .**

- **Deux alternatives au pyro-retraitement**

- Electroraffinage en milieu chlorures fondus,
- Procédé LINEX.

# Procédé par électroaffinage

cea

- **Dissolution anodique des nitrures**

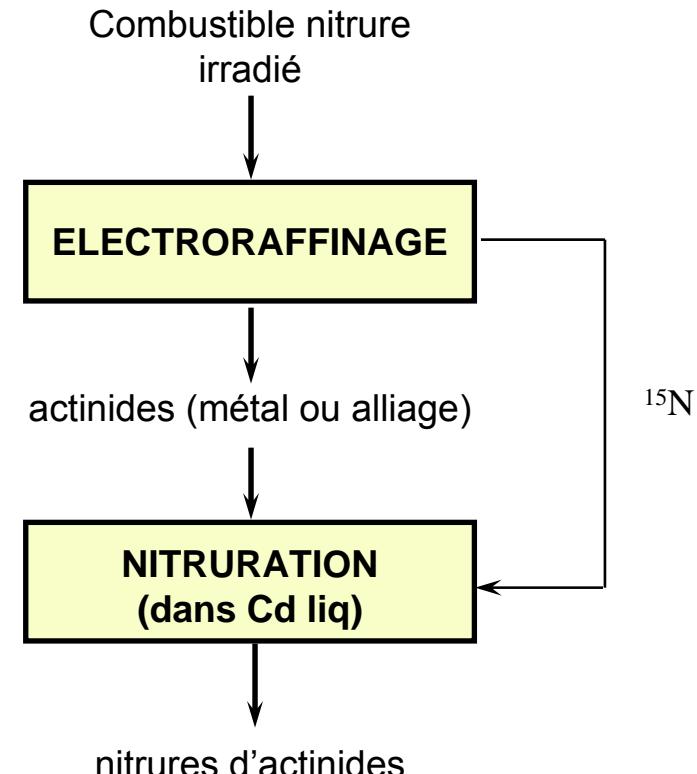
- Eutectique LiCl-KCl à 500°C

- **Electrodéposition des actinides**

- Sous forme métallique (métal ou alliage) sur une cathode solide,
  - 1<sup>ere</sup> séparation An/Ln.

- **Conversion Métal / Nitrure**

- Nitruration dans le cadmium liquide,
  - Agent chimique : N<sub>2</sub> ou Li<sub>3</sub>N
  - 2<sup>eme</sup> séparation An/Ln



# Procédé LINEX

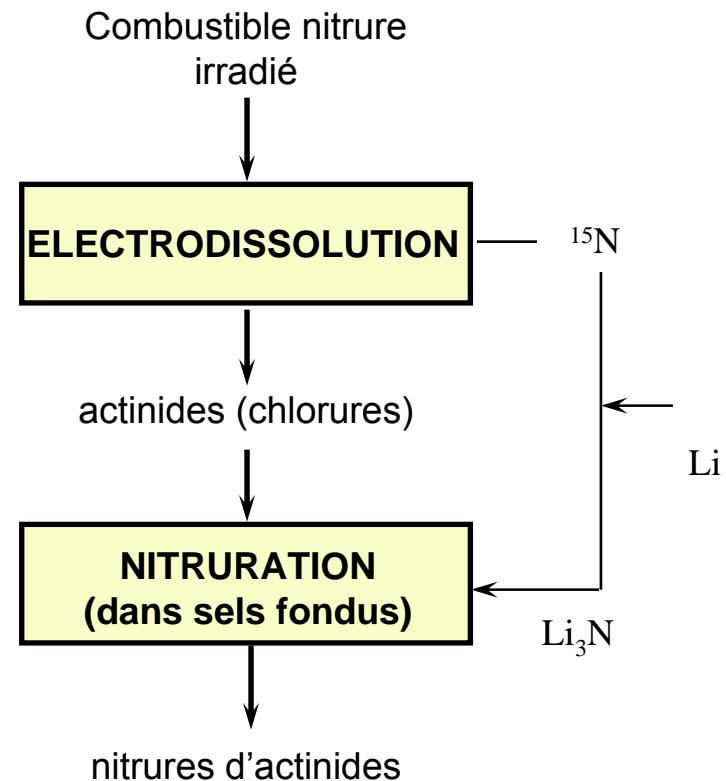
cea

- **Dissolution anodique des nitrures**

- Sel fondu LiCl,
- Obtention de chlorures d'An et de Ln.

- **Conversion Chlorure / Nitrure**

- Nitruration des chlorures d'actinides,
- Milieu LiCl fondu,
- Agent chimique :  $\text{Li}_3\text{N}$ ,
- Séparation An/Ln.



# Principaux résultats

---

cea

## ● Dissolution anodique des nitrures

- Tests uniquement sur UN :
  - formation d'un sous-produit UNCl (destruction en UN par chauffage ?)
  - obtention du diagramme de phases U-N-Cl en fonction  $p_{N_2}$ ,
  - diagrammes de phases Pu-N-Cl et Np-N-Cl en cours.

## ● Étape de nitruration dans les sels fondus

- Réaction de nitruration :
  - $AnCl_3 + Li_3N \Rightarrow AnN + 3LiCl$
- *A priori* séparation sélective An/Ln lors de la nitruration :
  - $\Delta G_f^\circ(AnN) \sim \Delta G_f^\circ(LnN)$ ,  $\Delta G_f^\circ(AnCl_3) > \Delta G_f^\circ(LnCl_3)$
- Tests sur LiCl-UCl<sub>3</sub>-LnCl<sub>3</sub> au laboratoire
  - Réaction fortement exothermique avec UCl<sub>3</sub>
  - Faisabilité de la séparation U - (Nd, Ce) démontrée

# Quelques éléments

cea

- Recyclage de  $^{15}\text{N}$
- Simplicité du procédé
- Adaptation facile
  - combustible oxyde,
  - combustible métallique,
  - déchets haute activité (après dénitration).

- Sélectivité de la séparation An/Ln par nitruration (LINEX)?
- Manque de données :
  - uniquement UN, CeN et NdN,
  - pas de  $K_D$ .
- Séparation  $^{15}\text{N}$  / Produits de fission volatils?
- Dissociation de AmN au dessus de  $1300^\circ\text{C}$