**Contribution aux exercices de prospective 2020-2030**

***Contribution to the 2020-2030 prospective reflection***

**Energie nucléaire et environnement**

*Nuclear energy and environment*

**1) Aperçu / *Overview***

Thème de recherche proposé :

*Research topic of the proposition:*

**Retraitement du combustible usé dans des sels fondus à basse et haute température**

Axe principal concerné (voir la liste des thèmes en fin de document) :

*Main research topic (see the list of research topics at the end of this document):*

Radiochimie des matières nucléaires

Contributeur(s) (et affiliations) de la proposition :

*Proposition’s author(s) and affiliations:*

M. Boltoeva, IPHC

C. Cannes, IPNO

S. Delpech, IPNO

C. Gaillard, IP2I

V. Zinovyeva, IPNO

Email du contact de la proposition :

*E-mail of the corresponding author:*

zinovyeva@ipno.in2p3.fr, c.gaillard@ipnl.in2p3.fr, maria.boltoeva@iphc.cnrs.fr

Résumé (500 caractères max., incluant les espaces) :

*Summary (500 characters maximum, including spaces):*

Notre projet porte sur le développement de méthodes innovantes pour le retraitement du combustible nucléaire dans des sels fondus à basse et haute température. Ces solvants ioniques possèdent des propriétés remarquables pour des applications en radiochimie. Notre objectif est donc d’étudier le comportement chimique des radionucléides dans ces milieux et de procéder à leur séparation sélective parextraction liquide-liquide, électrodépôt ou voie pyrochimique.

**2) Description de la question/problématique scientifique rattachée au thème (1 page) / *Description of the scientific issue connected to the topic (1 page)***

Merci d’indiquer le positionnement des objectifs dans l’état de l’art (échelle internationale), les liens avec des projets existants et/ou futurs, la pertinence du cadre académique dans la question abordée.

*Please include description of motivation against (international) state-of-the-art, as well as links to other projects (existing or foreseen), relevance of the academic frame for the issue suggested.*

La recherche de nouvelles technologies de retraitement du combustible usé visant à réduire le volume et la radiotoxicité des déchets est l’un des objectifs fixés par la loi sur la gestion des déchets radioactifs en juin 2006. L’importance de ces travaux a été récemment soulignée dans le rapport de l’Agence Internationale de l’Energie et de l’Agence pour l’Energie Nucléaire (IEA/NEA Nuclear Energy Technology Roadmap, édition 2015).

Depuis plusieurs décennies, le procédé PUREX est utilisé à l’échelle industrielle pour le retraitement du combustible usé. Il est basé sur l’extraction liquide-liquide sélective de l’uranium et du plutonium dans une phase organique composée du tributylphosphate à 30 % dans un diluant hydrocarbure. L’un des domaines de recherche pour les années à venir est l’amélioration de ce procédé afin de réduire l’utilisation de composés organiques volatils présentant de multiples risques pour la sécurité, d’effectuer le multirecyclage du combustible nucléaire et de mettre en œuvre le recyclage des actinides mineurs. Notre objectif sera donc d’**explorer de nouvelles voies de retraitement du combustible usé, en particulier pour la séparation sélective des métaux f dans des sels fondus.** Il convient de noter qu’avant de définir les procédés de retraitement efficaces, il sera essentiel d’étudier **la spéciation et les propriétés redox** des éléments *f* dans des sels fondus, ainsi que de comprendre les **mécanismes des processus chimiques et physicochimiques** mis en jeu au cours de la séparation.

Les sels fondus sont des solvants ioniques possédant de grandes stabilités thermique, chimique et radiolytique. Grâce à leur large domaine d’électroactivité, il devient possible de séparer les actinides et les lanthanides sous forme métallique dans ces milieux. On distingue les sels fondus à haute température et les sels fondus à basse température (liquides ioniques) dont le point de fusion est inférieur à 100 °C.

Les liquides ioniques à température ambiante (LIs) sont particulièrement intéressants pour développer de nouveaux procédés de séparation des ions métalliques par **extraction liquide-liquide**. Les propriétés physicochimiques des LIs sont ajustables par le choix du cation et de l’anion ce qui leur permet d’être utilisés comme solvant, molécule extractante ou additif pour augmenter les rendements d’extraction. La liste des éléments d’intérêt (lanthanides et actinides) sera complétée par les produits de fission pour lesquels le procédé hydrométallurgique PUREX n’offre aucune potentialité de récupération, par exemple, du césium. L’extraction du technétium, un élément qui limite les performances de l’extraction et de la séparation de l’uranium et du plutonium, peut également être étudiée. Par ailleurs, un axe de recherche prometteur sera d’utiliser les LIs comme électrolytes pour la séparation sélective des éléments *f* sous forme d’oxydes ou métallique par **électrodépôt**.

Une autre alternative aux procédés d’extraction hydrométallurgiques « classiques » est une **voie pyrochimique** qui consiste en la récupération de radionucléides dans des sels fondus à haute température par extraction réductrice ou électrolyse sur une nappe métallique liquide. Ces milieux présentent une très faible sensibilité à l'irradiation permettant de traiter les matières radioactives très concentrées et un bon pouvoir de solvatation des matériaux oxydes, carbures ou nitrures parfois difficiles à solubiliser par voie aqueuse. Les études de chimie séparative en milieux sels fondus requièrent l'obtention d'un grand nombre de résultats expérimentaux. Il faut comprendre les phénomènes d'un point de vue de la chimie mais également développer des technologies nouvelles, notamment pour tester les séparations entre un sel fondu et un métal liquide. D'autres technologies mériteraient d'être développées, telles que la distillation de sels, l'utilisation de charbon actif pour retirer les composés solides, la filtration. Ces technologies, qui sont usuelles en milieu aqueux, doivent être adaptées aux milieux sels fondus.

Collaborateurs (personnes ou organismes) identifiés ou potentiels (dans et hors IN2P3) :

*Identified of potential collaborators (people or organizations, in- and outside IN2P3):*

* Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI, UMR 5279), Grenoble
* Institut Lumière Matière (UMR 5306), Lyon
* Chimie de la matière complexe (UMR 7140), Strasbourg
* Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000), Université Paris‑Sud
* Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR 8182), Université Paris‑Sud
* Service de Physique de l'Etat Condensé (UMR 3680), IRAMIS, CEA-Saclay
* Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503), Toulouse
* ORANO, Pierrelatte
* LCR, Clermont-Ferrand
* CEA Marcoule
* Cyclotron Institute, Texas A&M University, États-Unis

Instruments/Outils impliqués :

*Facilities/tools involved :*

* Techniques spectroscopiques : UV-vis, IR, EXAFS, diffusion hyper Rayleigh, fluorescence, RMN, ICP-OES, etc.
* Techniques électrochimiques : voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, spectroscopie d’impédance électrochimique, électrolyse, etc.
* Simulations de dynamique moléculaire.
* Techniques de caractérisation de surface : MEB/EDX, DRX, XPS et AFM.

**3) Suggestion de projet(s) pouvant répondre à la question/problématique proposée (1 page max.) / *Suggestion of project(s) addressing the issue proposed (1 page max)***

*Indiquer si possible l’envergure qu’auraient ce ou ces projets (manpower, budget, durée).*

*Indicate if possible the scale of this(these) project(s) (manpower, budget, duration).*

Notre projet est consacré à la recherche de méthodes innovantes pour **la séparation sélective des radionucléides** dans des sels fondus à basse et haute température. Ce travail nécessite une compréhension de la réactivité chimique de ces éléments en milieu ionique. Pour cette raison, les études fondamentales sur **la spéciation des métaux d’intérêt dans le nucléaire** en fonction des conditions expérimentales (nature du milieu, présence de ligands, température, etc.) seront effectuées au sein de nos trois laboratoires par de nombreuses techniques spectroscopiques et électrochimiques. Dans le cadre de ce projet, plusieurs voies de séparation sélective de métaux seront explorées : extraction liquide-liquide, électrodépôt et voie pyrochimique.

1. **Séparation des métaux par extraction liquide-liquide.**

Au cours de prochaines années, notre objectif sera d’étudier la **séparation des métaux f avec BTP ligands** dans les liquides ioniques à température ambiante. La liste des éléments métalliques d’intérêt va être élargie avec les produits de fission (césium, technétium).

Notre projet vise à comprendre au niveau microscopique comment la nature et la structure des interfaces évoluent lors du transfert de l'ion de l'eau vers la phase liquide ionique, et de préciser les mécanismes sous-jacents. A cette fin, nous proposons une nouvelle méthodologie qui combine des études de spectroscopie optique non-linéaire, d'extraction et de tension de surface, et des simulations de dynamique moléculaire. Le contenu précis des phases en équilibre sera analysé par spectroscopies (EXAFS, diffusion Hyper-Rayleigh, fluorescence, RMN, UV-vis), par analyse chimique, et par simulations. Ce travail fondamental est conduit dans le cadre du projet ANR PROfILE démarré en 2018 pour 48 mois.

1. **Séparation des métaux par électrodépôt.**

Nos travaux seront principalement consacrés à l’étude de la **séparation sélective d’uranium et des actinides mineurs** en milieu liquide ionique à température ambiante. Dans ce but, nous explorons les propriétés redox de l'uranium(IV, VI) et des lanthanides(III) (comme analogues chimiques des actinides(III)) sur divers matériaux d’électrodes inertes et déterminerons les conditions d’électrodépôt sélectif de ces éléments. Les dépôts obtenus seront ensuite caractérisés par différentes techniques d'analyse de surface permettant de contrôler leur homogénéité, leur adhésion et leur composition chimique.

1. **Séparation des métaux en sels fondus haute température.**

On se propose dans ce projet d'étudier l'extraction réductrice de Th, U et Zr dans des sels fondus en utilisant une nappe de Bi-Li. Cette étude permettra de déterminer les efficacités d'extraction pour chacun de ces éléments en fonction du rapport de volume sel/métal et de la quantité de Li introduite dans le bismuth liquide. Enfin, on déterminera les teneurs maximales d'éléments que l'on peut introduire dans le sel fondu avant de voir la formation de phases inter-métalliques rédhibitoires pour leur extraction. L'étude portera sur **l'extraction réductrice** "classique" qui est le bilan d'une réaction chimique, sur le développement de **l'extraction électroréductrice** qui est réalisée par un transfert électronique et sur **la** **comparaison des deux procédés**.

**La durée du projet** est de 3 ans renouvelables.

**Budget prévisionnel :** 28 k€ / an (liquides ioniques : 18 k€ pour l’IP2I, l’IPHC et l’IPNO ; sels fondus haute température : 10 k€ pour l'IPNO).

**Personnel permanent impliqué dans le projet :** M. Boltoeva (CR), C. Cannes (CR), S. Delpech (CR), C. Gaillard (CR), D. Rodrigues (IR), V. Zinovyeva (MCF).

\*

**Merci de renvoyer ce document à** [**prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr**](mailto:prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr) **avant le   
1er Novembre 2019**

***Please send this document to*** [***prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr***](mailto:prosp2020-GT11-copil-l@in2p3.fr) ***before   
November 1rst, 2019***

**Liste des thèmes**

* Physique des réacteurs : modélisation et expérimentation, neutronique, thermohydraulique, couplage multi-physique, acquisition de données de base (sections efficaces, évaluation des données nucléaires, données de thermohydraulique), physique de la sous-criticité, études de scénarios, ouverture interdisciplinaire : approche technico-socio-économique (prix, coût, ressources, ...). Application aux réacteurs actuels et innovants, études de scénarios...
* Radiochimie des matières nucléaires : données de base (spéciation, interaction avec ligands), compréhension des processus de dissolution, de séparation, processus de diffusion, modélisation. Application au traitement des combustibles usés, processus de dissolution et d'extraction, conditionnement des radionucléides, diffusion des radionucléides dans un site de stockage (matériaux, barrière, argile)...
* Irradiation des matériaux nucléaires : compréhension des processus d'endommagement par les ions et neutrons, acquisition de données de base, modélisation. Application aux matériaux de structures et combustible, tenue des déchets nucléaires à l'irradiation, impact de l'irradiation dans les gisements...
* Radioactivité et environnement : acquisition de données de base (spéciation, ligands), modélisation, processus de transferts, mesures de très basses radioactivités. Application au comportement des radionucléides dans le biotope, microorganismes, exploration de procédés de remédiation.

***Research topics :***

* Reactor physics : modelling and experimentation, neutronics, thermohydraulics, multi-physics coupling, basic data acquisition (cross sections, evaluation of nuclear data, thermohydraulics data), subcriticality physics, scenario studies, interdisciplinary activities : technical-socio-economic approach (price, cost, resources, etc.). Application to current and innovative reactors, scenario studies....
* Radiochemistry of nuclear materials : basic data (speciation, interaction with ligands), understanding of dissolution, separation, diffusion processes, modelling. Application to the treatment of spent fuels, dissolution and extraction processes, conditioning of radionuclides, diffusion of radionuclides in a storage site (materials, barrier, clay)...
* Irradiation of nuclear materials : understanding of ion and neutron damage processes, basic data acquisition, modelling. Application to structural and fuel materials, resistance of nuclear waste to irradiation, impact of irradiation in deposits...
* Radioactivity and environment : acquisition of basic data (speciation, ligands), modelling, transfer processes, measurements of very low radioactivity. Application to the behaviour of radionuclides in the biotope, microorganisms, exploration of remediation processes.