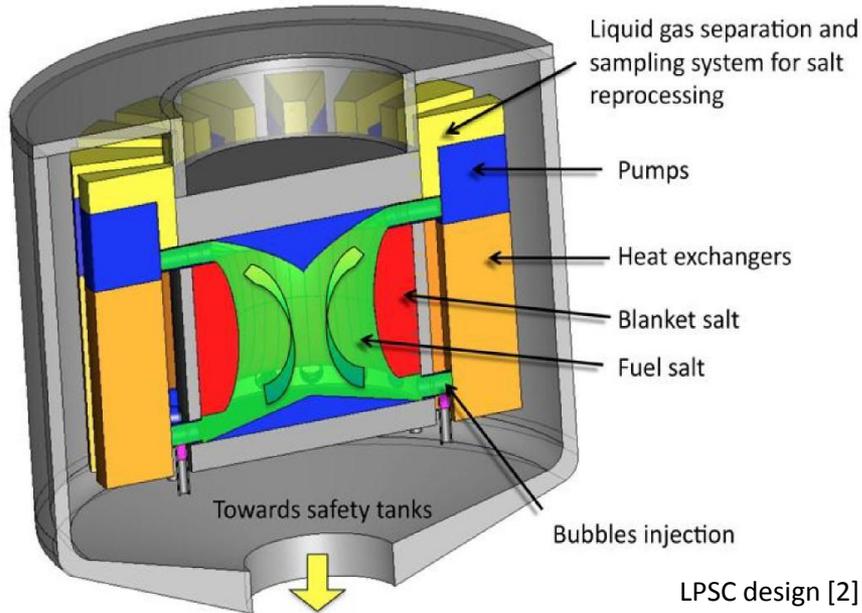


Chimie (et électrochimie) pour le réacteur à sels fondus

Sylvie Delpech, David Rodrigues

Concept de base Forum GEN IV en 2010

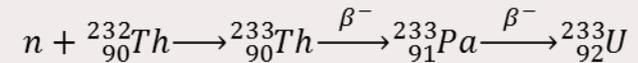


$\text{LiF-ThF}_4-(\text{UF}_4/\text{UF}_3)$ 77,5-18,5-4 mol%

Molten Salt Fast Reactor (MSFR) en 2006

❑ Combustible liquide

❑ Cycle $^{232}\text{Th} / ^{233}\text{U}$:



$t_{1/2} \text{Th} (233) = 22 \text{ Minutes}$

$t_{1/2} \text{Pa} (233) = 27 \text{ Days}$

❑ Spectre rapide: pas de modérateur graphite

❑ Température de fonctionnement: 650-750 °C

❑ Couverture fertile (LiF-ThF_4): production de noyaux fissiles

❑ Faible débit de traitement du combustible (40 litres par jour)

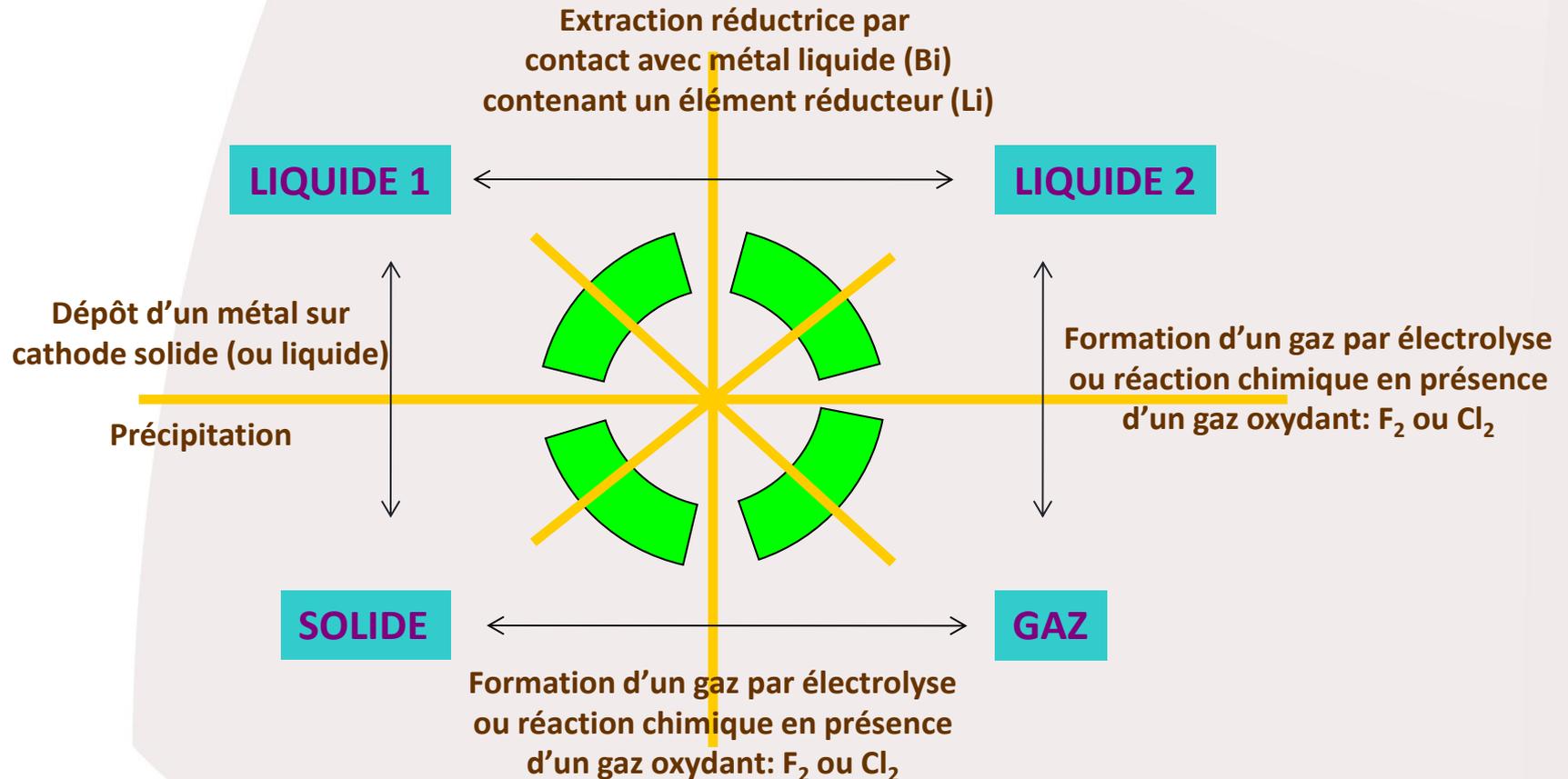
❑ Surgénérateur et brûleur d'actinides mineurs

❑ Ajustement en ligne des quantités de matières fertiles et fissiles et du potentiel redox

❑ Procédé de traitement intégré validé thermodynamiquement

La connaissance des propriétés chimiques et physiques des sels est nécessaire pour optimiser le fonctionnement du réacteur et l'unité de retraitement associée à ce concept

Traitement du combustible nucléaire: Méthodes de séparation en sels fondus

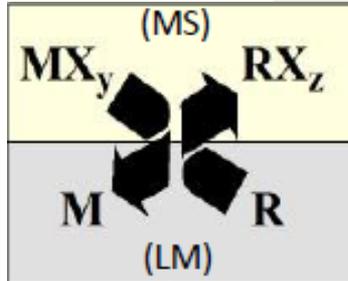


Procédés basés sur les propriétés redox et acido-basiques des éléments à séparer:

Pour évaluer l'efficacité et la sélectivité d'un procédé, il est indispensable de connaître le comportement des éléments en solution, en particulier les effets de solvatation et de complexation.

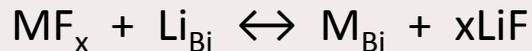
Détermination des coefficients d'activité

Pourquoi ?



Extraction réductrice:

Contact sel fluorure fondu/métal liquide Bi-Li



$$\lambda(\text{M/Li}) = \frac{z}{m} (E^\circ_{\text{Li}} - E^\circ_{\text{M}}) - \log \Gamma_{\text{M/Li}} + \log \frac{\gamma(\text{M})}{\gamma(\text{Li})^z} + z \log \frac{x(\text{LiF})}{x(\text{Li})} + \log \frac{n(\text{MS})}{n(\text{LM})}$$

$$\log \Gamma_{\text{M/Li}} = \log \frac{\gamma(\text{MF}_z)}{\gamma(\text{LiF})^z}$$

Coefficients d'activité en phase métallique

Coefficients d'activité en phase saline

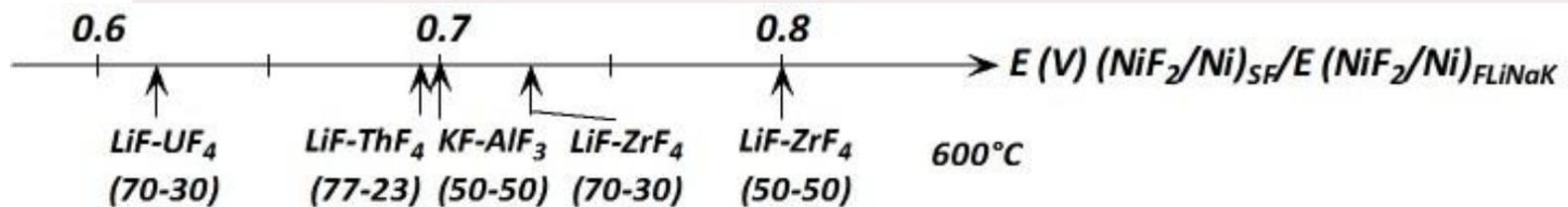
La connaissance des coefficients d'activité permet d'évaluer l'efficacité de l'extraction et la sélectivité du procédé.

Utilisation de l'électrochimie et de la potentiométrie par mesure de la différence entre potentiel thermodynamique et potentiel expérimental pour mesurer les coefficients d'activité.

Milieux chlorures: méthode directe car référence Cl_2/Cl^-

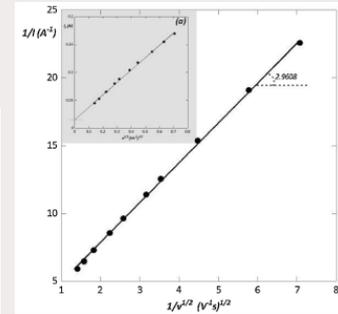
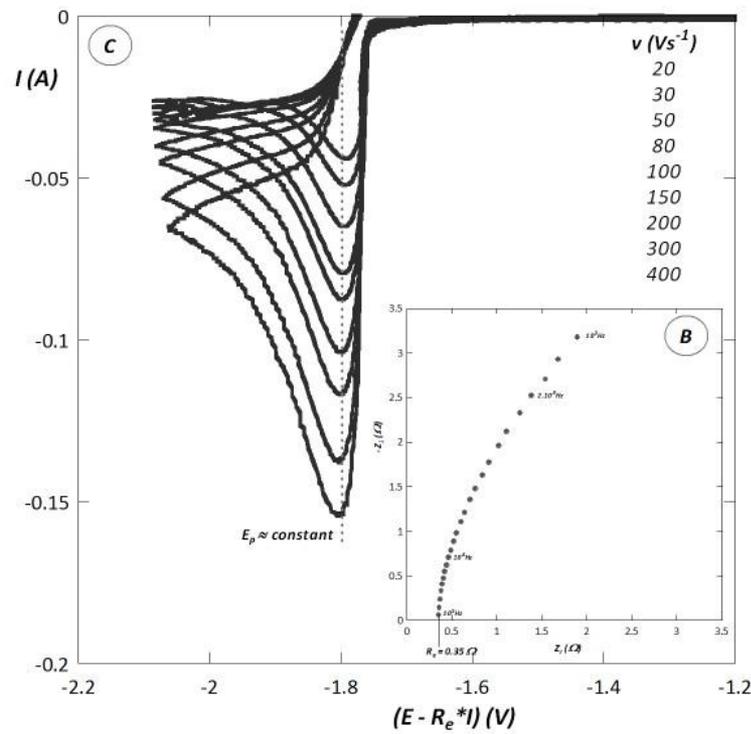
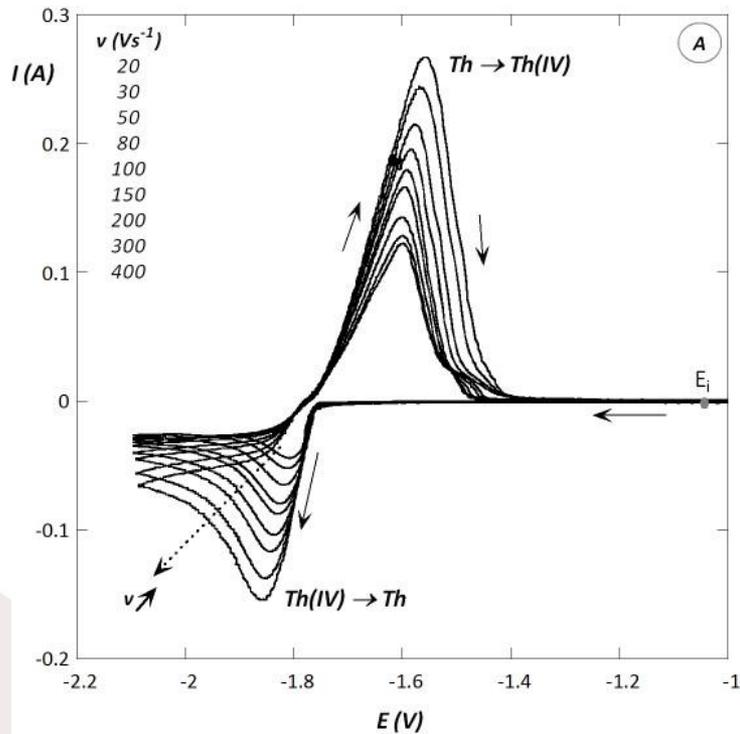
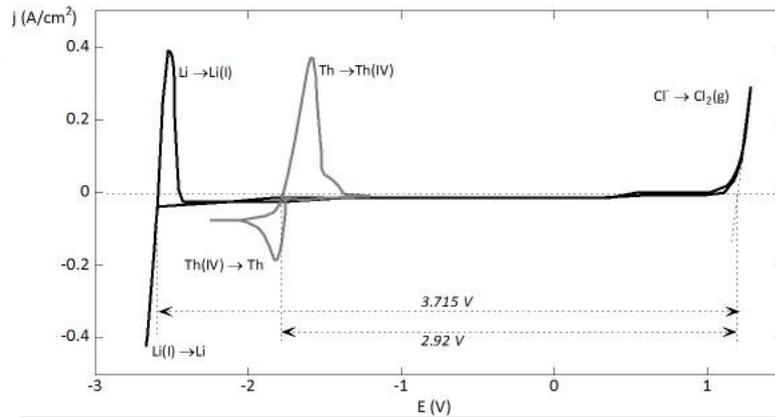
Milieux fluorures: méthode indirecte

Impact de la nature du solvant sur le potentiel redox apparent:



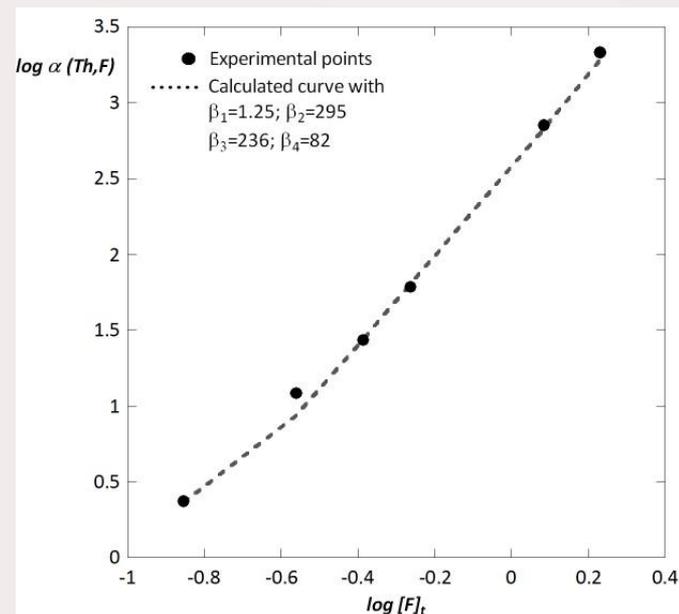
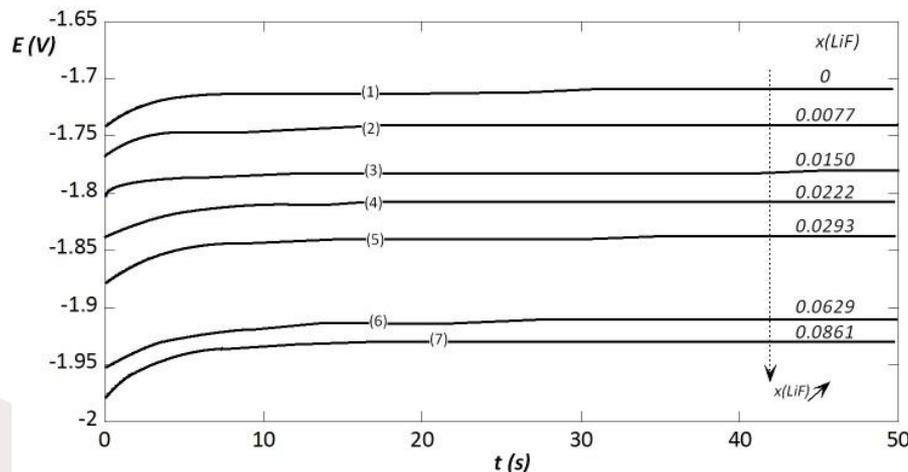
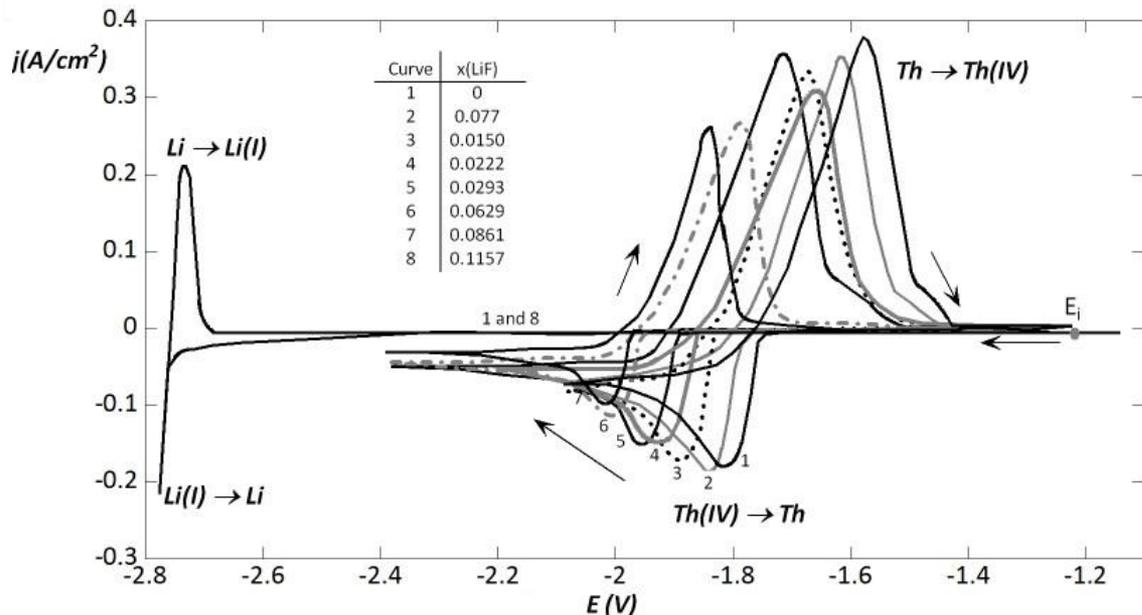
Notion de fluoroacidité

Complexation de Th(IV) par les fluorures en milieu LiCl-KCl à 500°C



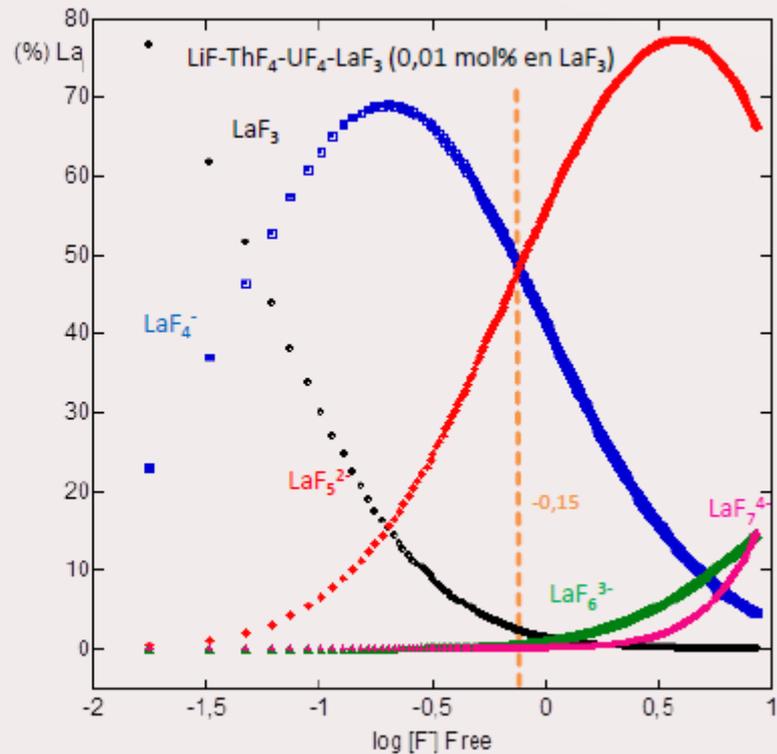
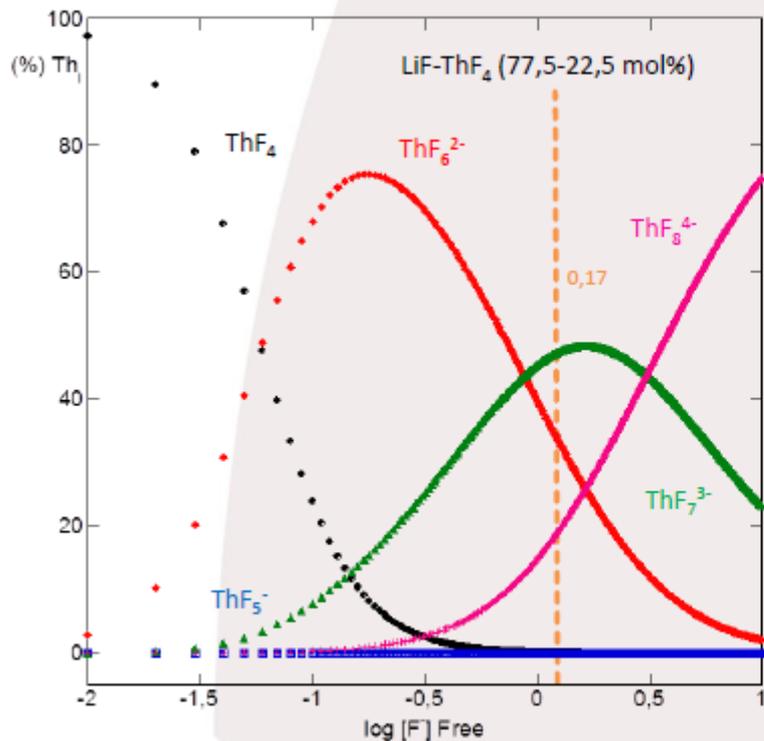
$D_{\text{Th(IV)}}$

Complexation de Th(IV) par les fluorures en milieu LiCl-KCl



$$\alpha_{Th,F} = 1 + \sum_{i=1}^i \beta_i * [F^-]_{free}^i$$

$$[F^-]_t = [F^-]_{free} + \frac{[Th(IV)]_t}{\alpha_{Th,F}} \sum_{i=1}^i i \beta_i [F^-]_{free}^i$$

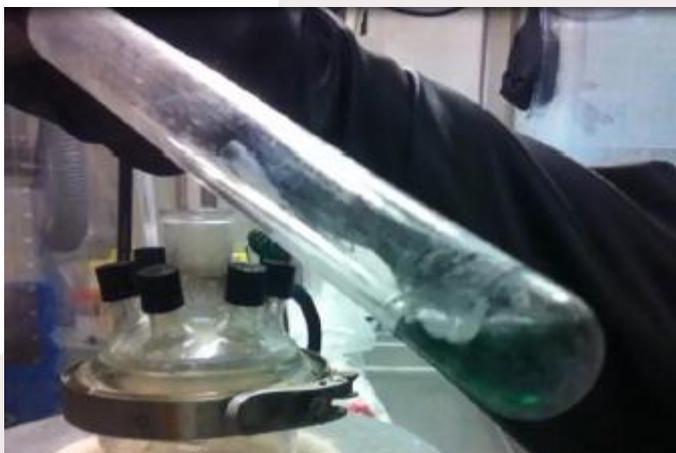
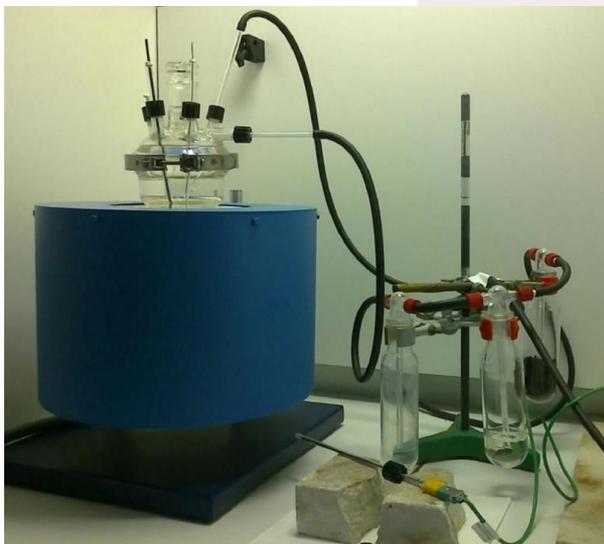


- Chaque solvant est unique et nécessite des études spécifiques. Le sel fondu du MSFR, LiF-ThF_4 n'a fait l'objet d'aucune étude en tant que solvant. L'électrochimie est utilisée pour étudier à la fois les propriétés caractéristiques des solvants mais aussi le comportement des solutés au sein du solvant.

Les solvants ont des propriétés physico-chimiques (notamment point de fusion, viscosité ou conductivité) qui ont un impact sur le comportement des solutés et qui modifient l'allure des courbes électrochimiques. Accès à des données qualitatives et quantitatives.

- Le travail dans des solvants sels fondus nécessite le développement de dispositifs expérimentaux dédiés (RMN haute température, électrochimie adaptée) et d'électrodes spécifiques (références, électrodes sélectives, électrodes pour métaux liquides).
- L'électrochimie permet de suivre *in-situ* l'évolution d'une interface, l'évolution de la composition d'un milieu, le potentiel redox.

Notion importante pour le suivi en ligne de procédés.



Combustible liquide (T=600°C):

— $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$ (77,5-21,5-1,0 mol%)

Sylvie DELPECH

Merci pour votre attention !