

# **Chimie (et électrochimie) pour le réacteur à sels fondus**

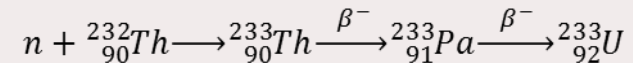
**Sylvie Delpech, David Rodrigues**

Concept de base Forum GEN IV en 2010

## 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

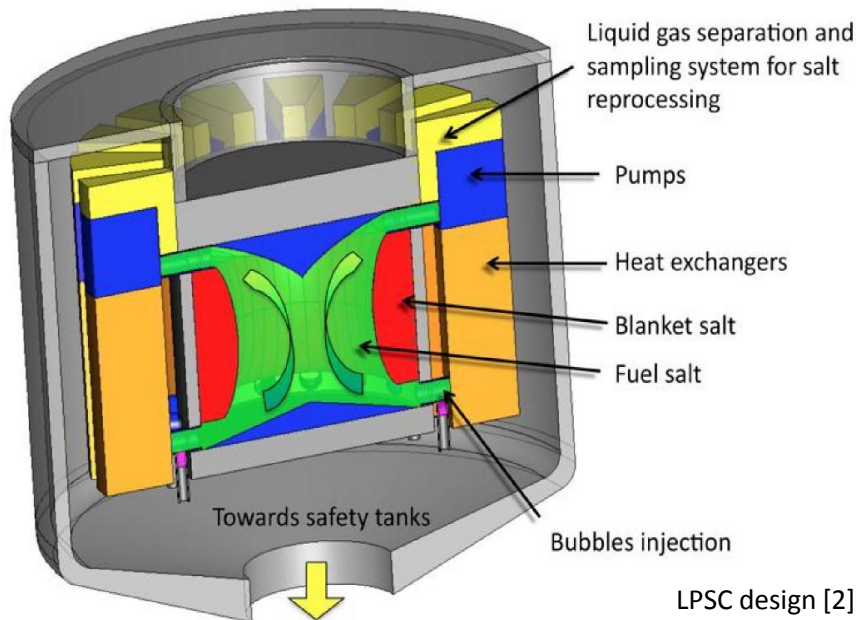
❑ Couverture fertile ( $\text{LiF-ThF}_4$ ): production de noyaux fissiles

❑ 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

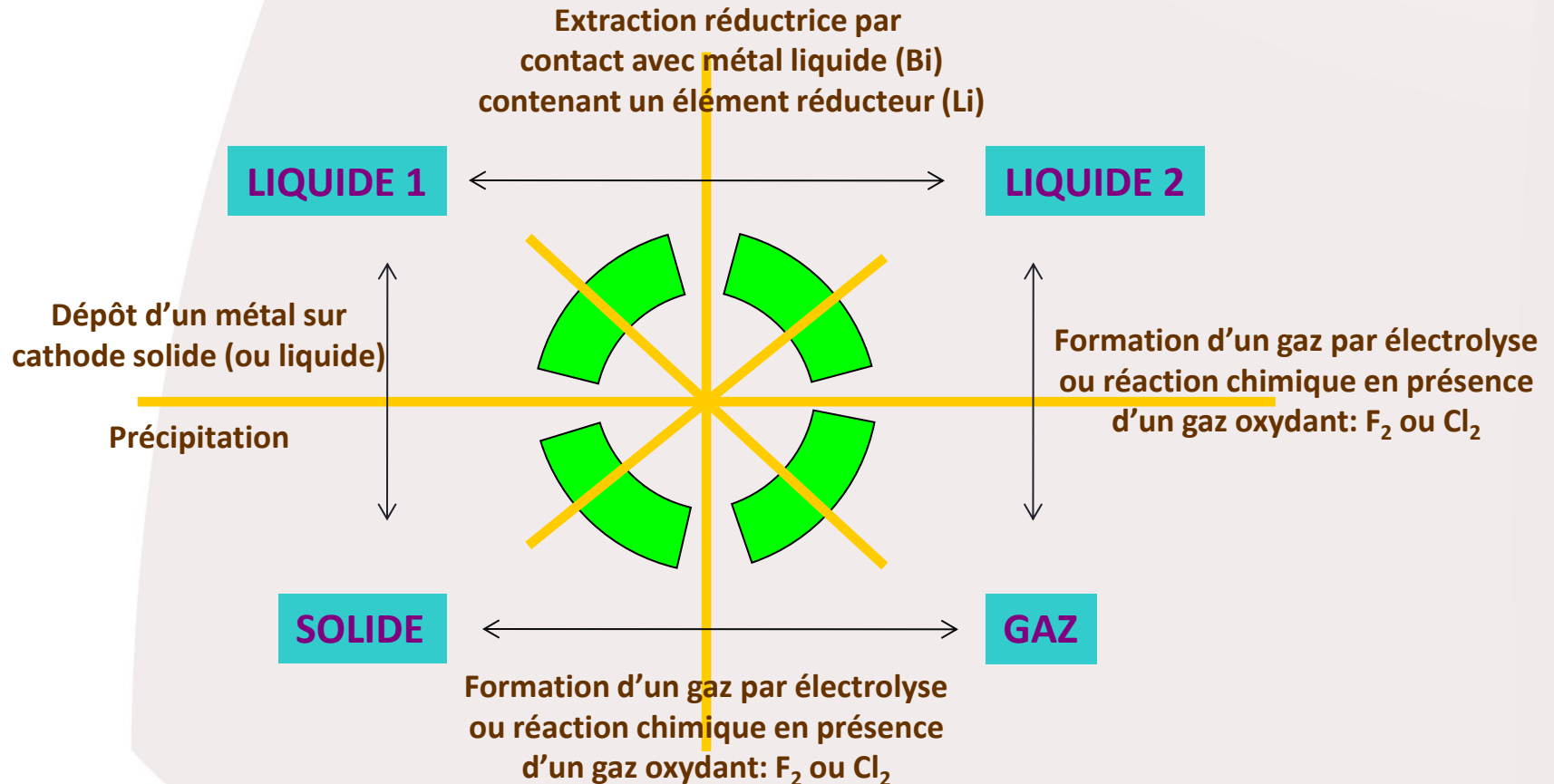
❑ Procédé de traitement intégré validé thermodynamiquement



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

***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

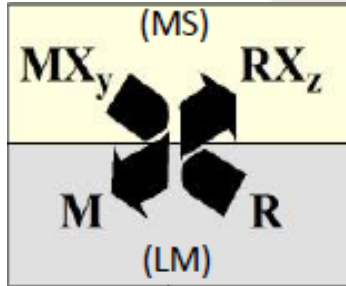


**Procédés basés sur les propriétés redox et acido-basiques des éléments à séparer:**

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.***

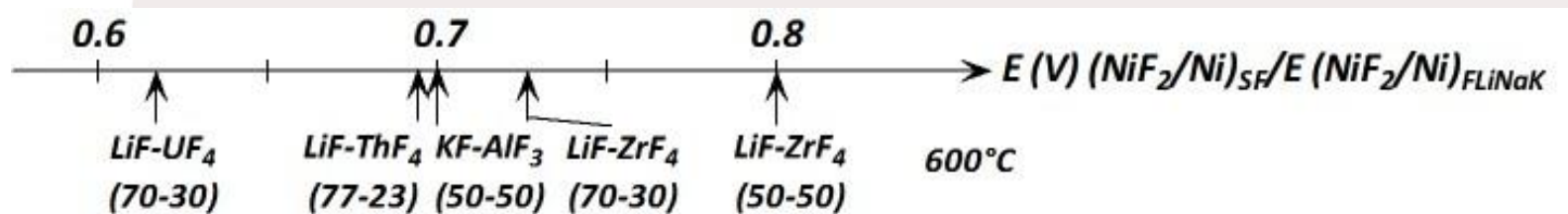
# Influence de la chimie du solvant sur le potentiel du système redox

**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.**

**Milieus chlorures: méthode directe car référence  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$**

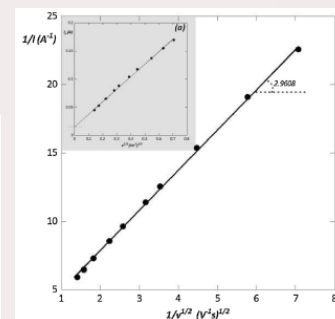
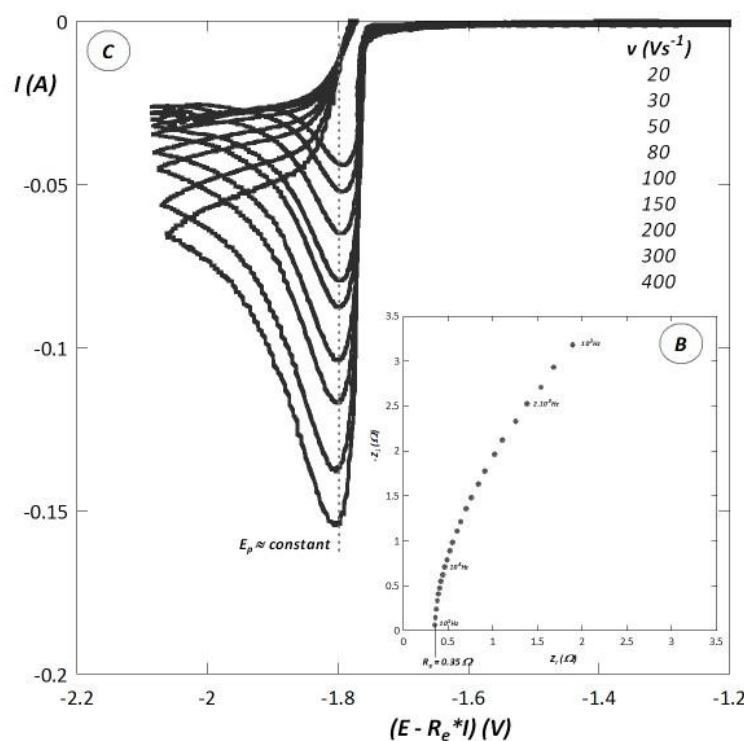
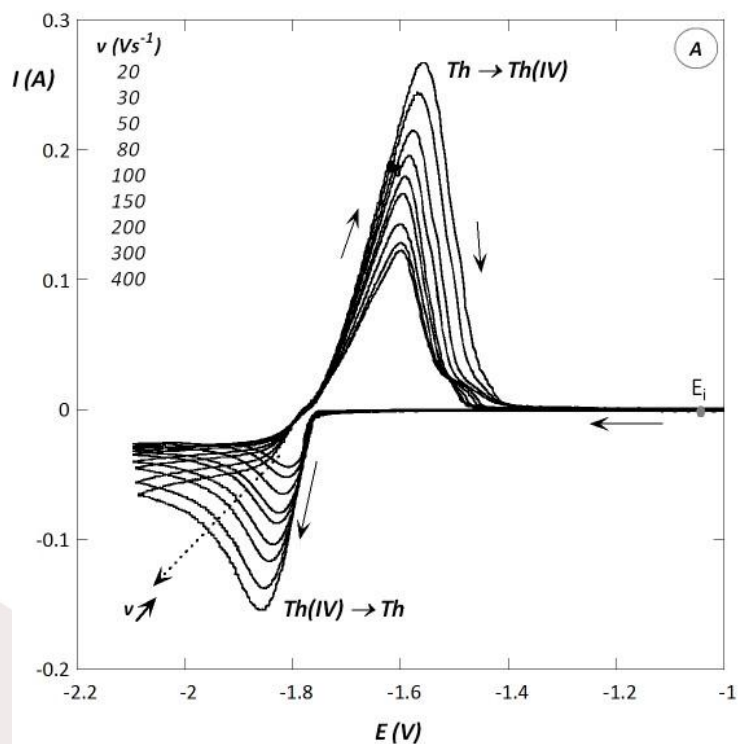
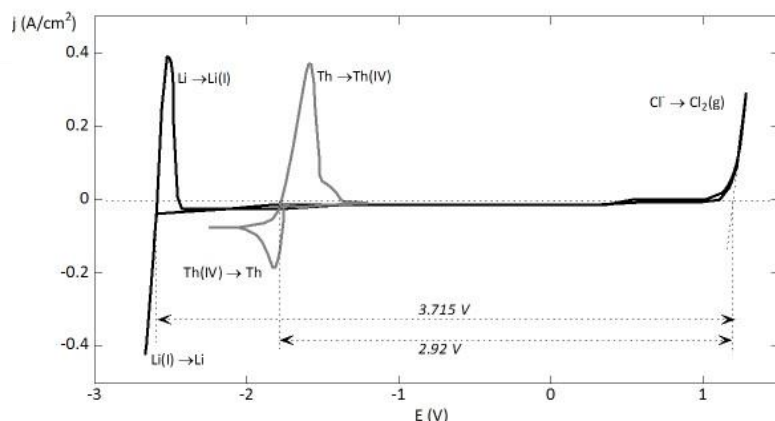
**Milieus fluorures: méthode indirecte**

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



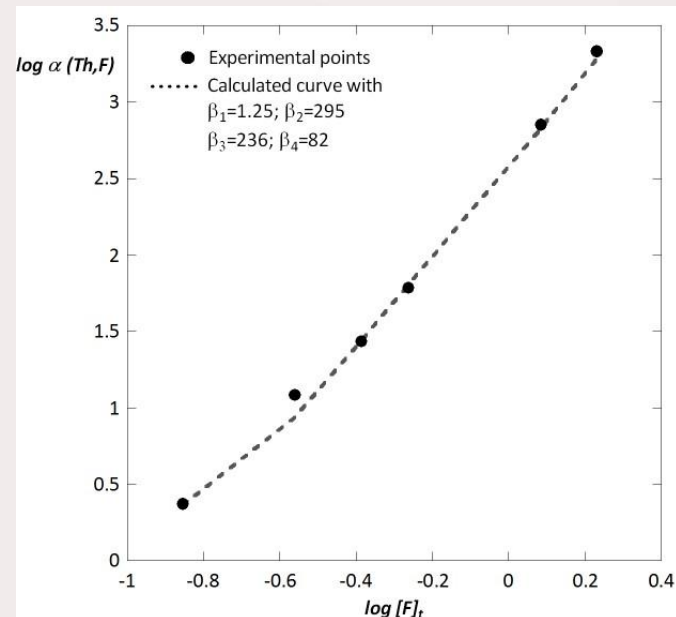
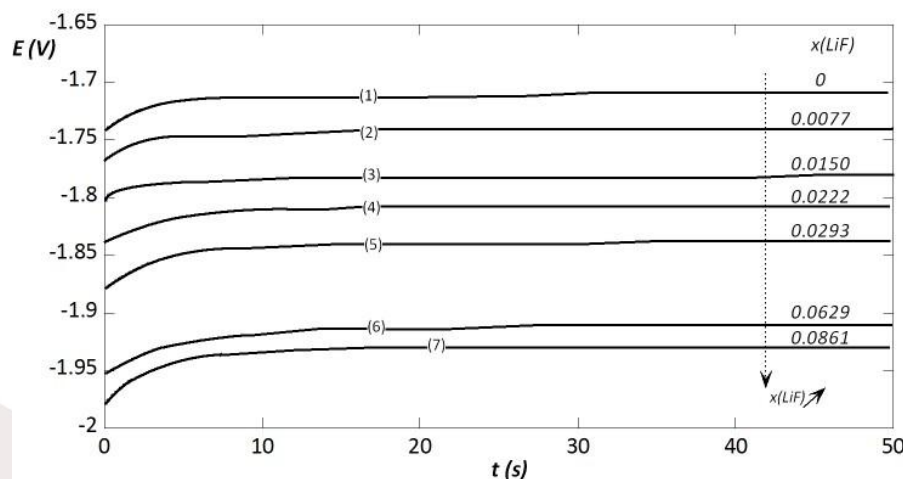
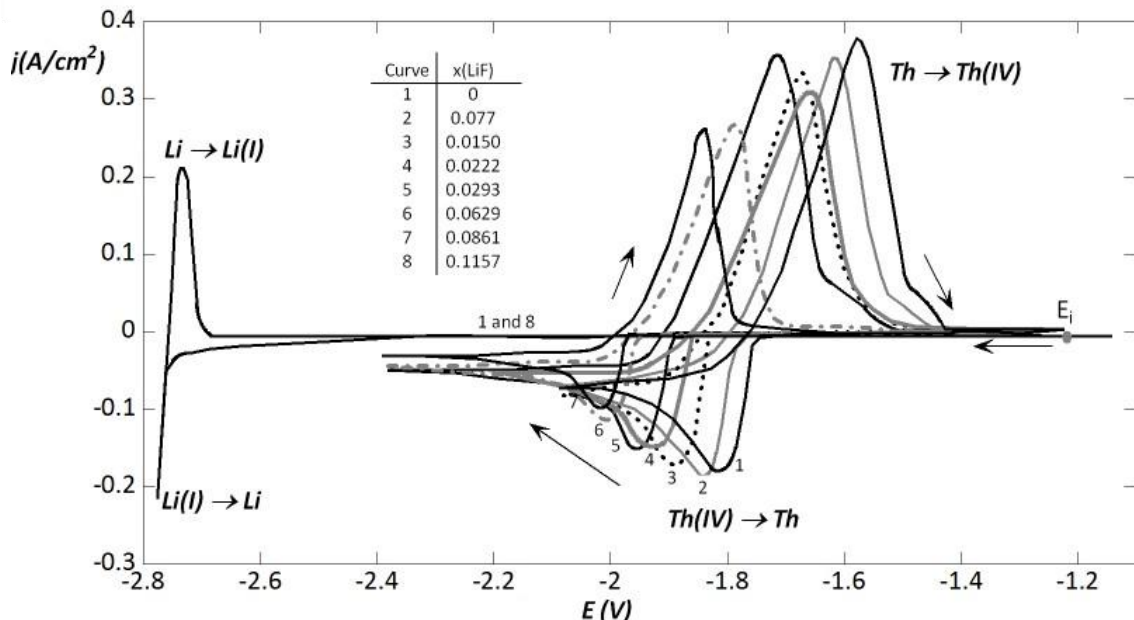
**Notion de fluoroacidité**

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



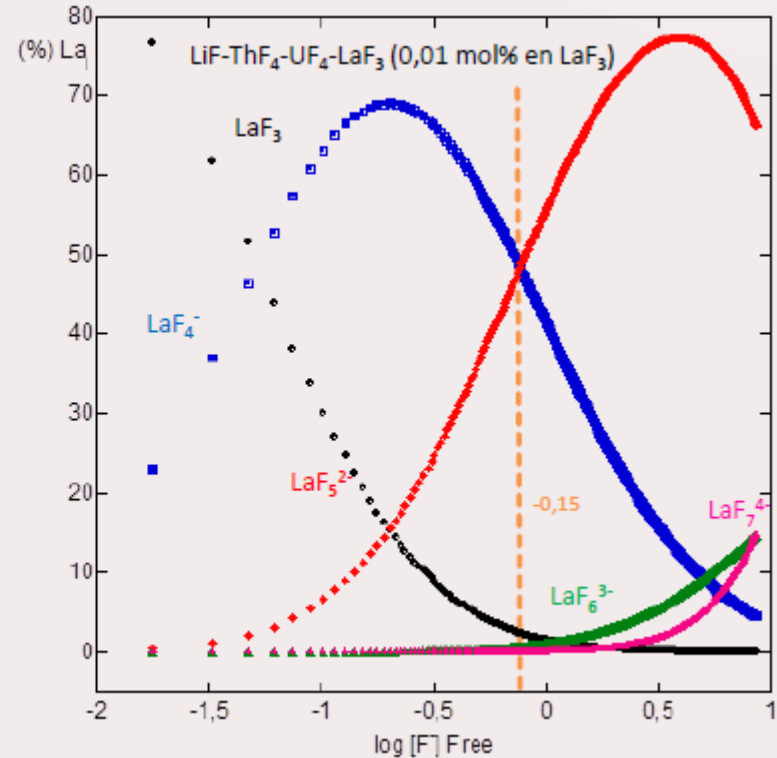
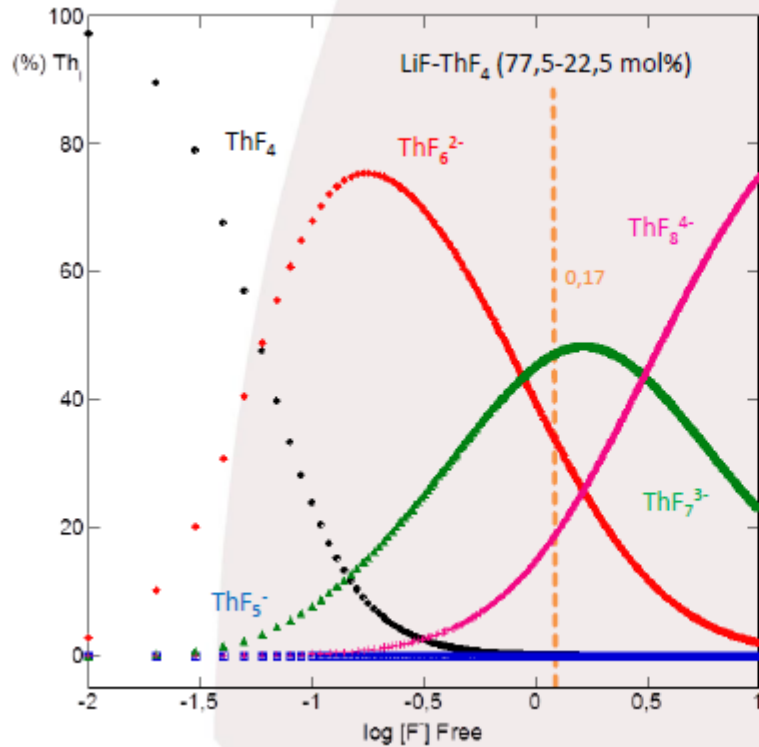
$D_{\text{Th(IV)}}$

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



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

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

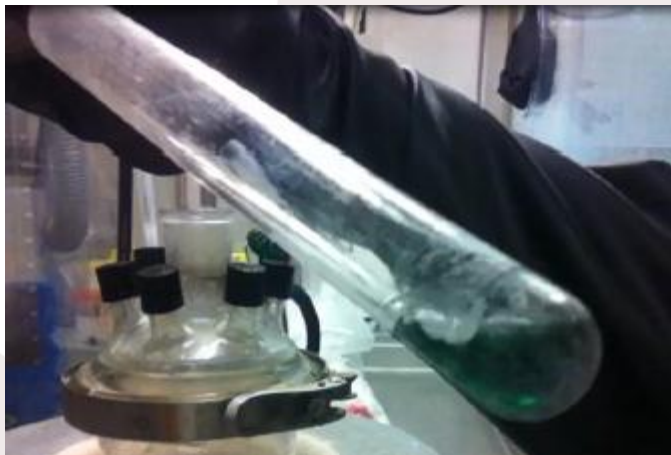
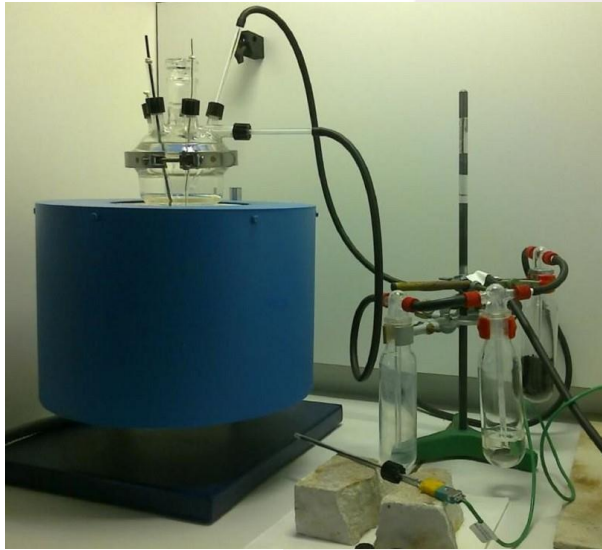


- Chaque solvant est unique et nécessite des études spécifiques. Le sel fondu du MSFR,  $\text{LiF-ThF}_4$  n'a fait l'objet d'aucune étude en tant que solvant. L'électrochimie est utilisée pour étudier à la fois les propriétés caractéristiques des solvants mais aussi le comportement des solutés au sein 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 !*