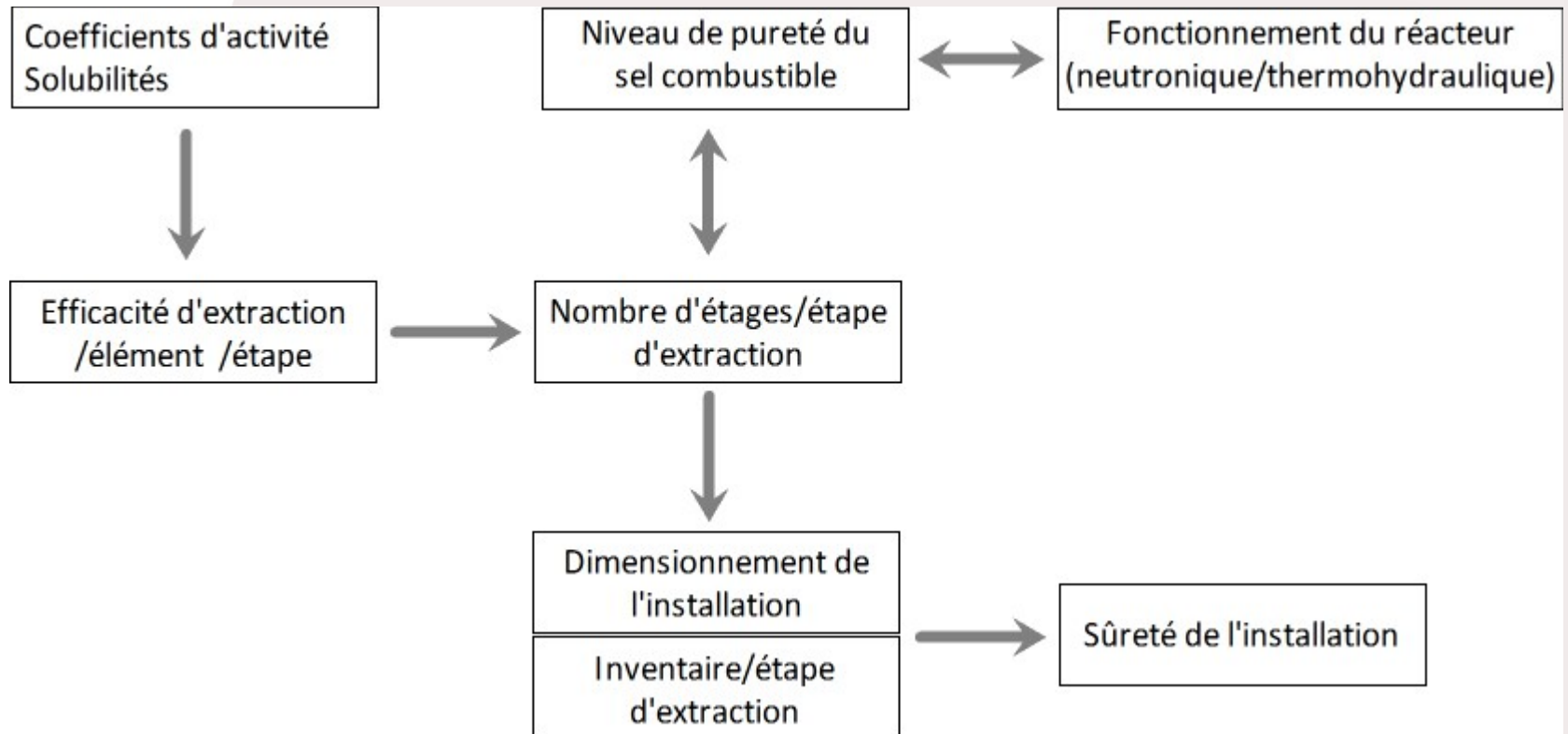


Bilan et perspectives « Chimie MSFR » des projets NEEDS et SAMOFAR

Sylvie DELPECH, David RODRIGUES

IPN Orsay, Groupe Radiochimie



Work package number	5	Start Date or Starting Event				M1
Work package title	Safety evaluation of the chemical plant					
Work package leader	CNRS					
Participant number	2	3	6	8		
Short name of participant	CNRS	ITU	CINVESTAV	CEA		
Person/months per participant:	46	10	15	9		

Objectives

A reprocessing scheme has been recommended by the EVOL project to treat the liquid fuel of the Molten Salt Fast Reactor. The objective of WP5 is a complete safety assessment and update of the chemical plant considering both chemical and nuclear safety issues. Design improvements will be shared with WP1. The viability of the concept requires the reprocessing (both on-line and off-line) of the fuel which combines the management of gas, liquid metals and molten salts. Both chemical and radioprotection safety will be assessed in the WP5 including the material issue of the chemical plant.

Description of work (where appropriate, broken down into tasks), lead partner and role of participants

Task 5.1 Evaluation of nuclide inventory at various stages in the chemical plant (CNRS, ITU)

A reprocessing scheme has been established in the EVOL project. The different steps have been validated both by bibliographic study and experimental determinations. The determination of the nuclide inventory at various stages of the chemical plant requires the knowledge of basic data such as activity coefficients and redox potential values.

This task is dedicated to the determination of fundamental data such as activity coefficients both in metallic and salt phases (CNRS, ITU), the calculation of the separation/extraction efficiencies and the elemental inventory. The experimental validation of the reductive extraction between LiF-ThF₄/Bi-Li will be done and the extraction kinetic will be studied for actinides (ITU) and lanthanides (CNRS).

Task 5.2 Coupling of neutronic and reprocessing efficiencies (CNRS)

The reprocessing efficiencies (Task 5.1) have to be coupled with the neutronics in order to determine the stage number of each reprocessing step, especially for the reductive extraction. The increase of the extraction stages can lead to an improve efficiency. The size of the chemical plant will depend on the number of stages.

The fuel salt purity level (against fission products) required by neutronic calculations (realized in the WP1) helps to define a design for the chemical plant in relation with WP1 (CNRS).

Task 5.3 Evaluation of Re-criticality issues (CNRS, CEA)

Calculation of criticality based on the nuclide inventory to avoid fissile concentration in a part of the chemical plant (in relation with task 5.1) (CNRS, CEA).

Task 5.4 Design and safety of the chemical plant (CNRS, CEA, ITU)

The radioprotection of the chemical plant will be calculated based on the nuclide inventory at each stage of the reprocessing (in relation with task 5.1, 5.3 and 5.4) (CEA, CNRS, ITU).

Two reprocessing steps require gas flows. The on-line reprocessing which consists in injection of He the reactor core to extract the gaseous fission products and the noble metal. Management of the gas and of the elements extracted by this step has to be studied from safety point of view. Calculations of residual heat, radioactivity decrease in the tanks and size of the tanks have to be performed (CNRS, CEA). The second step which requires gas flow is the fluorination step. Fluorine is injected in the molten salt to extract U, Np and several FP. The gas extracted is adsorbed on NaF traps heated at different temperatures to perform the separation. The gases are separated and reduced by reaction with hydrogen gas. The separation efficiency of this step will be determined based on the experimental feedback from ORNL available.

Task 5.5 Material issues (CNRS, CINEVESTAV) and KI (collaboration)

The compatibility of materials in the several structures of the chemical plant will be assessed in this task. Recommendations on the material structure will be given especially for the fluorination plant, the reductive extraction line and the lanthanide oxide precipitation tank. Ni-based alloys with ZrO₂ coatings will be studied to evaluate their compatibility with non active fluoride molten salts (CINEVESTAV) and active salts (CNRS). For compatibility with liquid Bi pools, studies to evaluate the resistance of Mo will be done (CNRS, KI).

La chimie du sel combustible fondu et des solutés

IPNO:

Spéciation, détermination de coefficients d'activité

Stabilité thermique du sel combustible

Essais d'extraction réductrice de Lns et U

LGC:

Réalisation de nappe Bi-Li de compositions variées et essais d'extraction de ZrF_4 et NdF_3 dans $LiF-CaF_2$

CEMHTI:

Solubilité de LaF_3 dans $LiF-ThF_4$ et $LiF-UF_4$

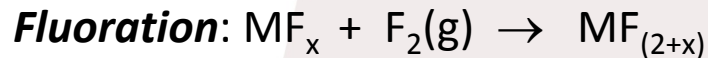
Mesures EXAFS dans ces mélanges

PECSA:

Détermination de rapports de coefficients d'activité par calcul de dynamique moléculaire

Pourquoi déterminer des coefficients d'activité ? Pour calculer les efficacités de réactions

Procédés de séparation (fluoration, extraction réductrice et désextraction) basés sur les propriétés redox des éléments solvatés dans le sel LiF-ThF₄



$$K = P(MF_{(2+x)})/P(F_2) \cdot a(MF_x)$$



$$K = [a(M)_{Bi} \cdot a(LiF)^x] / [a(MF_x) \cdot a(Li)_{Bi}^x] \quad \text{et } a(i) = x(i) \cdot \gamma(i)$$

Extraction évaluée par le rapport $x(M)_{Bi}/x(MF_x)$

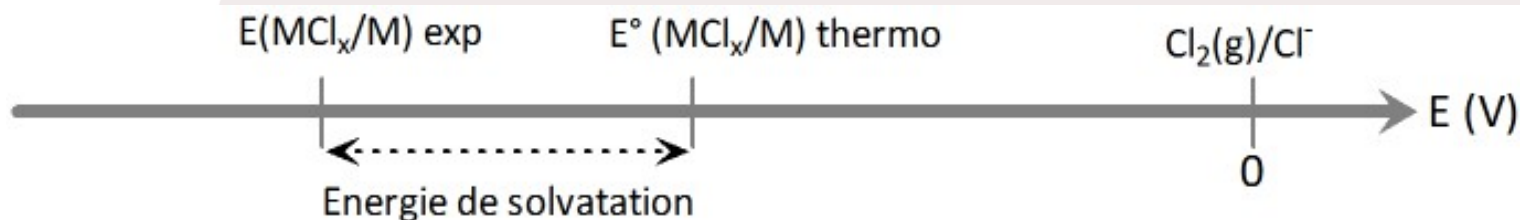
$$\log[x(M)_{Bi}/x(MF_x)] = [E^\circ_{MF_x/M} - E^\circ_{LiF/Li}]/m - \log[\gamma(M)_{Bi} \cdot x(LiF)_x \cdot \gamma(LiF)^x / \gamma(MF_x) \cdot x(Li)_{Bi}^x \cdot \gamma(Li)^x]$$

$$\log[P(MF_{(2+x)})/x(MF_x)] = [E^\circ_{F_2/F} - E^\circ_{MF_x/M}]/m - \log[1/\gamma(MF_x) \cdot P(F_2)]$$

**Que représente le coefficient d'activité ?
L'affinité d'un élément pour un solvant**

Comment le mesurer ?

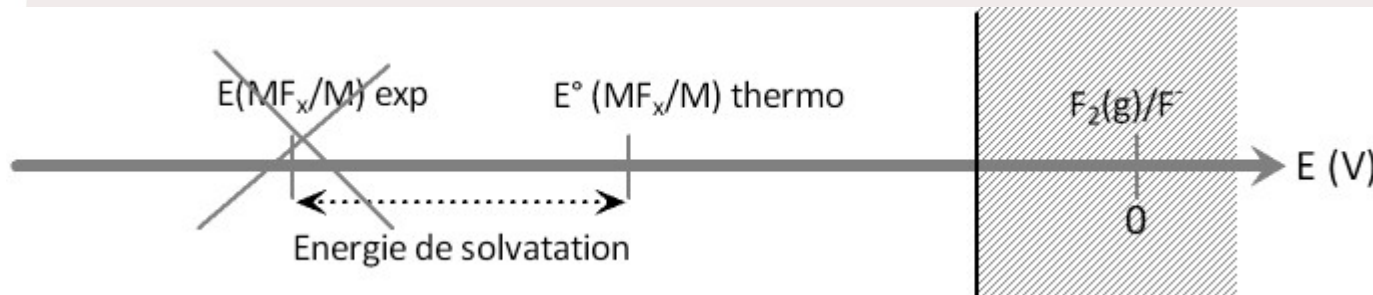
En milieu sel fondu chlorure:



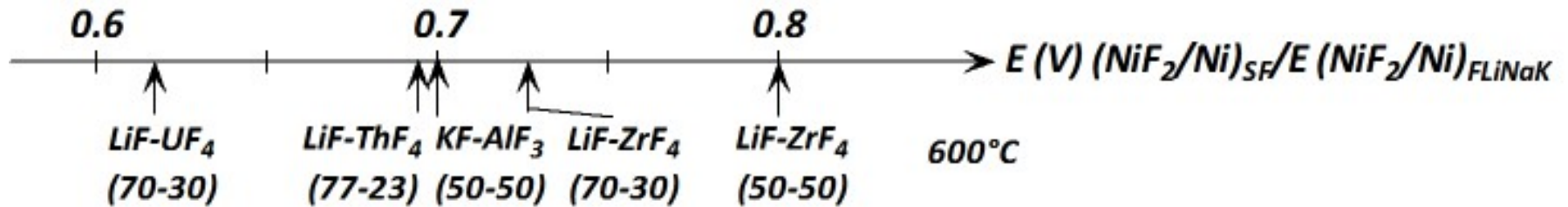
$$E(\text{MCl}_x/\text{M}) \text{ exp} = E^\circ (\text{MCl}_x/\text{M}) \text{ thermo} + 2.3RT/xF \log [x(\text{MF}_x)^* \gamma(\text{MF}_x)]$$

→ **Calcul de $\gamma(\text{MF}_x)$**

En milieu sel fondu fluorure:

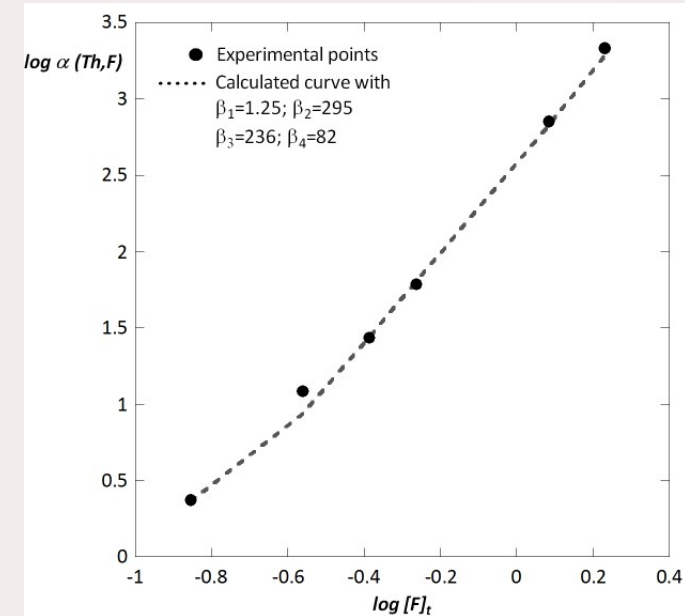
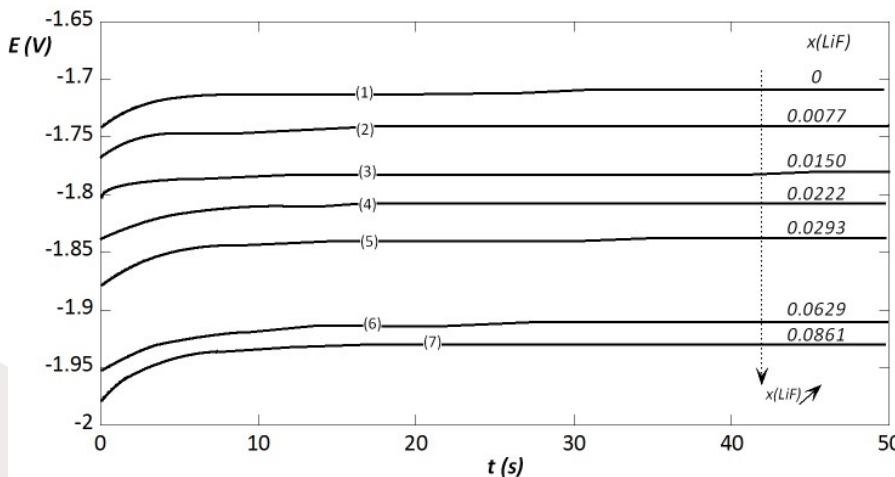
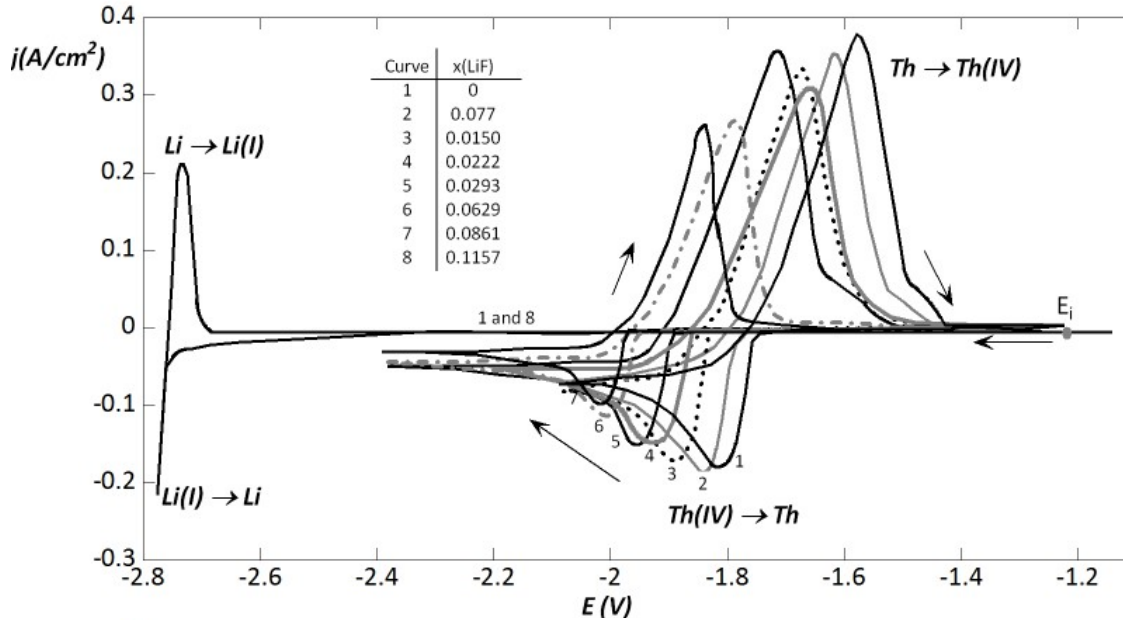


Les coefficients d'activité sont-ils comparables dans deux solvants comparables ?



Notion de fluoroacidité

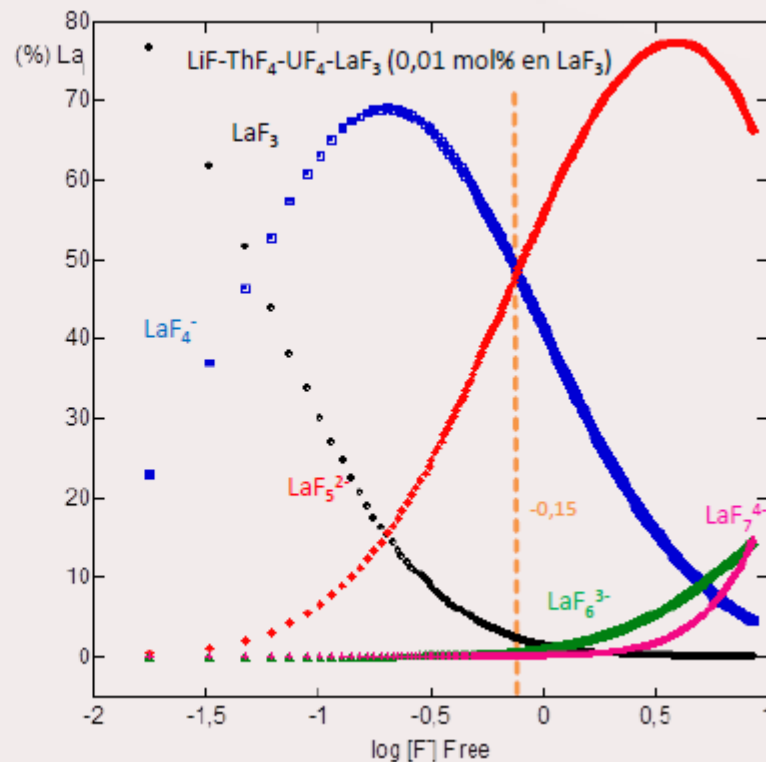
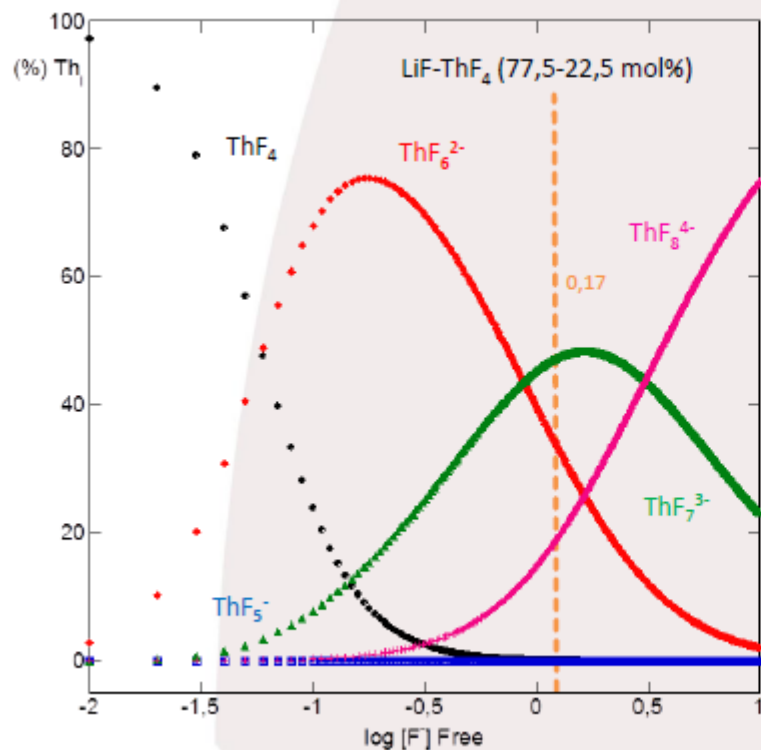
Développement d'une technique indirecte – Complexation par les fluorures dans un milieu chlorure



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

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

Développement d'une technique indirecte – Complexation par les fluorures dans un milieu chlorure



Détermination d'un coefficient d'activité dans LiF-ThF₄ (mais effet de concentration ?)

Développement d'une technique indirecte – Extraction réductrice ou potentiométrie

On fait la réaction: $MF_x + xLi_{Bi} \rightarrow M_{Bi} + xLiF$

Par analyse chimique de la nappe métallique et de la solution (ICP), on détermine $x(Li)_{Bi}$, $x(M)_{Bi}$, $x(MF_x)$ et $x(LiF)$

On en déduit $\gamma(M)_{Bi} * \gamma(LiF)^x / \gamma(MF_x) * \gamma(Li)^x$ d'après:

$$\log[x(M)_{Bi} / x(MF_x)] = [E^\circ_{MF_x/M} - E^\circ_{LiF/Li}] / m - \log[\gamma(M)_{Bi} * x(LiF)_x * \gamma(LiF)^x / \gamma(MF_x) * x(Li)_{Bi}^x * \gamma(Li)^x]$$

Si les coefficients d'activité de Li et M dans Bi sont connus, on en déduit le rapport $\gamma(LiF)^x / \gamma(MF_x)$

Mesure des coefficients d'activité dans les métaux liquides

Valeur indépendante de la nature du sel fondu: on utilise un sel fondu chlorure

Jusqu'à présent, utilisation de la base de données de Lebedev, mais problèmes avec certains métaux (Ca)

(résultats comparables pour $\gamma(\text{Ca})_{\text{Bi}}$ obtenus à partir d'un sel fluorure au LGC Toulouse et un sel chlorure à l'IPN Orsay)

Méthode de détermination:

Mesure de E_{eq} d'alliages Bi-M pour des fractions molaires variables de M dans Bi dans un sel fondu contenant une concentration fixe de MCl_x .

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{MCl}_x/\text{M}} + m \log a(\text{MCl}_x) / x(\text{M})_{\text{Bi}} * \gamma(\text{M})_{\text{Bi}}$$

En traçant $E_{\text{eq}} = f(x(\text{M})_{\text{Bi}})$, on en déduit $\gamma(\text{M})_{\text{Bi}}$

Le coefficient d'activité représente l'affinité d'un élément pour le solvant. Sa connaissance est déterminante pour évaluer l'efficacité des différentes étapes d'un schéma de traitement

Les mesures de la tension de vapeur de l'élément en équilibre avec les sel fondu nécessite un appareillage très cher (spectroscopie de masse)

Objectif: Développer une méthodologie pour déterminer les coefficients d'activité (basée sur des techniques électrochimiques)

Bémols: En milieu fluorure, les valeurs obtenues seront des valeurs relatives car absence de référence. Les composés ayant des degrés d'oxydation multiples nécessitent des procédés dédiés.