

Bilan d'EVOL: Principes généraux de l'unité de retraitement

Sylvie DELPECH, Sébastien JASKIEROWICZ, David RODRIGUES

IPN Orsay, Groupe Radiochimie

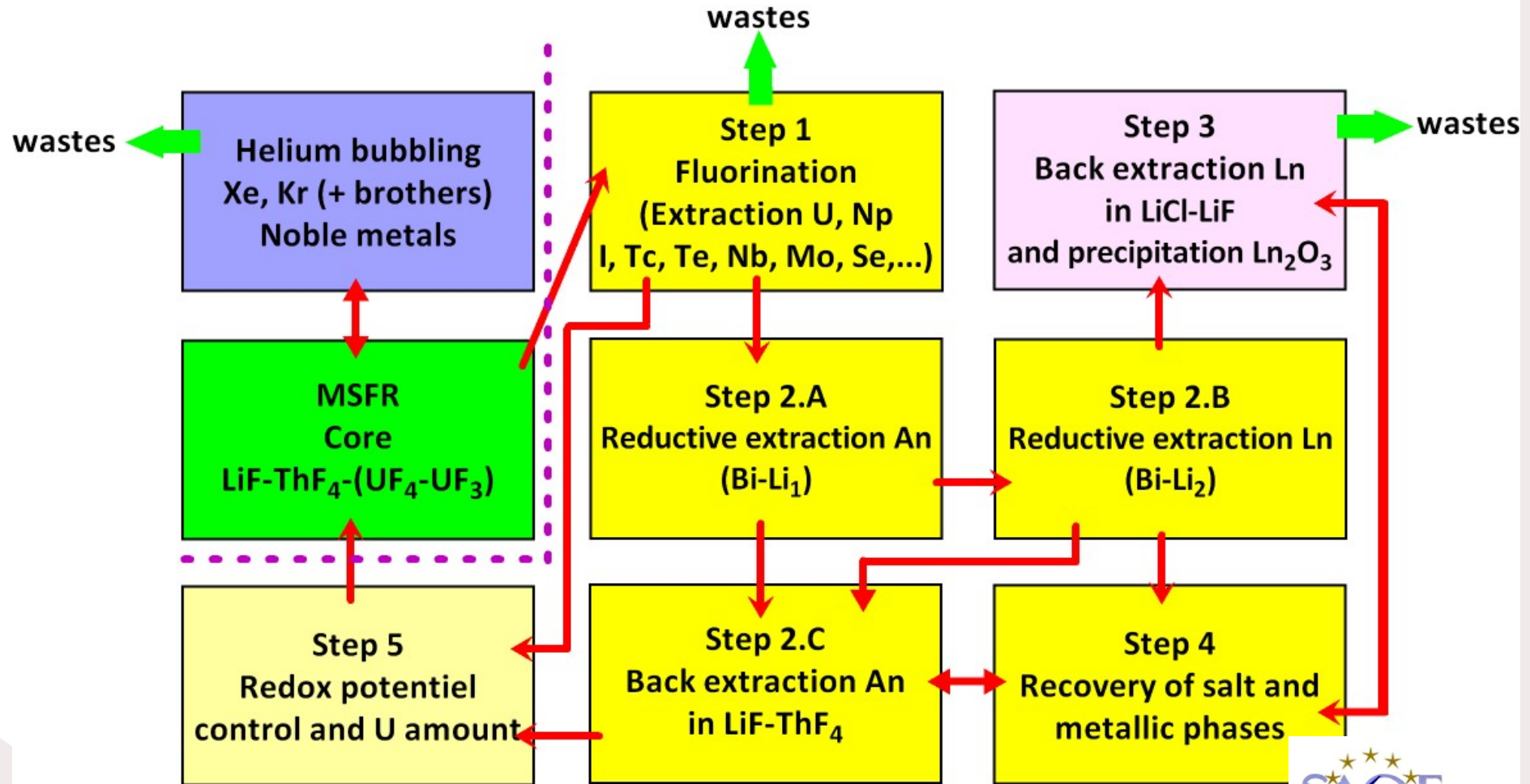
Spécificité du Réacteur à Sels Fondus:

Combustible liquide: possibilité de traiter en ligne ou par batch le combustible, de contrôler le potentiel redox et la composition du combustible (fissile-fertile).

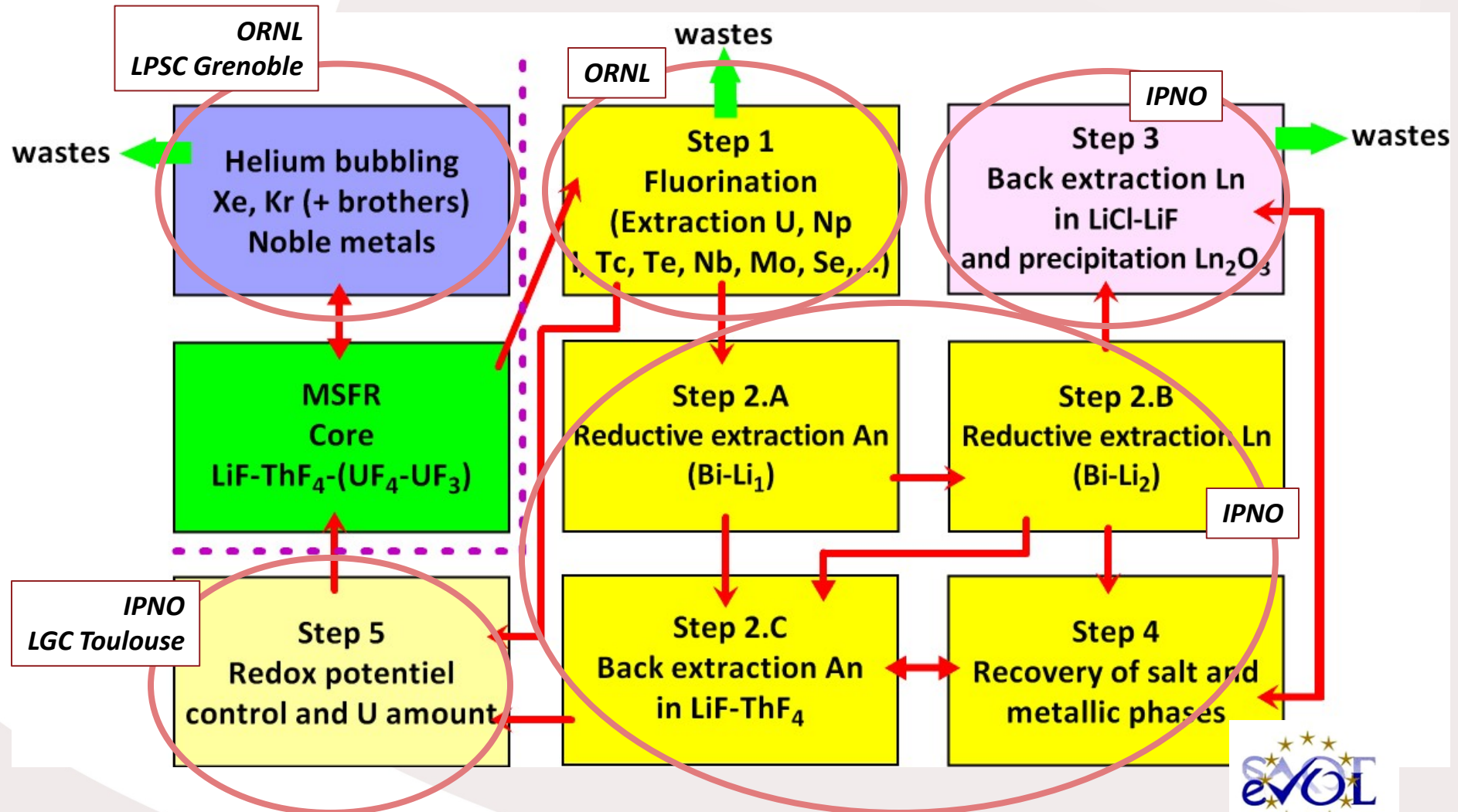
Objectifs du traitement:

- Extraction (production) de la matière fissile, ^{233}U (surgénération)
- Extraction des PFs gazeux, Xe, Kr, I (et des éléments fils Rb, Zr, Sr, Ba, Cs,...)
- Extraction des PFs : Lanthanides (terres rares)
 - pour des raisons neutroniques (poisons) et chimiques (faible solubilité)
- Separation des AMs re-introduits dans le cœur: cycle fermé (réacteur brûleur d'AM)

un schéma de traitement du combustible MSFR



un schéma de traitement du combustible MSFR



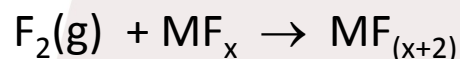
Bullage Hélium (on-line reprocessing)

- **Principe :**
 - injection de gaz dans le cœur pour extraire des PFs gazeux (*eff* : 100%) et les éléments produits à l'état métallique
- **Éléments extraits dans cette étape**
 - **PF gazeux**
 - Xe, Kr
 - **Métaux**
 - Cu, Ni, ϵ Fe, Co, Ge, Mo, Nb, Ta
 - **Composés fluorés à faible pression de vapeur**
 - ZrF_4 , BF_3
- **Boucle FFER (en fonctionnement au CNRS-LPSC) pour notamment tester l'extraction des métaux**

Fluoration (batch reprocessing)

- **Principe :**

- injection de fluor gazeux (F_2) pour oxyder tous les éléments oxydables du sel combustible

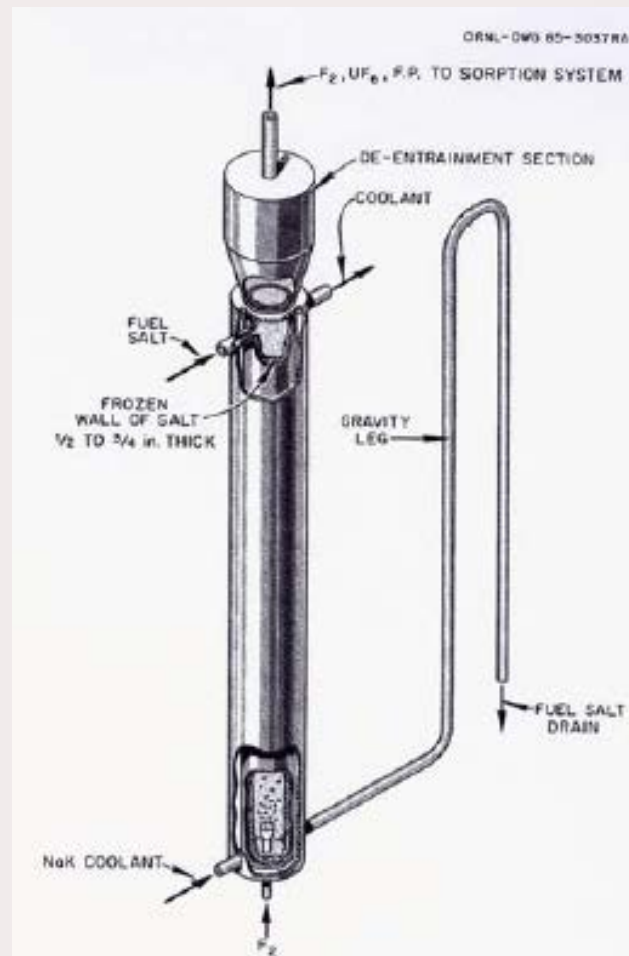


- **Elements extraits par cette étape**

- U, Np, ϵ Pu
- Cl, Br, O, S, Ga, I, Sn, Sb, Pb, Bi, Tc, Te, Se, Zr (?), Ti,

- **Retour d'expérience de l'ORNL :**

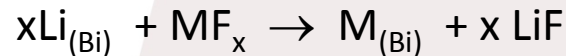
- Efficacité $\approx 99.9\%$
- Séparation des phases gazeuses sur pièges de NaF
- Réduction par action de H_2
- Réacteur de fluoration protégé contre la corrosion



Extraction réductrice 1 (batch reprocessing)

- **Principe :**

- Réaction chimique entre éléments solubilisés dans le sel combustible et un élément réducteur (Li) introduit dans une phase métallique liquide : **Bi-Li (0.1mol%)**



- **Éléments extraits par cette étape**

- Actinides
- In, Mn, Cr, V (?), Zr

- **Modèles analytique model* – résultats expérimentaux à échelle labo**

	Pa	Pu	Am	Cm	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er
Eff (%)	64	85	69		<1	<1	<1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

$$n_{\text{ext}} = n_{\text{init}} * [1 - (1 - \mu(M))^{nbc}]$$

nbc : number of extraction stages
 $\mu(M)$ = efficiency

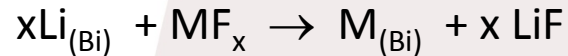
* Deliverable 3.9

* Pure Applied Chemistry, 85 (2013) 71-87

Extraction réductrice 2 (batch reprocessing)

- **Principe :**

- Réaction chimique entre éléments solubilisés dans le sel combustible et un élément réducteur (Li) introduit dans une phase métallique liquide : **Bi-Li (10 mol%)**



- **Éléments extraits par cette étape**

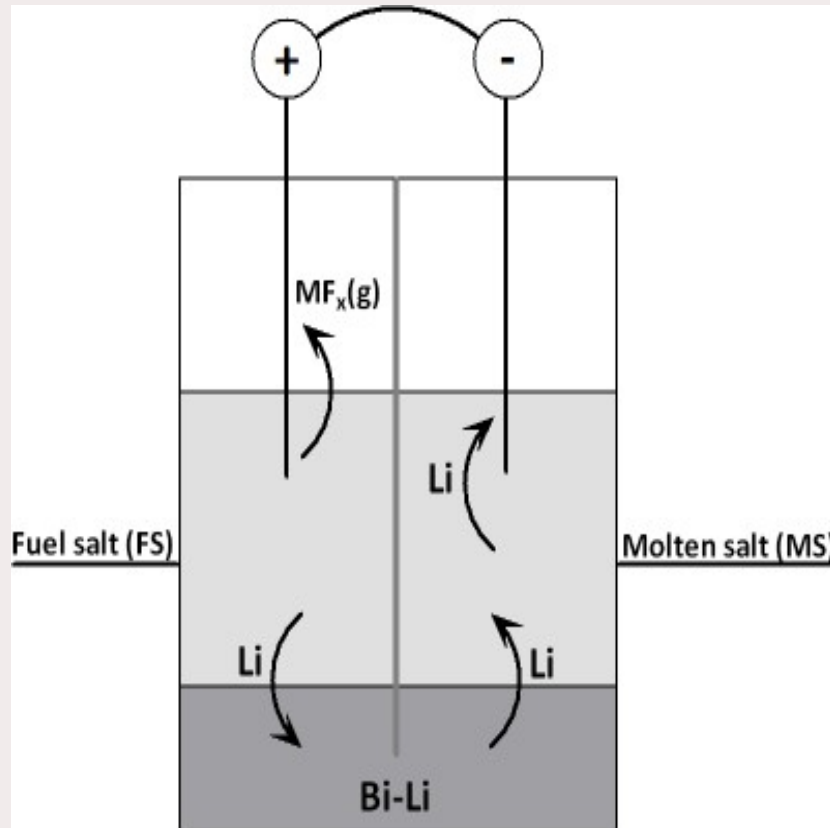
- Lanthanides
- Sc, Rb

- **Modèles analytique model* – résultats expérimentaux à échelle labo**

	Pa	Pu	Am	Cm	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Er
Eff (%)	100	100	100		99.9	99.9	99.9	99.4	99.8	99.8	99.5	99.4

- **Désextraction des Actinides dans LiF-ThF₄**
- **Désextraction des Lns dans LiCl-LiF**
 - Séparation des Ln par précipitation des oxydes (étudiée dans le projet ACSEPT)
- **Contrôle et régénération des phases liquides (métalliques et salines) à leurs compositions initiales**
(problème majeur dans le schéma de l'ORNL)
 - Procédés basés sur des techniques électrochimiques
 - Essais expérimentaux nécessaires

Exemple: régénération de la teneur en LiF du sel combustible



Comportement du Th dans ce procédé ? ***A tester expérimentalement***

M	E° (V/F ₂)	State in the core	Γ(M/Li)	γ (M) (Bi)	Comment	Extraction step
La	-5.12 (III/0)	metal soluble	-0.51	-11.77	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Ce	-5.08 (III/0)	metal soluble	-0.28	-11.03	Γ(M/Li) at 600°C	ER
Nd	-5.06 (III/0)	metal soluble	-0.27	-10.78	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Sm	-5.34 (III/0)	metal soluble	-1.69	-11.73	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Gd	-5.11 (III/0)	metal soluble	0.38	-10.06	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Tb	-5.14 (III/0)	metal soluble	1.48	-9.59	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Dy	-5.09 (III/0)	metal soluble	0.12	-9.62	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Er	-5.09 (III/0)	metal soluble	0.92	-8.73	Γ(M/Li) at 600°C	ER2
Th	-4.76 (IV/0)	metal soluble	-0.11	-7.18	Γ(M/Li) at 600°C	CORE
Pa	-4.36 (IV/0)	metal soluble	-4.80	-6.13	Γ(M/Li) at 600°C	ER1
U	-4.54 (IV/III) -1.29 (VI/IV)	soluble gas	1.73	-3.93	Γ(M/Li) at 600°C gas (UF ₆)	FLUO
Pu	-4.66 (III/0)	metal soluble	-1.32	-8.08	Γ(M/Li) at 600°C	ER1
Am	-4.69 (III/0)	metal soluble	-1.21	-8.08	Γ(M/Li) at 600°C	ER1
K	-4.74 (I/0)	metal soluble		-3.21		ER

Ca	-5.42 (II/0)	metal soluble		-5.05		ER
Cs	-4.75 (I/0)	metal soluble		-2.18		ER
Y	-5.05 (III/0)	metal soluble		-7		ER2
Pr	-4.39(III/0)	metal soluble		-14.04		ER2
Eu	-4.52 (III/0)	metal soluble		-9.59		ER2
Np	-4.43 (III/0) -1.83 (IV/III) -1.35 (V/IV) -0.19 (VI/V)	metal soluble soluble gas gas		-7.40	gas NpF ₅ and NpF ₆	FLUO
I	-2.92 (-I/0)	soluble gas I ₂				FLUO
Br	-2.32 (-I/0)	soluble gas Br ₂				FLUO
O	-2.96 (-II/0)	soluble gas				FLUO
S	-3.42 (-II/0) -1.44 (VI/0)	soluble gas			gas except if high solvation by salt / SF ₆ / S ₂ or S(-II)	HE FLUO
Cl	-1.94 (-I/0)	soluble gas				FLUO
Ac	-5.19 (III/0)	metal soluble				ER
Ra	-5.31 (II/0)	metal soluble				ER
Ho	-4.94 (III/0)	metal soluble				ER
Pm	-4.55 (III/0)	metal soluble				ER
Ba	-5.36 (II/0)	metal soluble				ER

Zr	-4.04 (IV/0)	metal soluble/gas			low vapour pressure	HE FLUO ER
Sr	-5.39 (II/0)	metal soluble				ER
Rb	-4.67 (I/0)	metal soluble				ER
Mn	-4.09 (II/0) -1.10 (IV/II)	metal soluble gas				FLUO
V	-4.30 (II/0) -2.33 (III/II) -0.92 (IV/III) -0.64 (V/IV)	metal soluble soluble gas gas				FLUO
Ti	-4.07 (III/0) -2.49 (IV/III°)	metal soluble gas				FLUO
Sc	-4.70 (III/0)	metal soluble				ER
Be	-4.47 (II/0)	metal soluble				ER
B	-3.70 (III/0)	gas				HE
Bi	-2.34 (IV/0)	liquid metal Soluble			Soluble after fluorination Reactivity with structural material to evaluate	ER
Pb	-2.66 (II/0) -2.43 (IV/II)	liquid metal soluble gas			Reactivity with structural material to evaluate	FLUO
Sb	-2.62 (III/0) -1.39 (V/III)	liquid metal gas			Reactivity with structural material to evaluate	FLUO
Sn	-2.73 (II/0) -1.80 (IV/II)	liquid metal gas soluble/gas			SnF ₂ is a gas at 800°C SnF ₄ at 900°C Stability in the salt ? Reactivity with structural material to evaluate	FLUO ER

In	-3.20 (III/0)	liquid metal soluble			Soluble or metal depending on the redox of the salt Reactivity with structural material to evaluate	ER
Cd	-2.67 (II/0)	liquid metal soluble			Cd gas state at 767°C Reactivity with structural material to evaluate Soluble after fluorination	HE
Ge	-3.16 (II/0) -2.26 (IV/II)	metal gas gas			Metal or gas depending on the redox of the salt	HE FLUO
Ga	-3.16 (I/0) -3.10 (III/I)	liquid metal gas soluble			Metal or gas or soluble depending on the redox of the salt If liquid metal, reactivity with structural material to evaluate The stability range of gaseous GaF is very low. GaF ₃ more probable after FLUO	ER FLUO
Cu	-2.22 (I/0) -1.77 (II/I)	metal soluble soluble				ER
Ni	-2.54 (II/0)	metal soluble				ER
Co	-2.69 (II/0) -0.26 (III/II)	metal soluble soluble/gas			CoF ₃ is under gaseous state at T > 900°C. A part can be extracted during FLUO. To be evaluated	ER FLUO
Fe	-2.93 (II/0) -2.09 (III/II)	metal soluble soluble				ER
Cr	-3.32 (II/0) -2.86 (III/II) -2.18 (IV/III) -0.88 (V/IV)	metal/soluble soluble gas gas			Metal or soluble depending on the redox of the salt	FLUO

Ta	-3.25 (V/0)	gas/metal			Metal or gas depending on the redox of the salt	HE/FLUO
Nb	-3.12 (V/0)	gas/metal			Metal or gas depending on the redox of the salt	HE/FLUO
Mo	-3.10 (II/0) -1.70 (VI/II)	soluble/metal gas			Metal or soluble depending on the redox of the salt	HE/FLUO
W	-2.43 (VI/0)	metal				HE/FLUO

- Schéma de traitement validé thermodynamiquement
- Conditions expérimentales des étapes d'extraction réductrices définies (compositions des nappes de Bi-Li déterminées)
- Balance = 0 sur le schéma général
 - Réaction globale: $2\text{LnF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}(\text{g})$
- Extractions réalisées à l'échelle laboratoire (U, Nd, La)

