

Chimie pour le MSFR

Sylvie DELPECH, Davide RODRIGUES, Gabriela DURAN-KLIE

- Combustible nucléaire liquide
- Mélange de sels de fluorures fondus :
 $\text{LiF-ThF}_4-(\text{UF}_4/\text{UF}_3)$ (77 – 19 – 4) mol%
- Cycle $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$



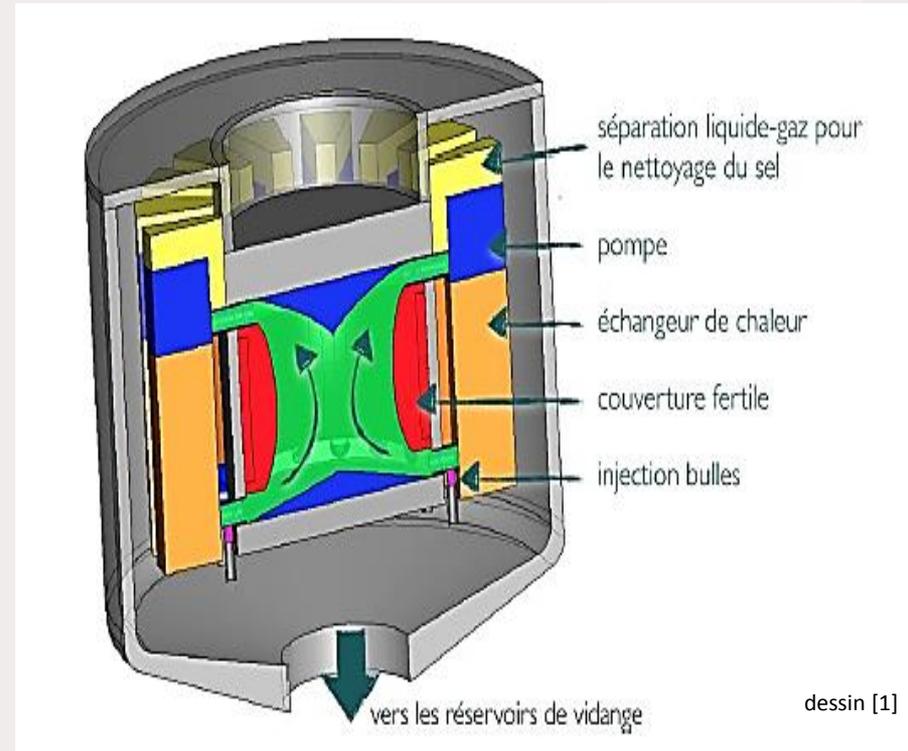
$$t_{1/2} {}^{233}\text{Th} = 22 \text{ minutes}$$

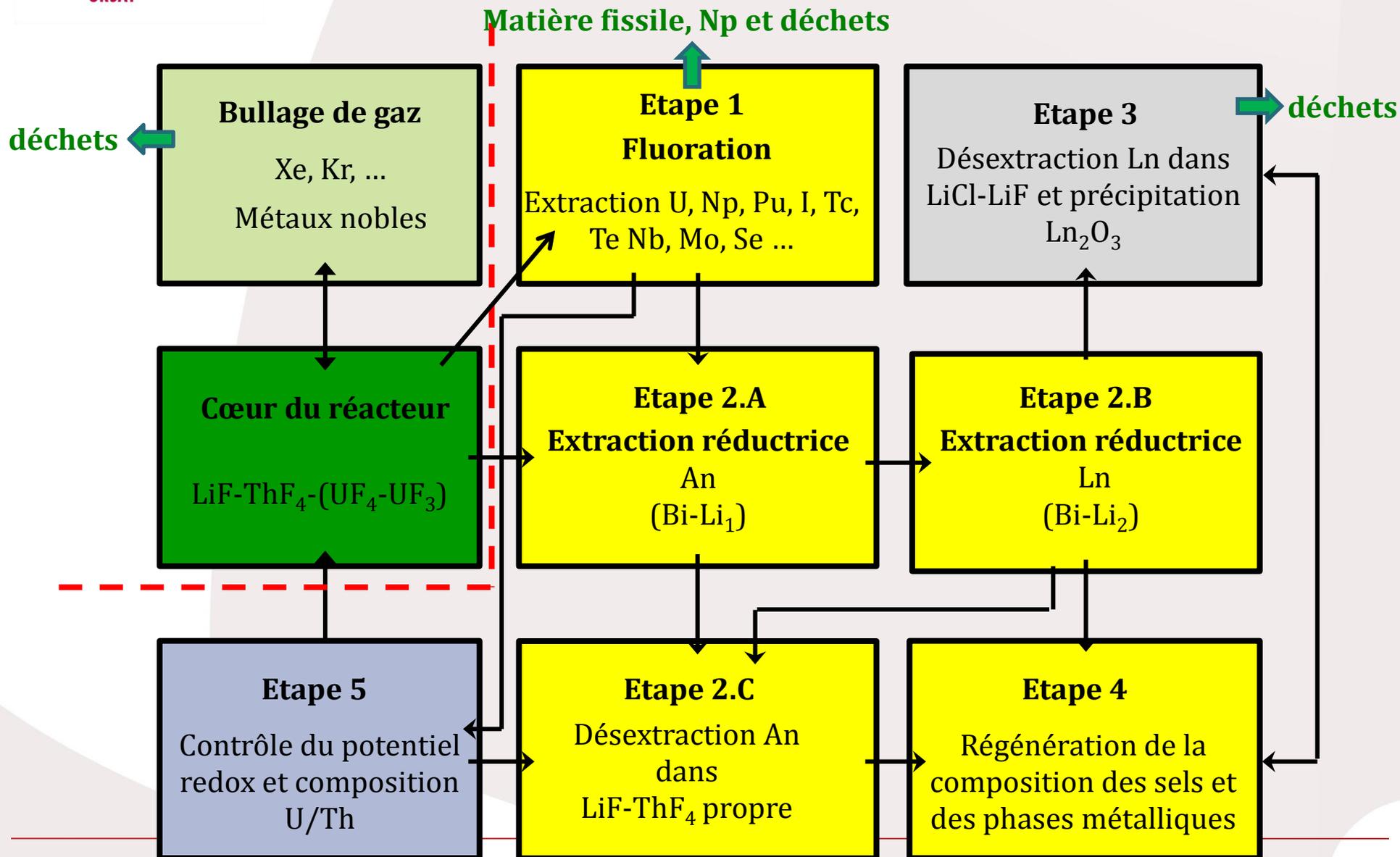
$$t_{1/2} {}^{233}\text{Pa} = 27 \text{ jours}$$

- Température de travail: 700 – 900 °C

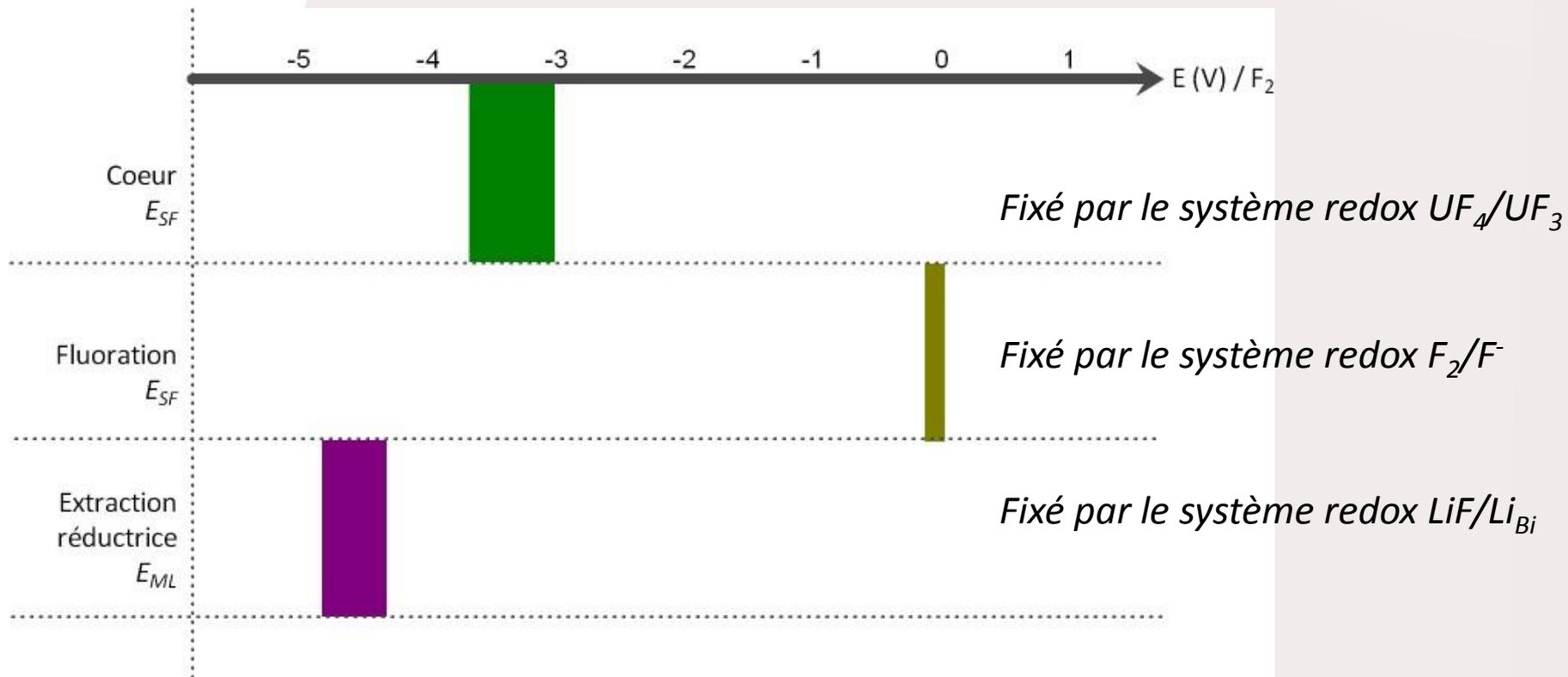
○ Retraitement du sel :
«procédés pyrochimiques»

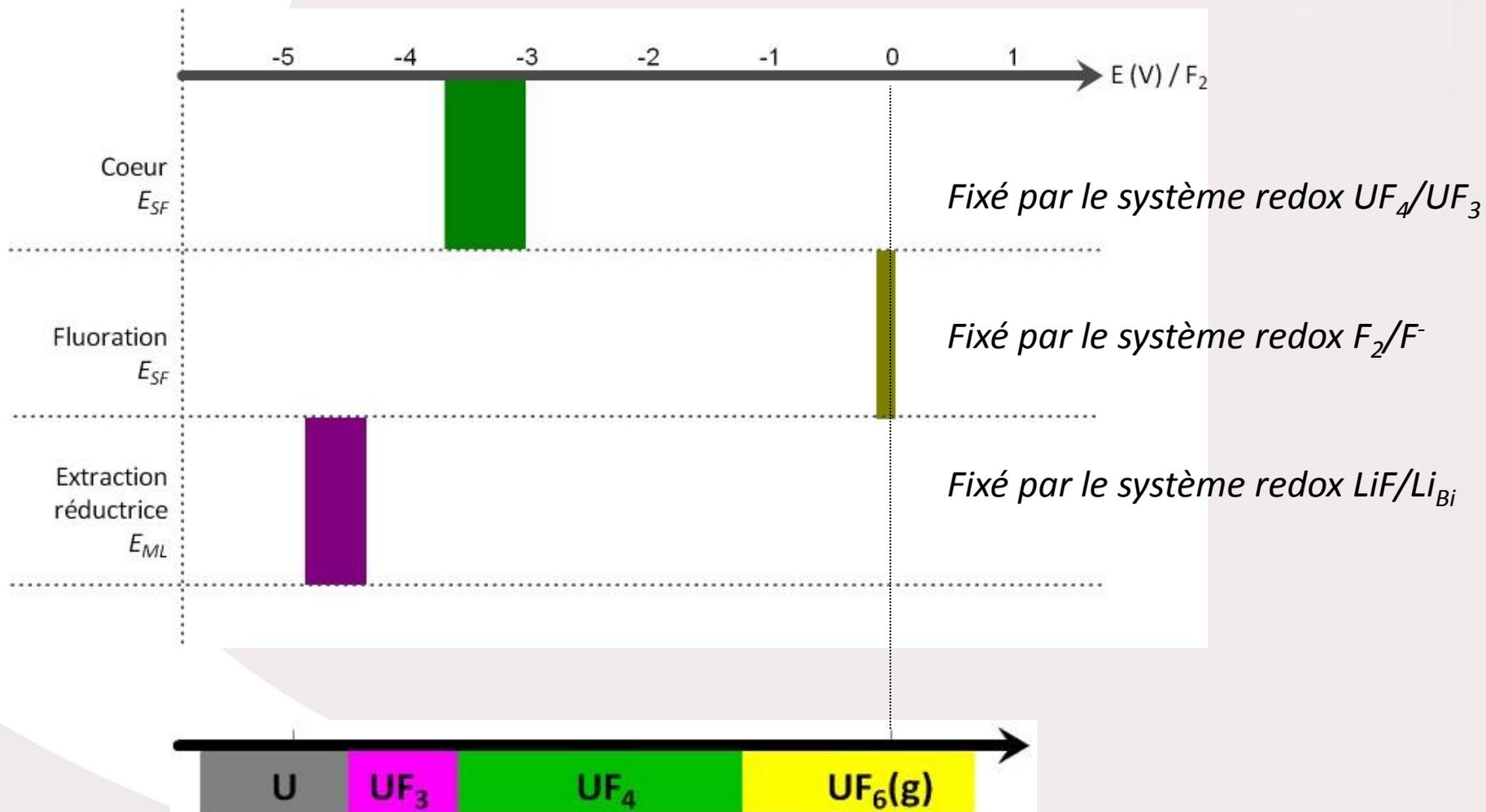
- Séparation et récupération de l'uranium
- Extraction et séparation des actinides et des produits de fission

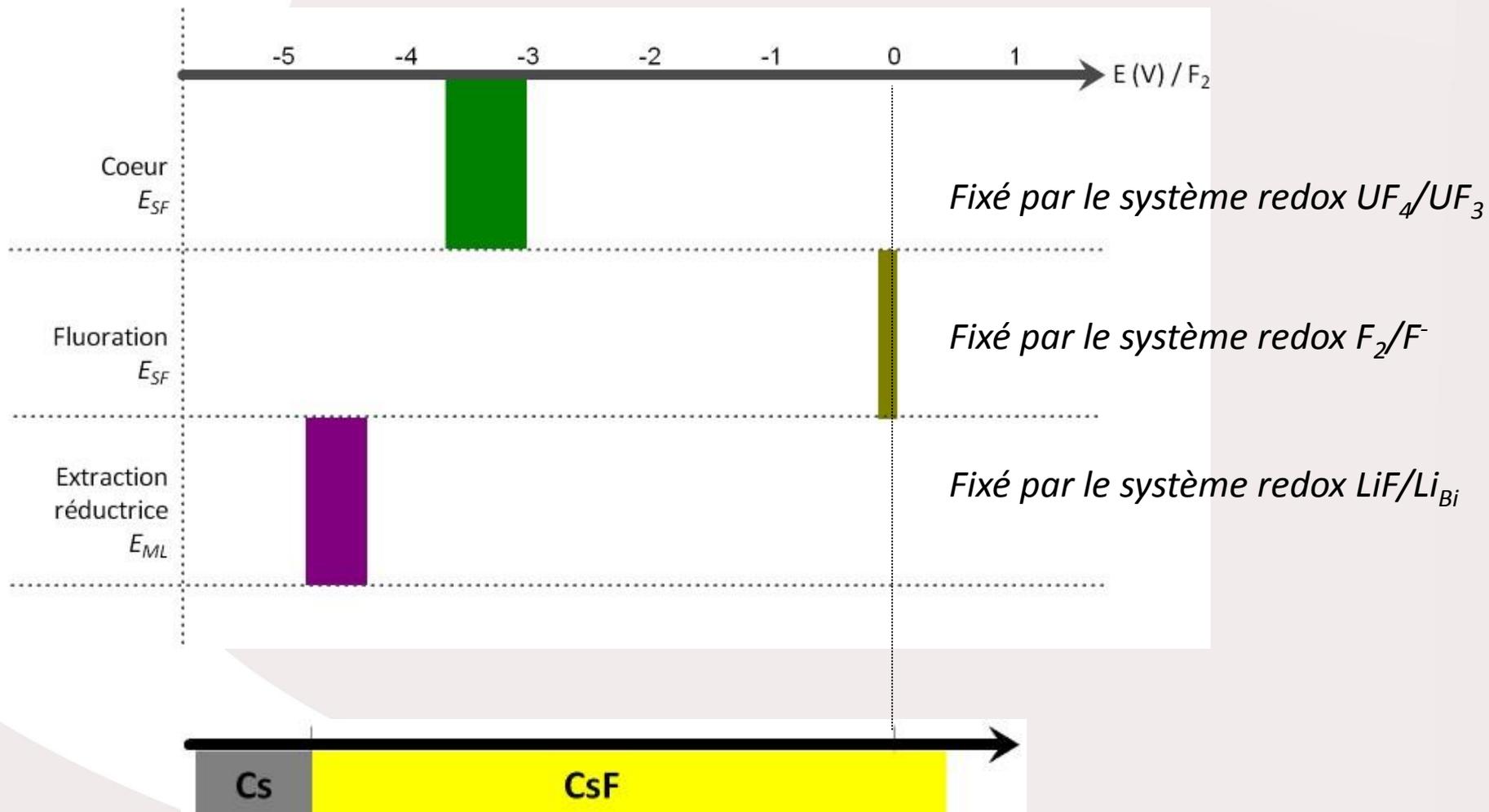


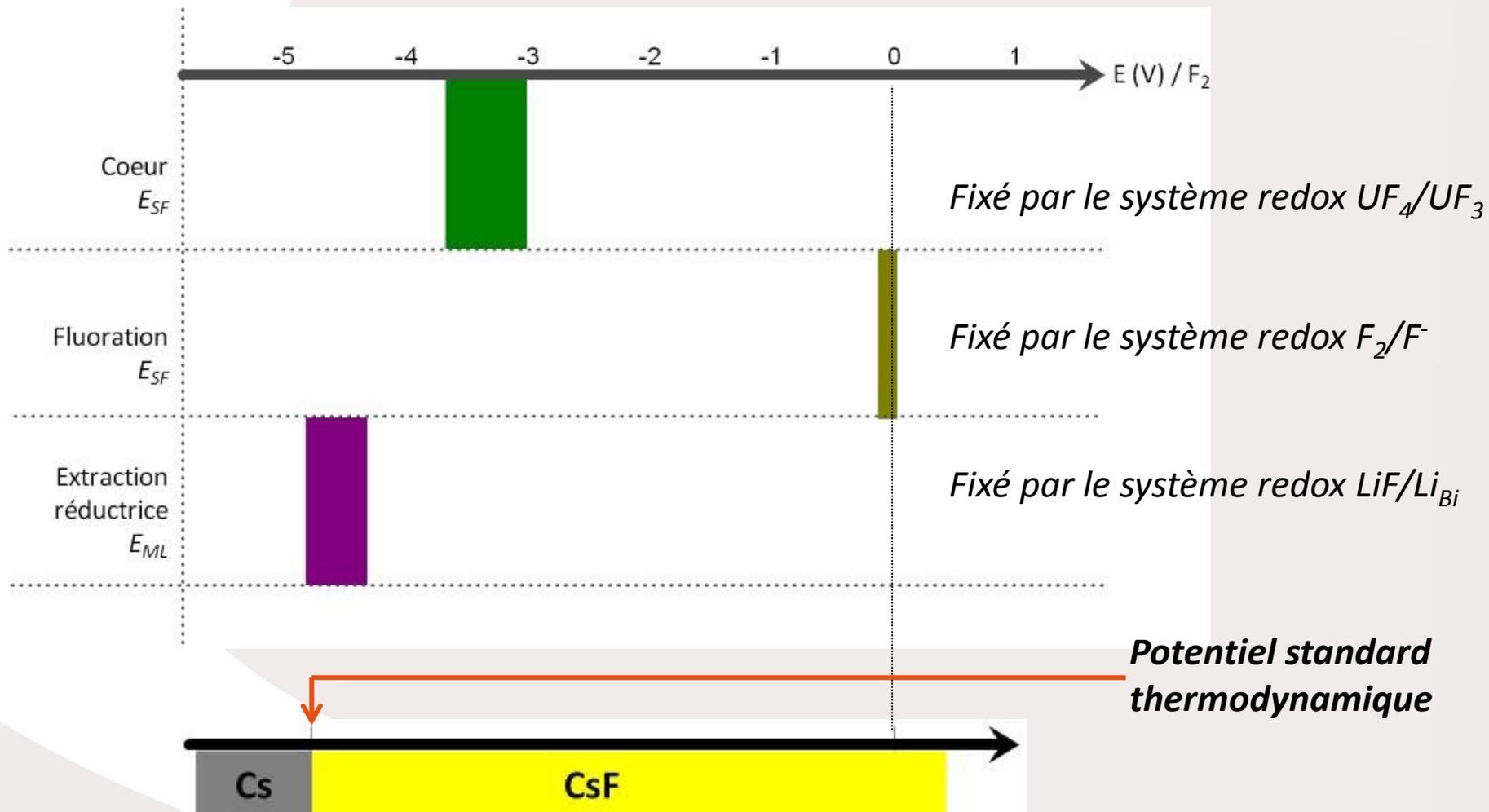


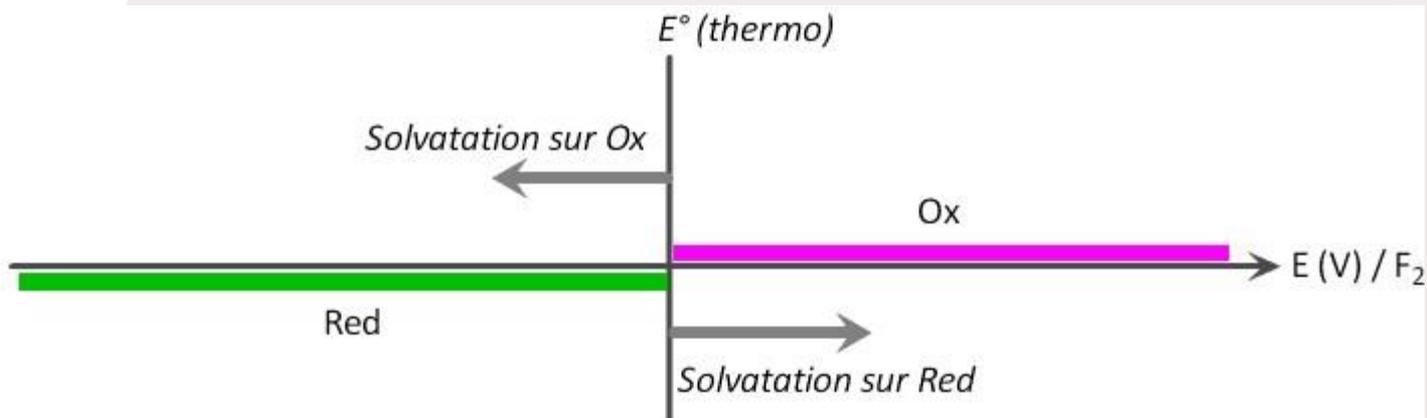
Principe du retraitement Modifications des degrés d'oxydation par modification du potentiel redox



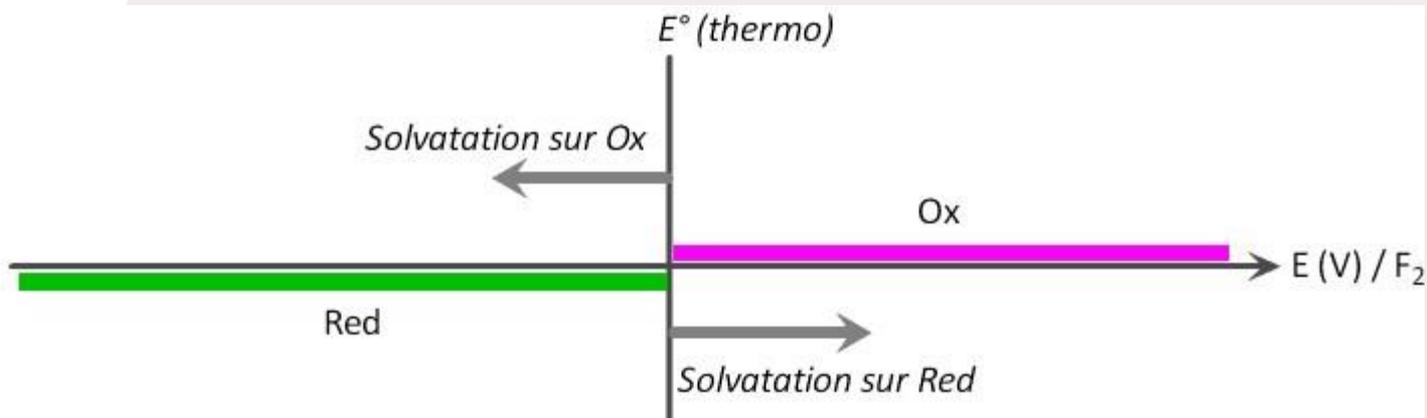








$$\Delta E_{\text{solvation}} = E^\circ - k * \log \gamma(\text{Red}) + k * \log \gamma(\text{Ox})$$



$$\Delta E_{\text{solvation}} = E^\circ - k * \log \gamma(\text{Red}) + k * \log \gamma(\text{Ox})$$

Coefficients d'activité

Coefficient de diffusion

$D_{(UF_x)}$



- Voltammétrie cyclique
- Chronoampérométrie



LiF-ThF₄-UF₄

LiF-ThF₄-UF₃

UF₄

UF₃

OCP

$$E_{(UF_3/U)} = E_{(UF_3/U)}^0 + \frac{2.3RT}{3F} \log \frac{x(UF_3)\gamma(UF_3)}{a(F^-)^3}$$

LiF-ThF₄-UF₃

Coefficient d'activité

$\gamma(UF_x)$



Electrodépôt de U



Mesure de l'OCP

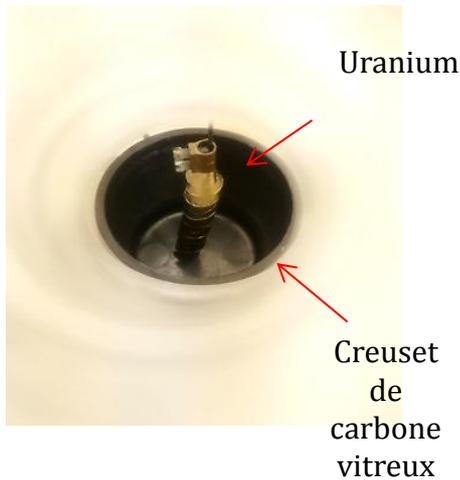
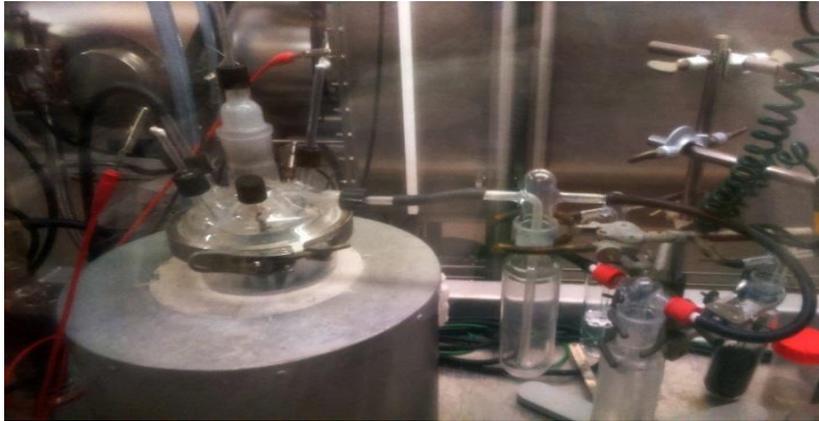
OCP

$$E_{(UF_4/UF_3)} = E_{(UF_4/UF_3)}^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{x(UF_4)\gamma(UF_4)}{x(UF_3)\gamma(UF_3)a(F^-)}$$

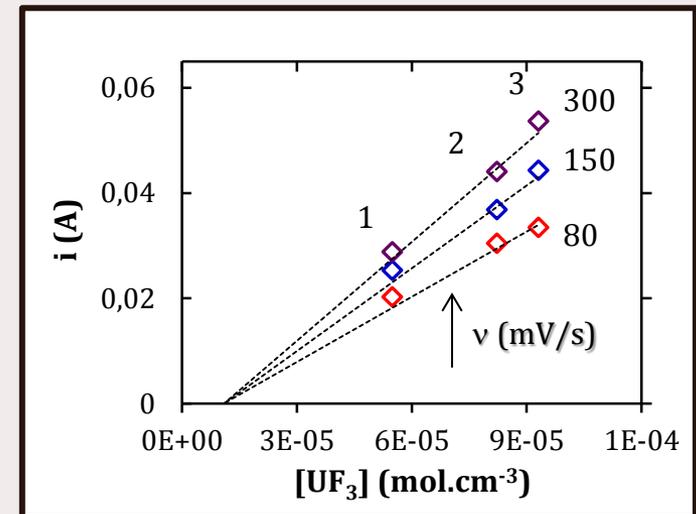
UF₃

UF₄

LiF-ThF₄-(UF₄/UF₃)



- Electrolyse à partir de U métal
 - A potentiel imposé

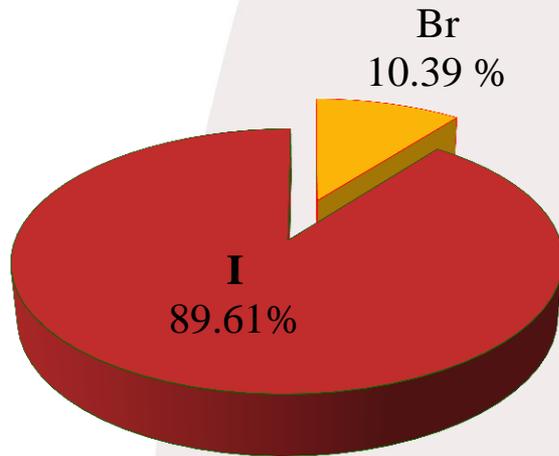


Electrode de travail: U (électrolyse) et Mo (analyse)
 Electrode de référence : Pt
 Contre-electrode: graphite

Résultats: paramètres calculés pour UF_3 et UF_4 dans LiF-ThF_4 à 650°C

	$\log \gamma$	D ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)
UF_3	-0.6	2.7
UF_4	-4.1	1.1

Distribution des halogènes dans le cœur du MSFR

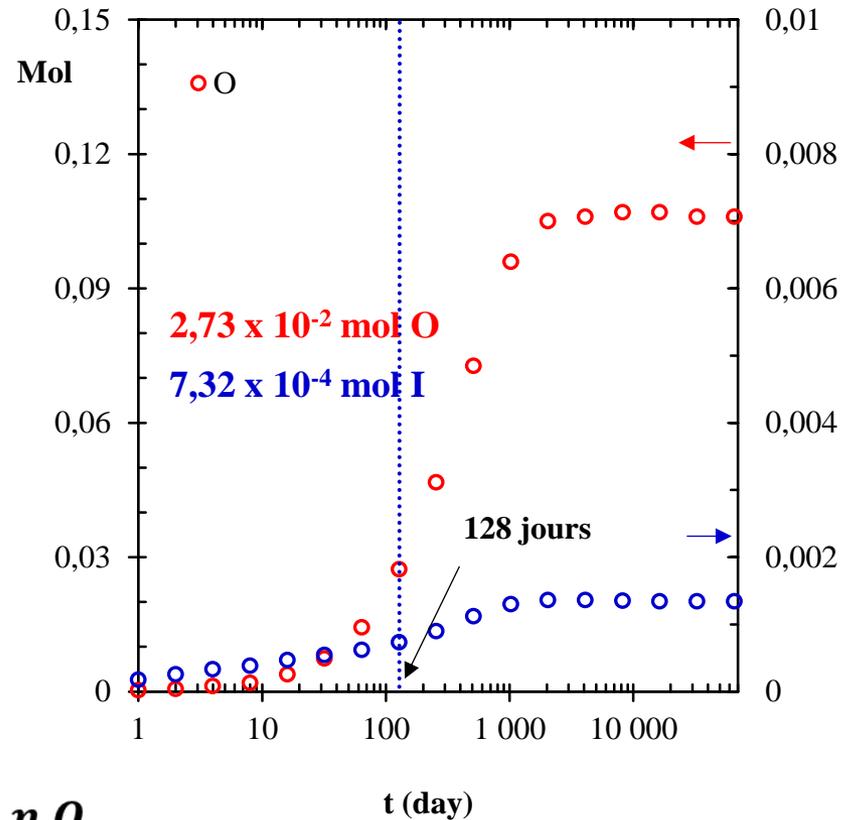


Etape préconisée pour l'extraction des halogènes :
Fluoration

Formes chimiques possibles de I:

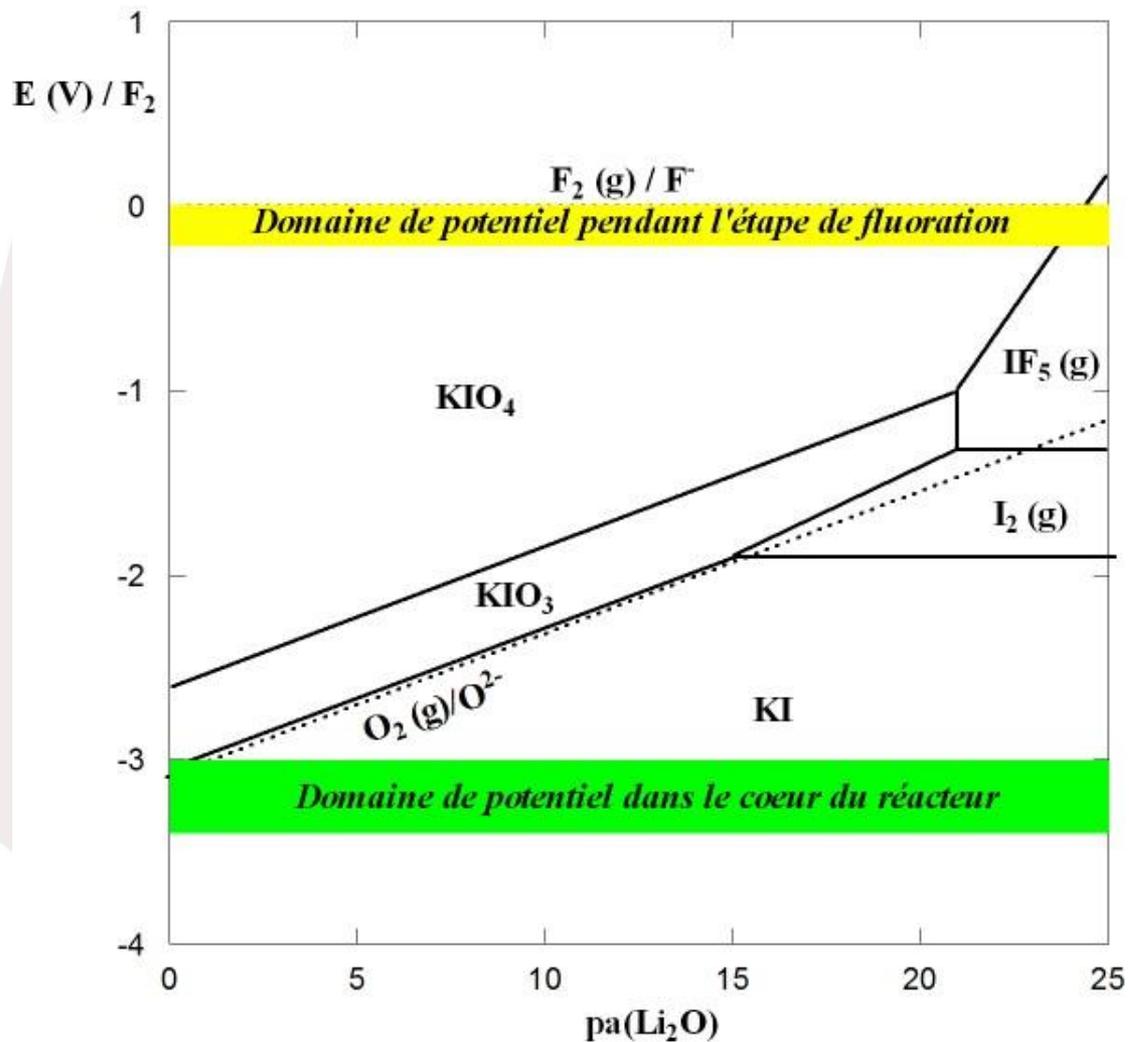


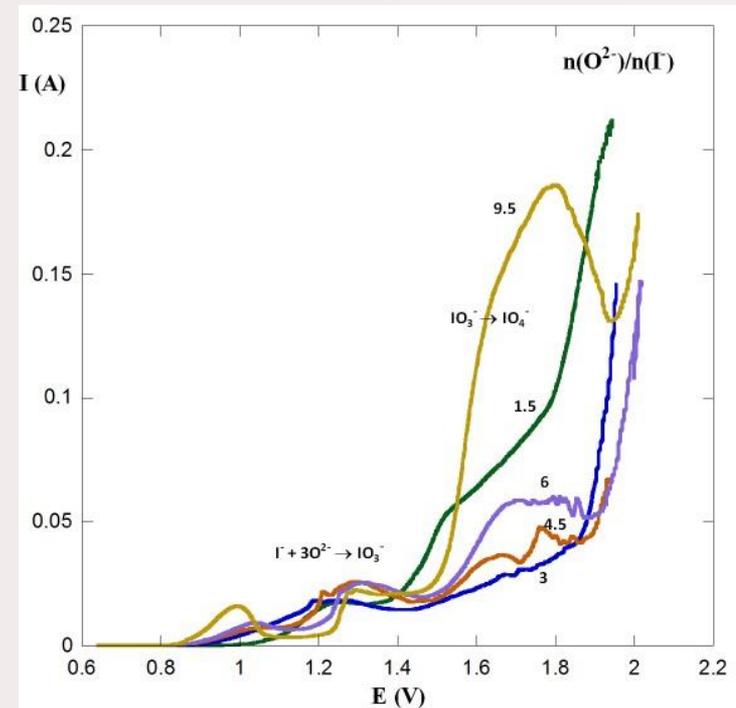
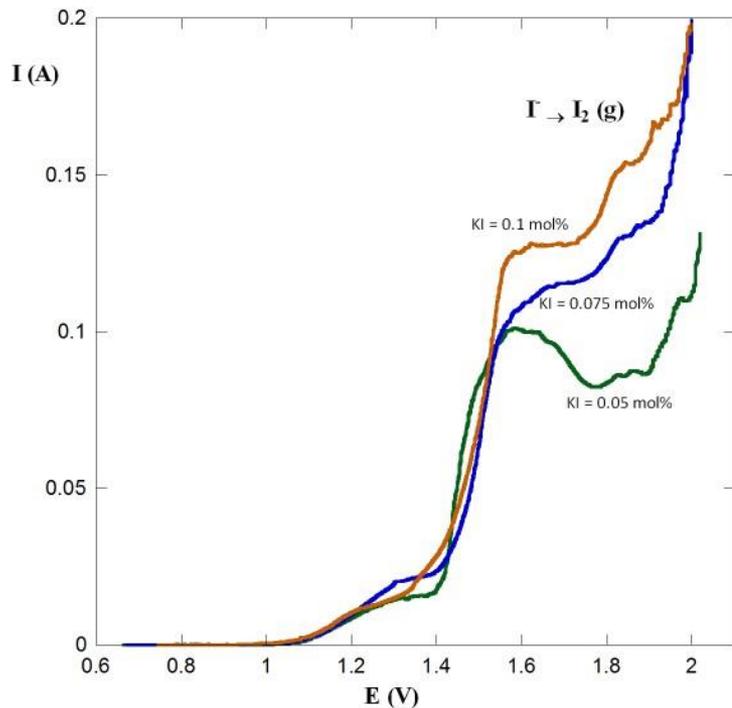
Inventaire du MSFR



$$\frac{n O}{n I} = 37,3$$

Diagramme thermodynamique de stabilité de l'iode à 500°C





- sans oxyde: oxydation de I^- en I_2 gazeux :
 - Extraction possible par fluoration
- en présence d'oxydes: oxydation de I^- en iodate ou périodates solubles :
 - Pas d'extraction et pollution du sel par IO_3^- et/ou IO_4^-

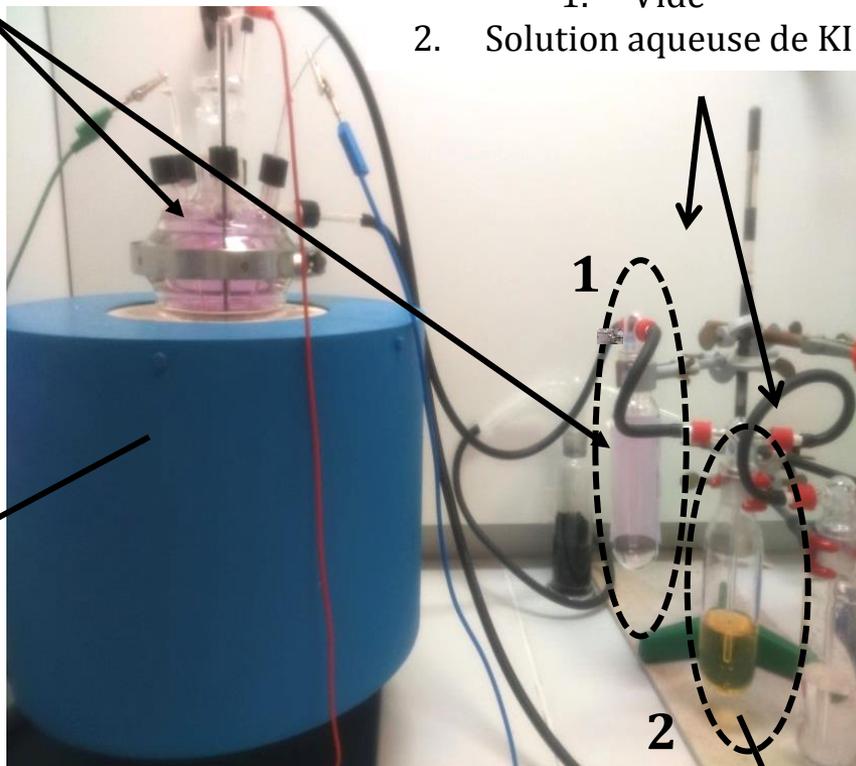
Sel inactif

Emission d'un gaz violet

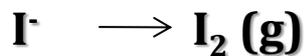
Caractéristique de la formation de I₂

Flacon de garde

1. Vide
2. Solution aqueuse de KI

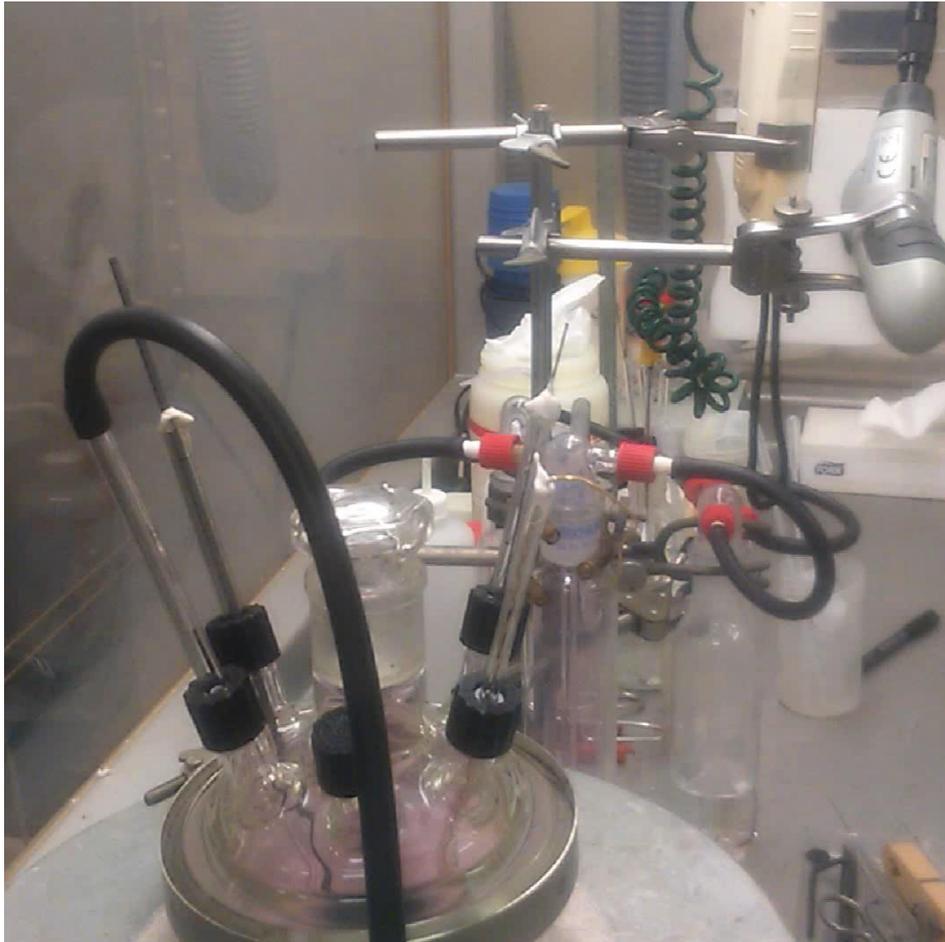


Prélèvement de sel + analyse

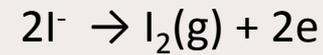


Prélèvement de la solution + analyses UV, ICP, titrage colorimétrique

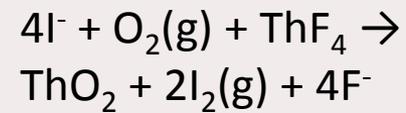
LiF-ThF₄



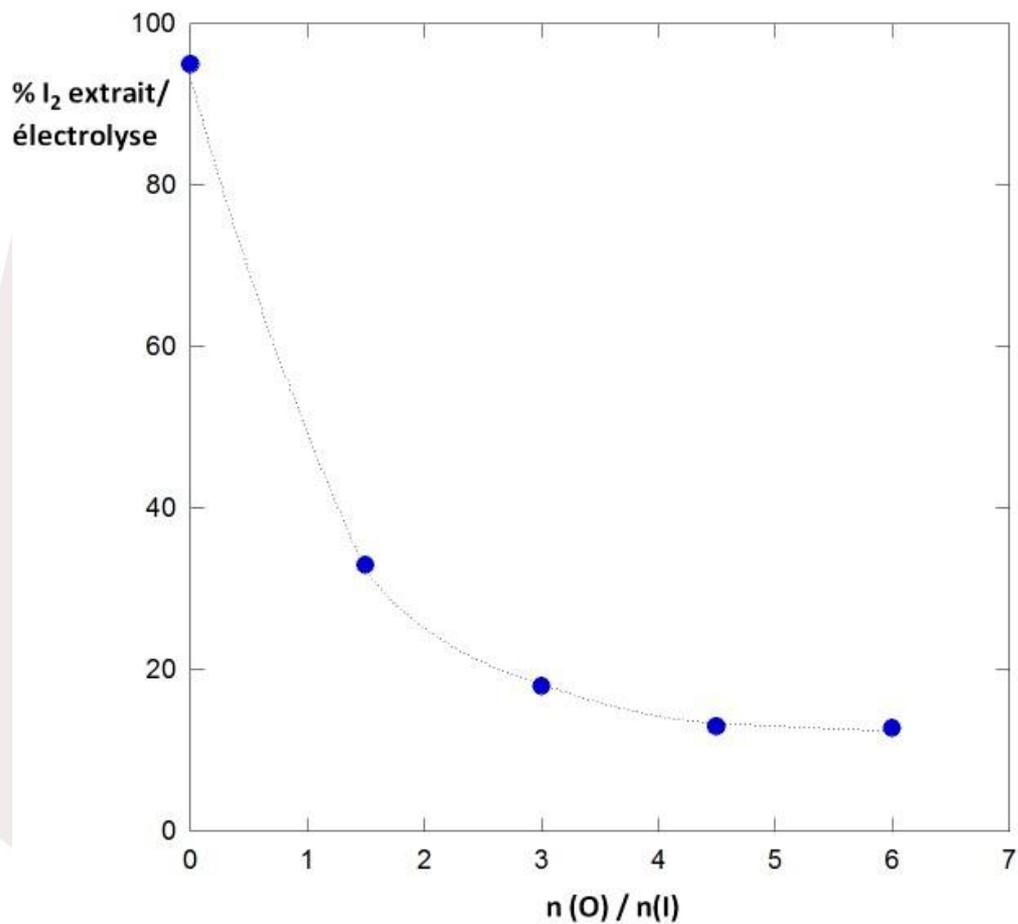
Réaction électrochimique:



Réaction chimique avec O₂:



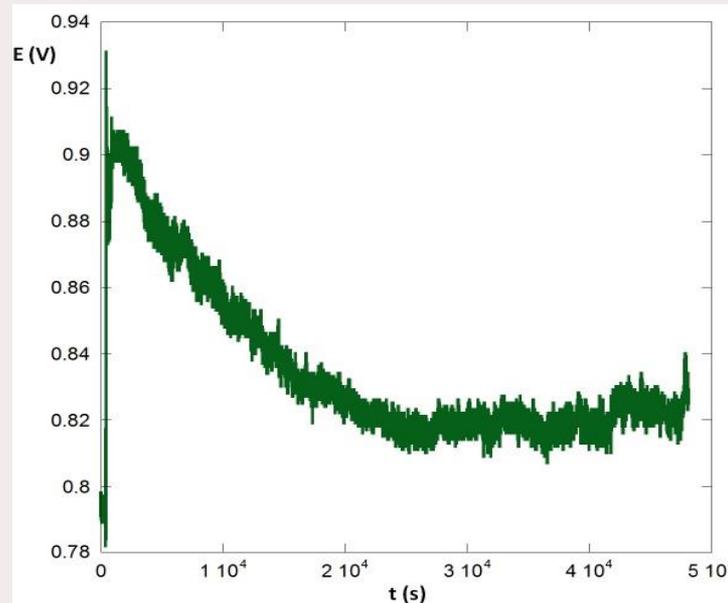
Influence des oxydes sur la formation de I_2 dans le FLiNaK à 500°C



Influence des oxydes sur la formation de I_2 dans le FLiNaK à 500°C

En présence d'oxydes, après électrolyse, le sel fondu contient des iodates ou périodates.

- Les iodates sont naturellement réduits dans le sel fondu : E_{sel} diminue dans le temps et on retrouve la coloration jaune caractéristique de l'iode dans les flacons laveurs.

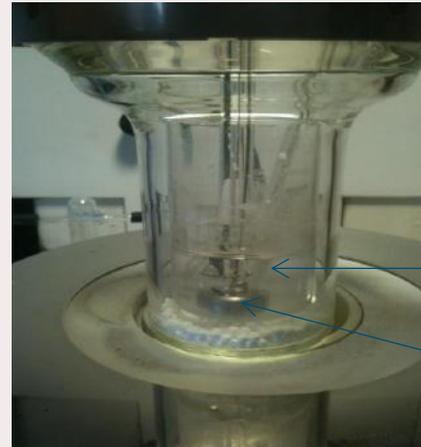
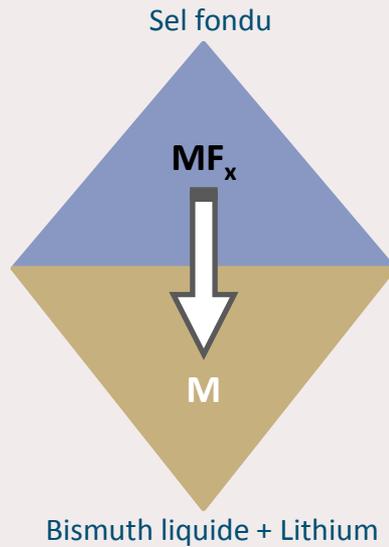


- Par réduction, ils produisent I_2 puis I^-
- Ils réagissent avec du bismuth liquide pour former I_2 et $Bi(III)$ soluble.

Nécessité de faire une « pause » entre la fluoration et l'extraction réductrice pour que le potentiel du sel diminue

- **Principe**

Dans le cas du traitement du combustible MSFR:

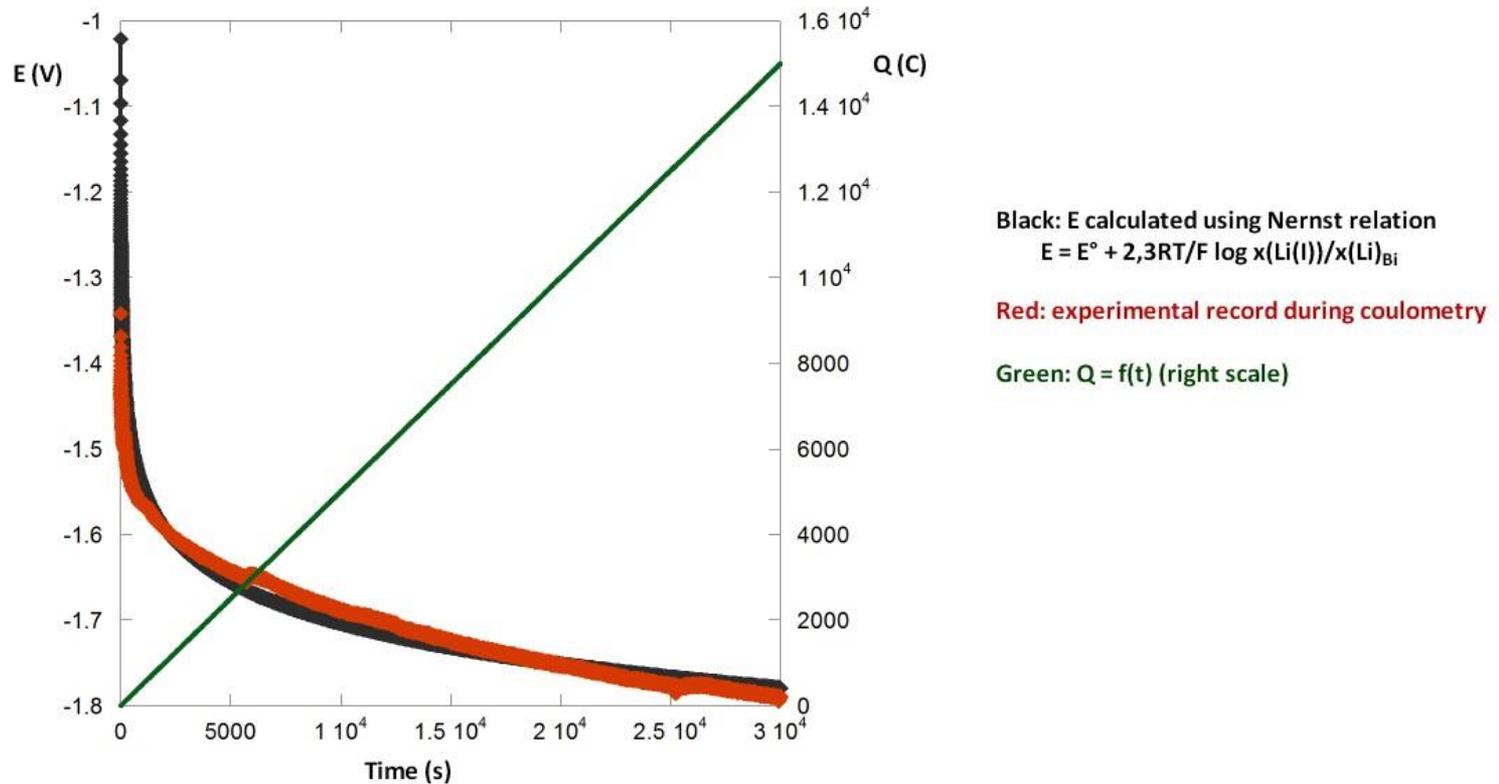


Sel fondu

Métal liquide (Bi-Li)

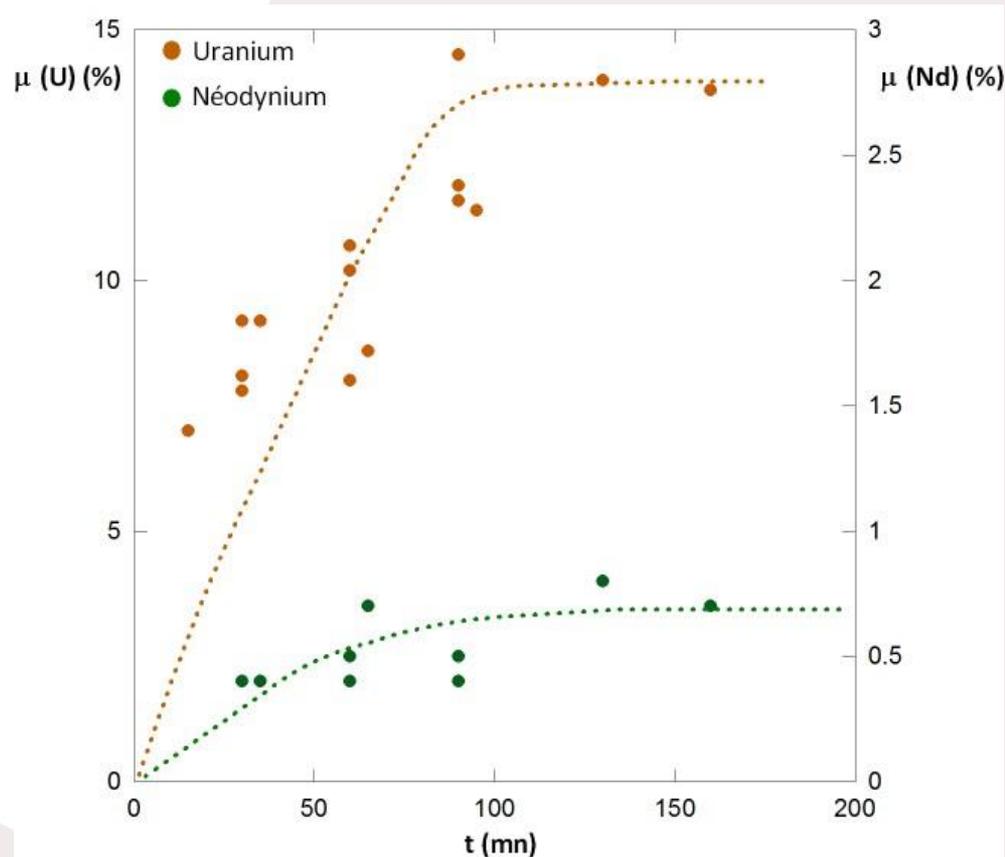
La sélectivité et l'efficacité de l'extraction sont régies par la quantité de Li dans le Bi (potentiel redox) et les volumes des deux phases.

- Etape n°1: Préparer les nappes métalliques liquides de Bi-Li de composition pré-définies
Préparation par électrolyse du sel fondu LiCl-LiF (70-30 mol%) à 550°C



La simulation de la courbe $E = f(t)$ montre une cinétique rapide de réduction de Li^+ dans Bi

- **Bi-Li (10 mol%) // LiF-ThF₄-UF₄-NdF₃ (≈ 77-23-0,2-0,1 mol%)**



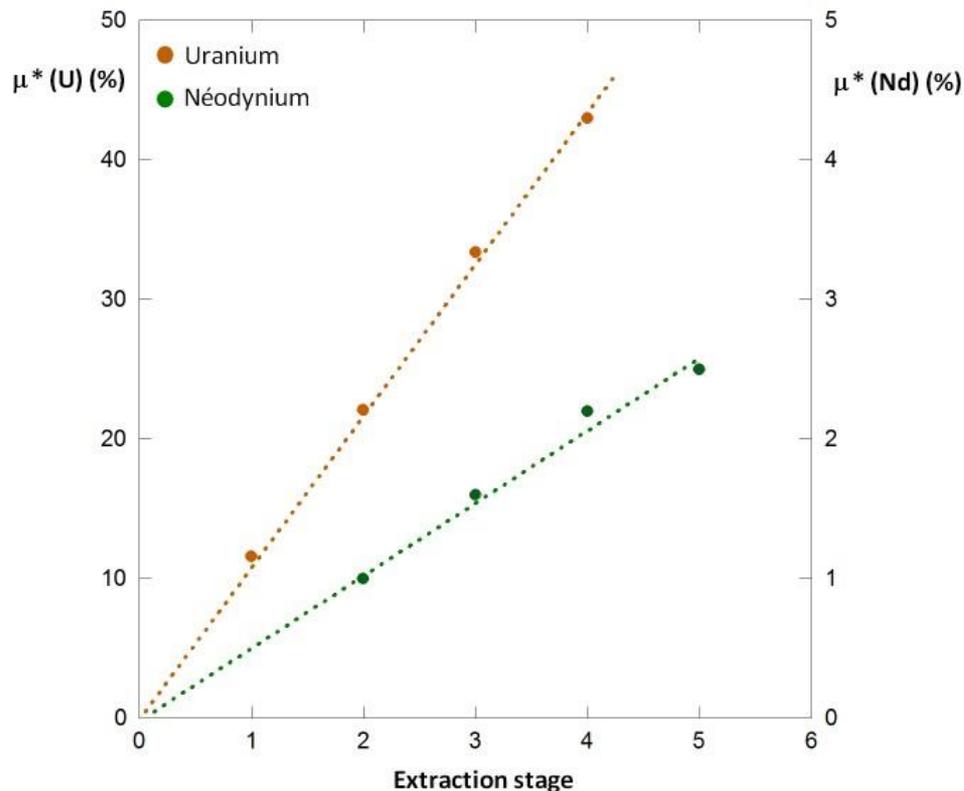
L'efficacité d'extraction tend vers une constante après 100 minutes.

Efficacités faibles.

Réduction simultanée du thorium dans le bismuth mais sa solubilité est faible (< 1 mol%).

Probablement formation d'un composé inter-métallique Bi-Th qui bloque l'interface.

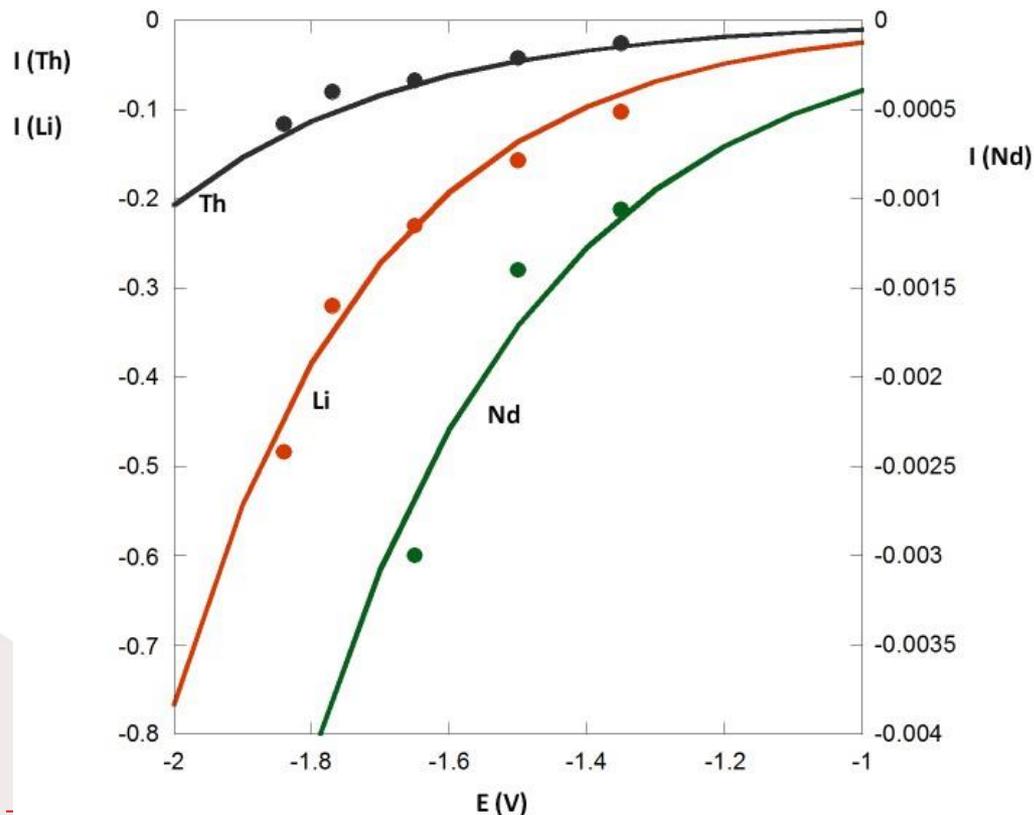
- **Modification des conditions expérimentales – extraction multi-étages**



Pas de modification de l'efficacité. Grande reproductibilité des résultats.
Extraction limitée par une étape cinétiquement lente.

- Extraction par électrolyse de $\text{LiF-ThF}_4\text{-NdF}_3$ sur Bi liquide à courant imposé

L'analyse des courbes $E = f(t)$ enregistrées pour différents courants imposés et les analyses ICP-AES de la nappe de Bi après chaque électrolyse permet de construire une courbe i - E stationnaire pour les 3 éléments, Li, Th et Nd.



La relation de Nernst n'est pas en accord avec les courbes
→ limitation cinétique

La quantité de Nd extrait dépend du potentiel imposé et du temps d'électrolyse.

$$N_{(\text{Nd extracted})} = I(\text{Nd}) \cdot t / 3F$$

Après 60 mn, efficacité = 1.5%

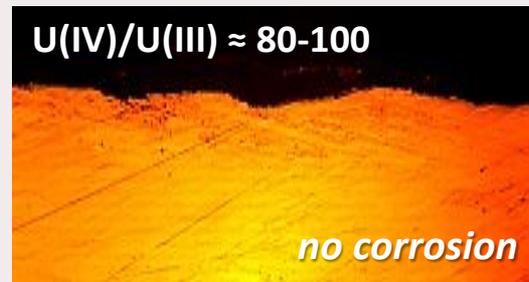
Electrolyse: option pour le procédé d'extraction

Influence du potentiel redox sur la réaction de corrosion

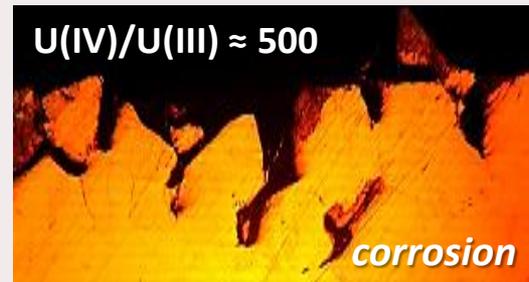
Mesures in-situ du potentiel et contrôle

$$E_{\text{salt}} = E^{\circ'}_{\text{UF}_4/\text{UF}_3} + \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{[\text{UF}_4]}{[\text{UF}_3]}$$

- Tests de corrosion en fonction de $[\text{UF}_4]/[\text{UF}_3]$



$\Delta E = 145 \text{ mV}$



Merci pour votre attention