

comportement d'éléments d'intérêts en milieux de fluorures fondus; application à la séparation :

Pierre Chamelot, Mathieu Gibilaro, Laurent Massot

Laboratoire de Génie Chimique UMR-5503

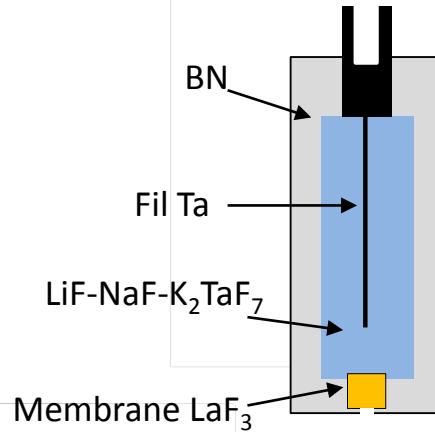
Université P. Sabatier

Toulouse

Les équipements



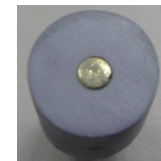
Cellules / Fours



Electrode de référence stable en milieux fluorures



Électrode tournante



Au



- * 8 fours (200 à 1200 ° C)
- * 8 potentiostats (10 A)
- * 4 boîtes à gants
- * 1 salle dédiée à l'étude des actinides (U, Th)

Les outils d'analyses



MEB-EDS



ICP-AES



Analyseur O-N-H



Préparation d'échantillons



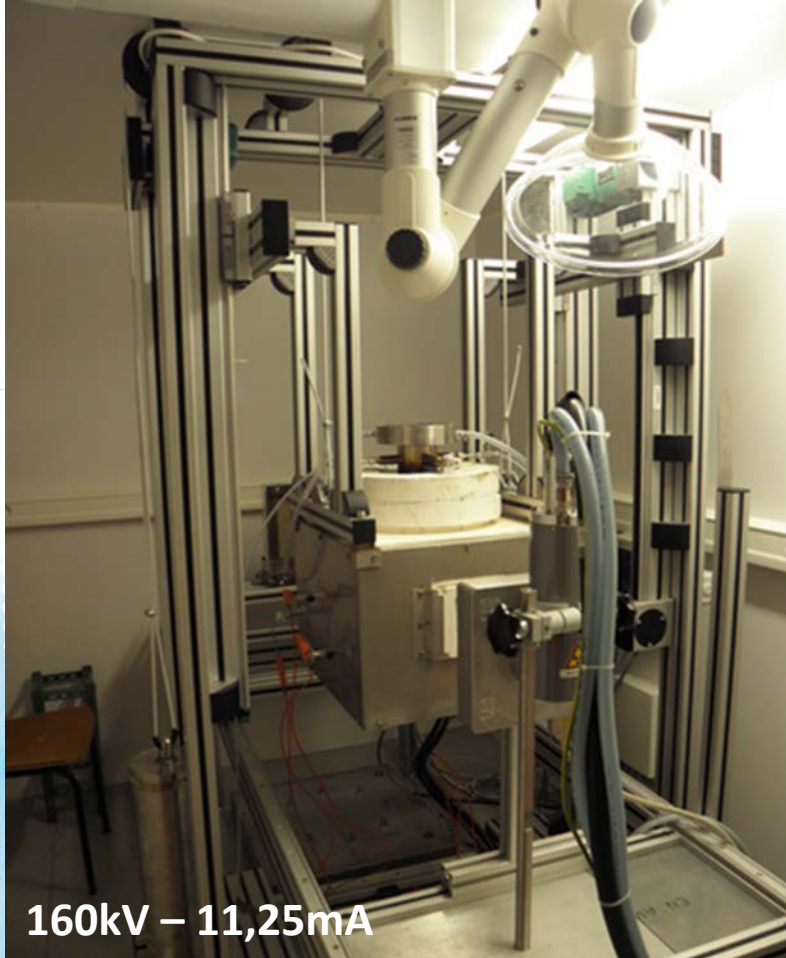
FTIR



ATG-DSC

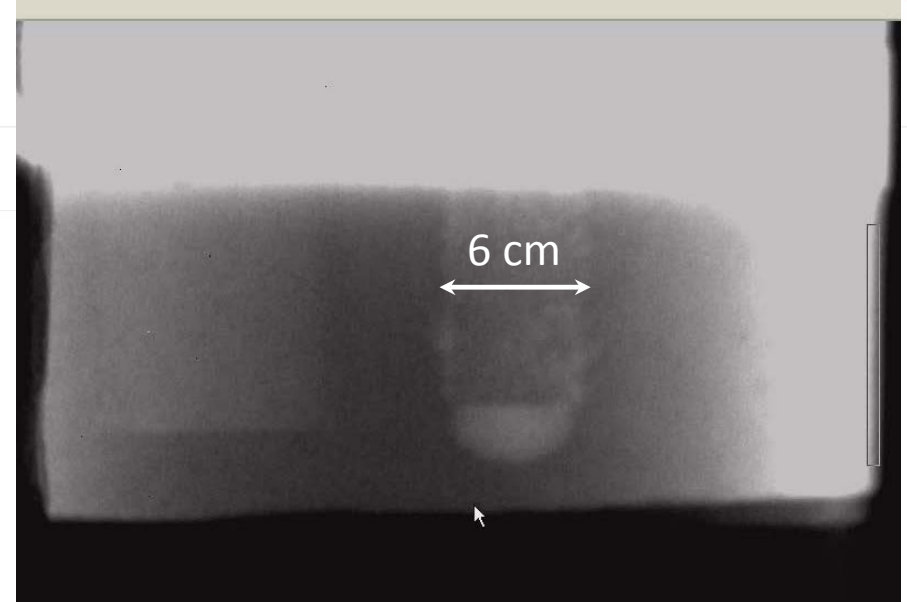


Microscope metallo.



160kV – 11,25mA

Chaîne d'imagerie X



Bulle de CO_2 sur anode C
bain cryolitique 1000°C

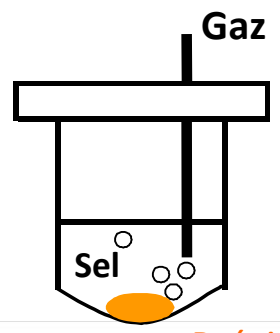
3 principaux axes de recherches

- ✓ Données physico-chimiques / thermodynamiques :
 - validation des données existantes
 - détermination de données

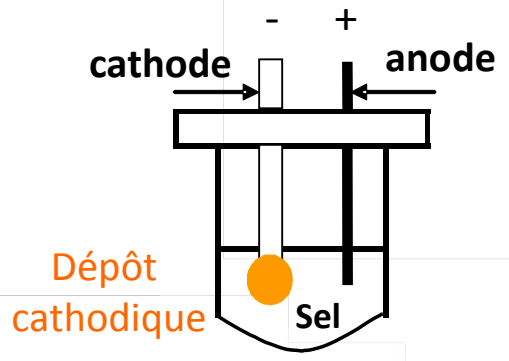
- ✓ Processus cathodiques : métaux, composés, alliages
 - séparation / extraction pour le retraitement (nucléaire)
 - nouveaux matériaux (carbures, nitrures, borures...)
 - (électro)raffinage
 - traitement de surface

- ✓ Processus anodiques
 - Anode inerte
 - Corrosion en milieux fondus

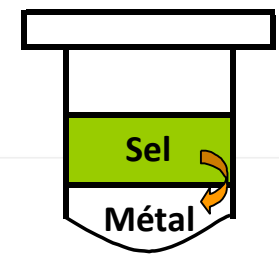
Procédés d'extraction par voie pyrochimique:



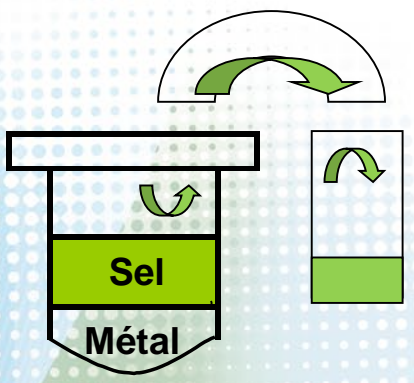
Précipité
Précipitation



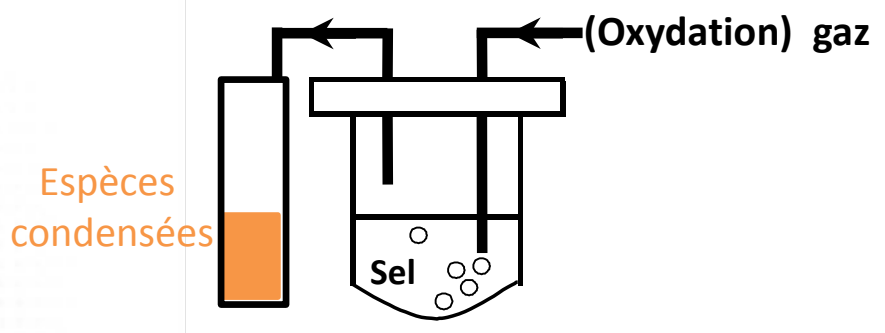
Dépôt par électrolyse



Extraction (réductrice) liquide-liquide



Distillation



extraction(réactive) par gaz

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures :

Exemple de Th

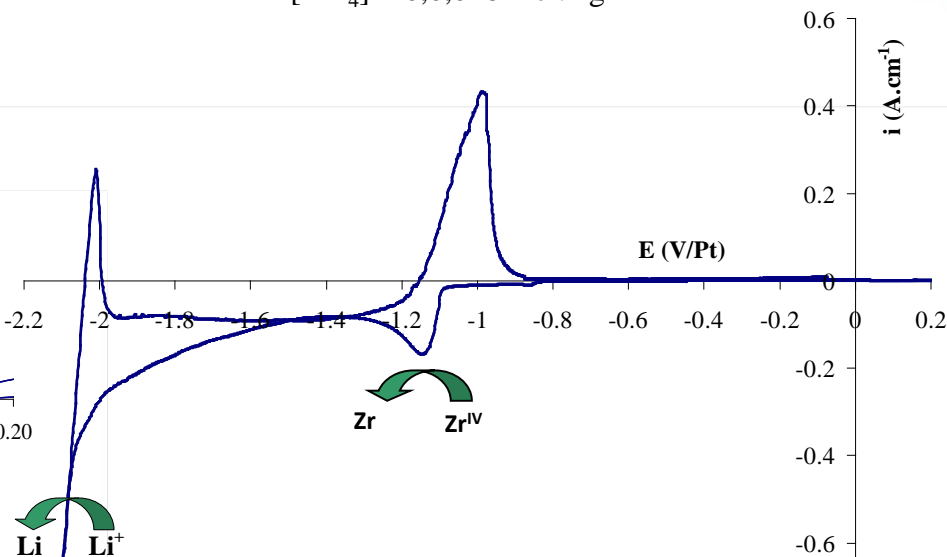
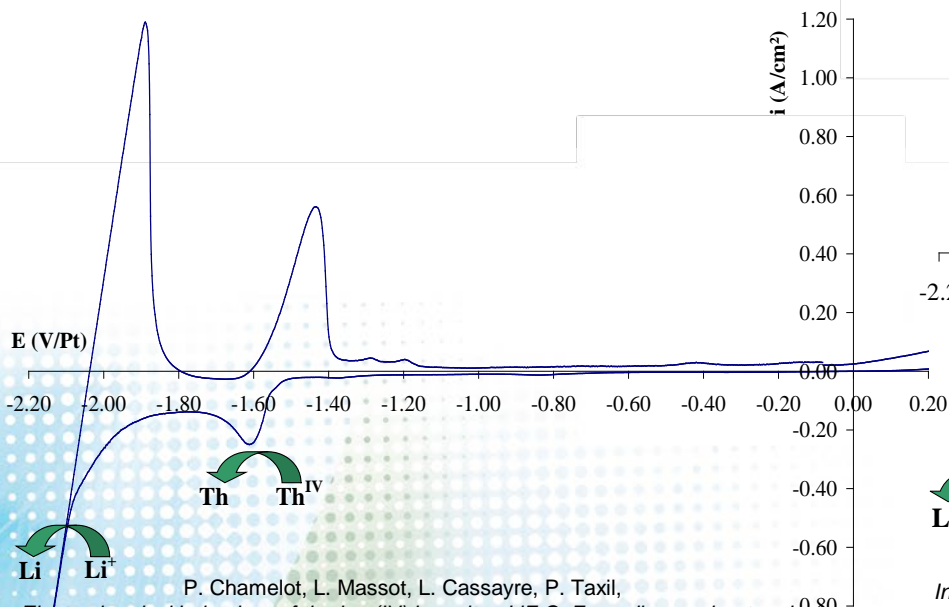
Exemple de Zr

Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Mo à 840°C

Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Mo à 840°C

[ThF₄] = 0,052 mol.Kg⁻¹

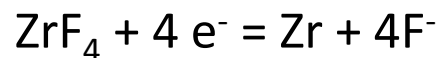
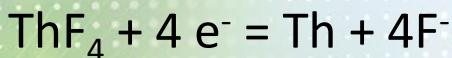
[ZrF₄] = 0,0046 mol.Kg⁻¹



P. Chamelot, L. Massot, L. Cassayre, P. Taxil,
Electrochemical behaviour of thorium(IV) in molten LiF-CaF₂ medium on inert and reactive electrodes,
 Electrochimica Acta, vol.55 pp. 4758-4764.2010

M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil,
Investigations of Zr(IV) in LiF-CaF₂: stability with oxide ions and electrochemical pathway on inert and reactive electrodes,
 Electrochimica Acta, vol.95 pp. 185-191. 2013

Mécanisme de réduction en 1 étape échangeant 4 électrons



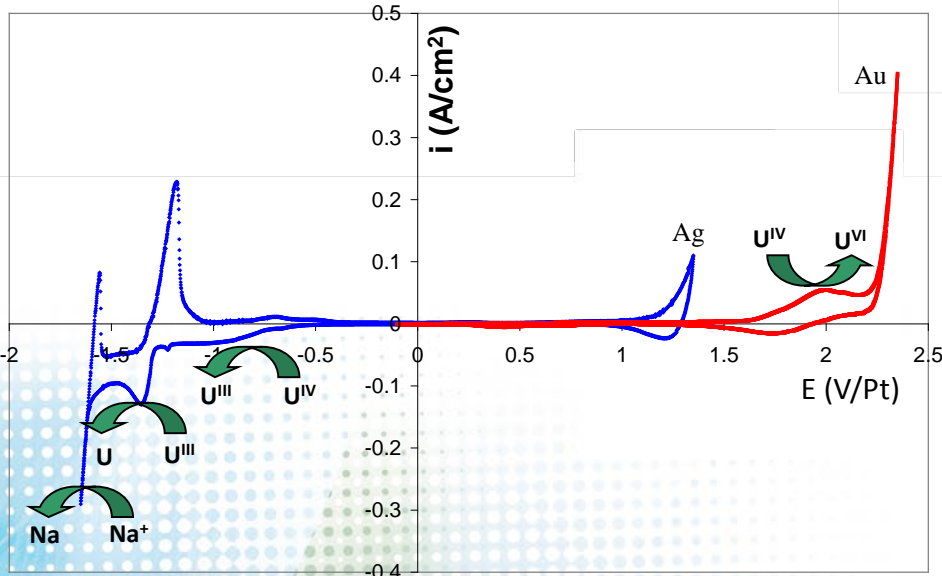
Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures

Exemple de U

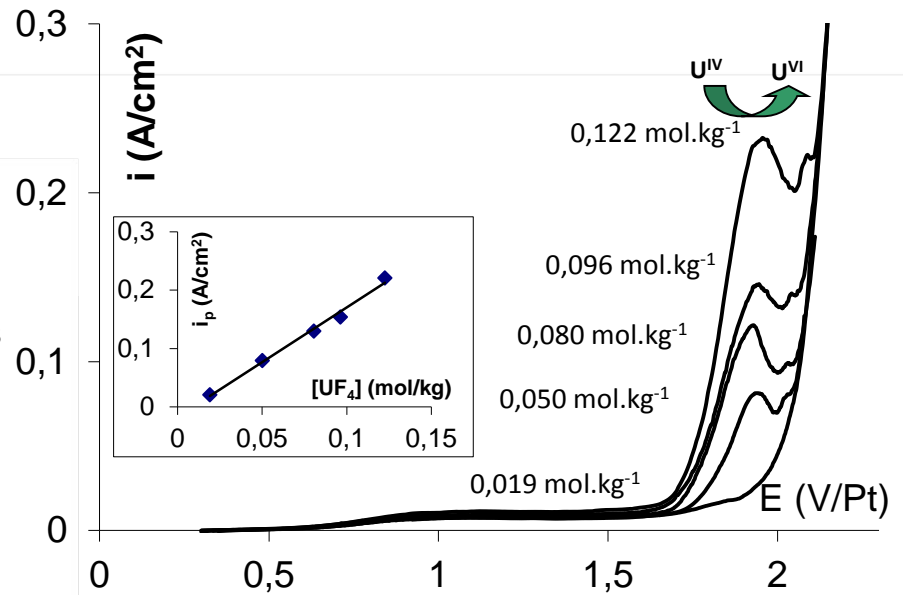
Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Ag et Au à 750°C

Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Au à 750°C

[UF₄] = 0,034 mol.Kg⁻¹

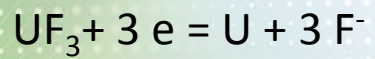
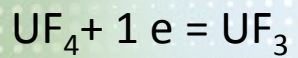


Hamel, P. Chamelot, A. Laplace and P. Taxil
Reduction Processes of uranium(IV) and uranium(III) in molten fluorides.
Electrochimica Acta, vol. 52 pp 3995-4003. 2007

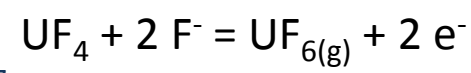
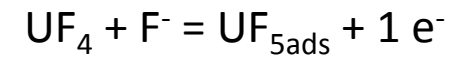


Mécanisme de réduction de UF₄ en 2 étapes :

2 réactions successives



Mécanisme d'oxydation de UF₄ en 2 étapes :
2 réactions compétitives:



Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures :

Cas de U : Caractérisation des gaz anodiques

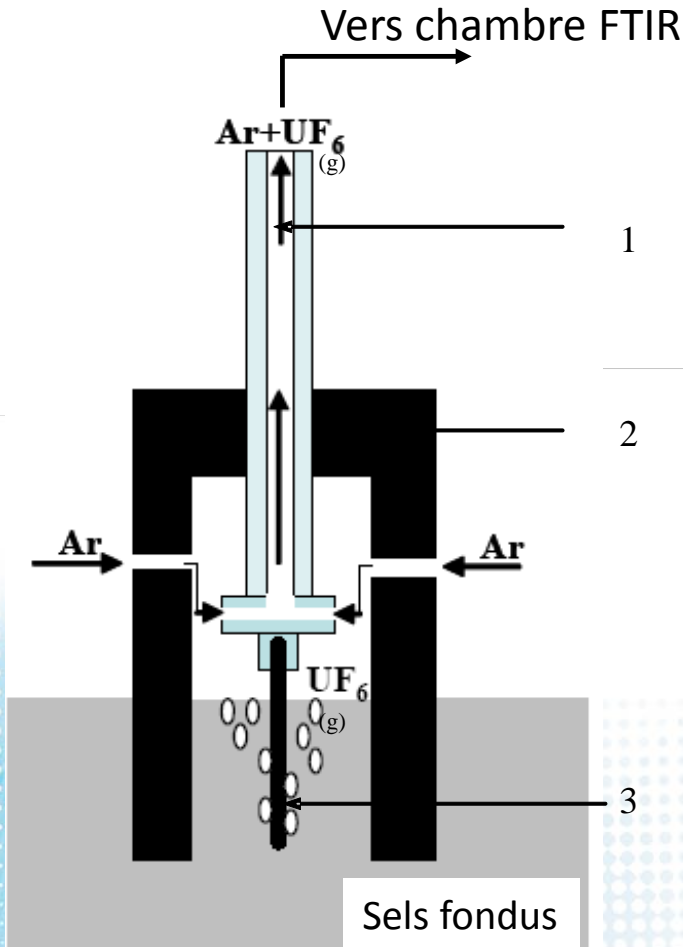
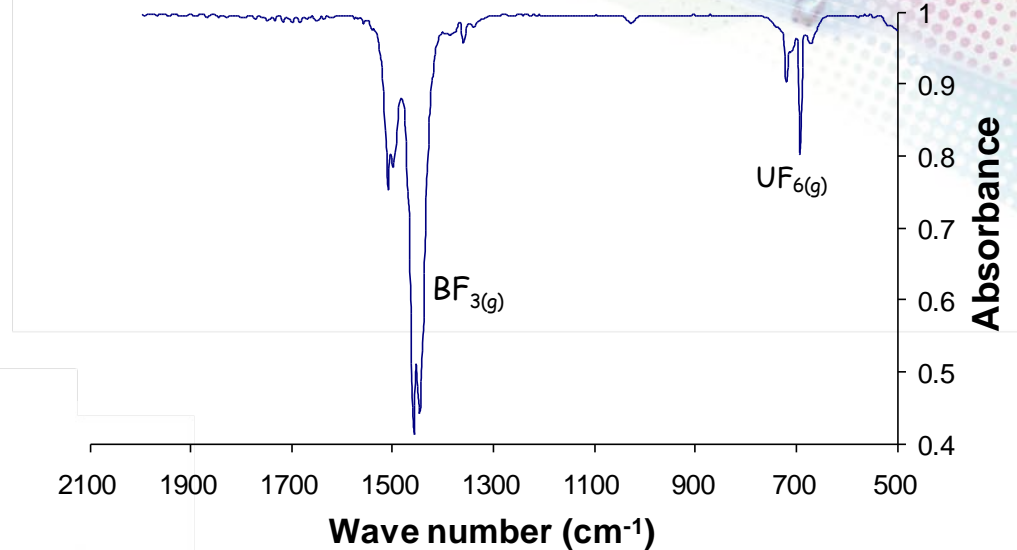
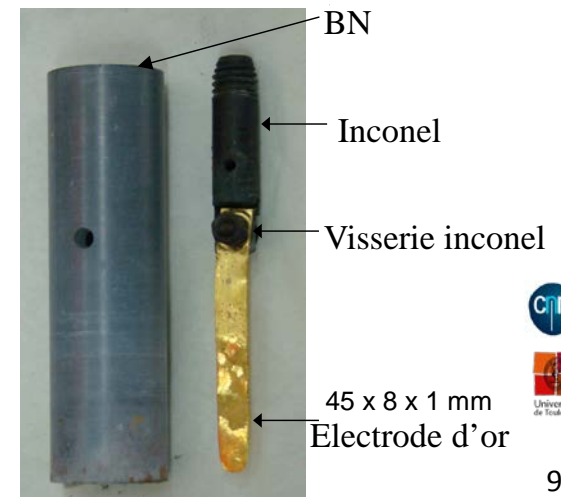


Schéma du collecteur de gaz

- (1) : tube inconel/ amenée de courant
- (2) : collecteur(BN)
- (3) : électrode d'or



Spectre IR des gaz produits par électrolyse en oxydation sur électrode dans $\text{LiF-CaF}_2\text{-UF}_4$ (0,067 mol/kg) à 820°C , $i = 80 \text{ mA/cm}^2$

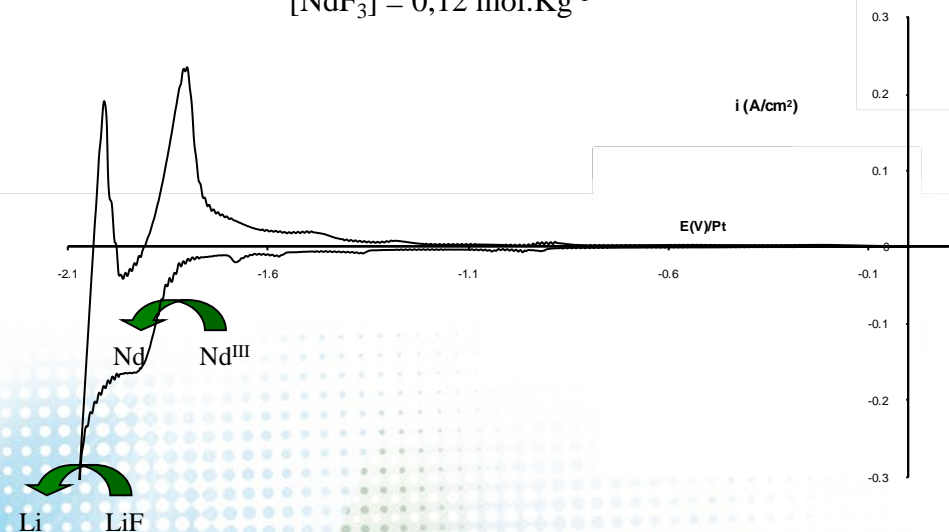


Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures :

Exemple de Nd

Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Mo à 810°C

[NdF₃] = 0,12 mol.Kg⁻¹

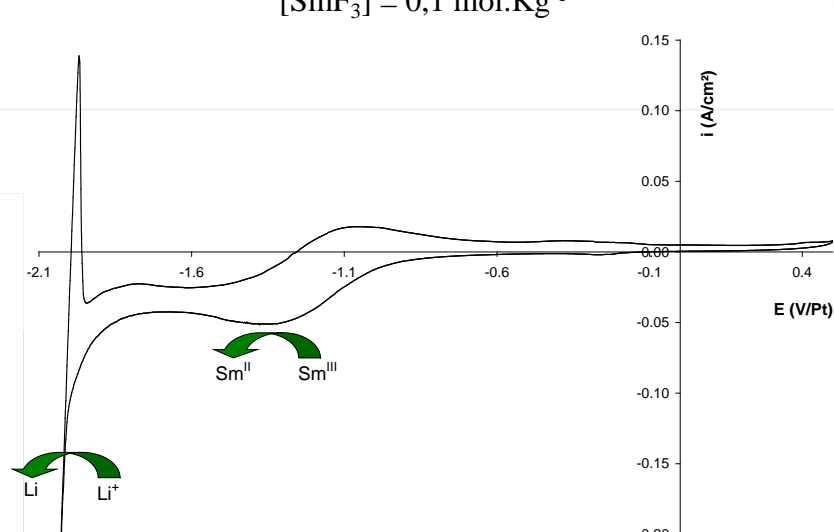


C. Hamel, P. Chamelot and P. Taxil
Neodymium (III) cathodic processes in molten fluorides.
 Electrochimica Acta, Vol 49 pp 4467-4476, 2004.

Exemple de Sm

Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Mo à 850°C

[SmF₃] = 0,1 mol.Kg⁻¹



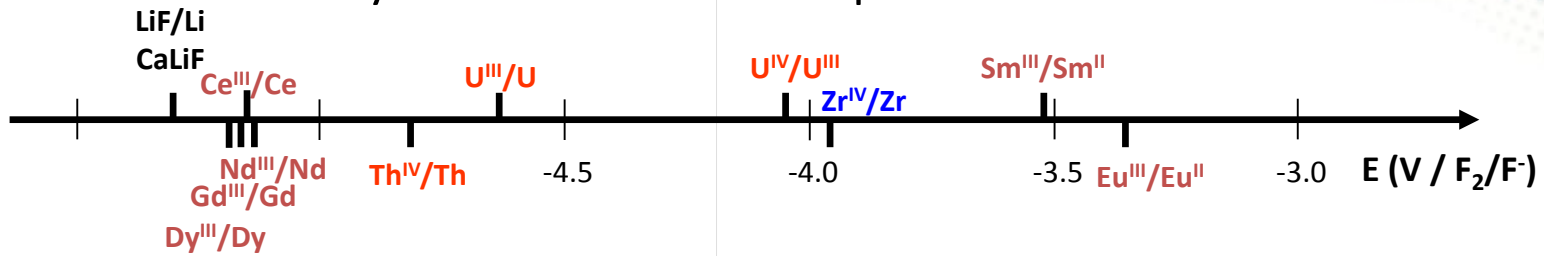
L. Massot, P. Chamelot and P. Taxil
Cathodic behaviour of samarium(III) in LiF-CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes.
 Electrochimica Acta, Vol 50 pp 5510-5517, 2005.

2 types de mécanisme de réduction des éléments étudiés

- 1 étape : La, Nd, Pr, Ce, Gd, Dy, Er
- 2 étapes : Sm, Eu, Yb

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures :

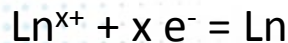
Synthèse : échelles des potentiels en réduction :



Extraction des lanthanides par électrolyse sur cathode inerte impossible en présence de ThF_4

Utilisation d'électrodes réactives :

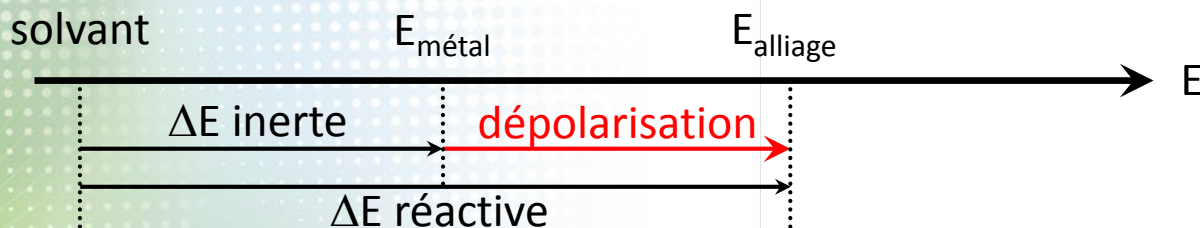
Principe : Formation d'un alliage entre l'élément à déposer et l'électrode (solide ou liquide) plus noble.



$$E_{\text{métal}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ln^{x+}}}{a_{Ln(\text{métal})}} \right)$$

$$E_{\text{alliage}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ln^{x+}}}{a_{Ln(\text{alliage})}} \right)$$

$$a_{Ln(\text{alliage})} < 1 \implies E_{(\text{métal})} < E_{(\text{alliage})}$$

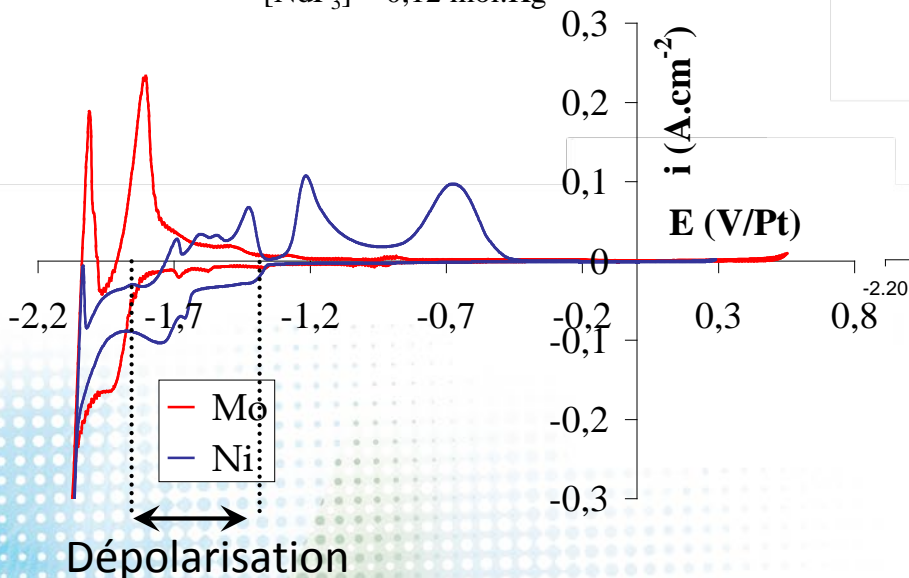


Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

Exemple de Nd avec Ni

Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Ni à 840°C

[NdF₃] = 0,12 mol.Kg⁻¹



- Dépolarisation lors de la réduction:

- de Nd sur Ni ~ 0,70 V

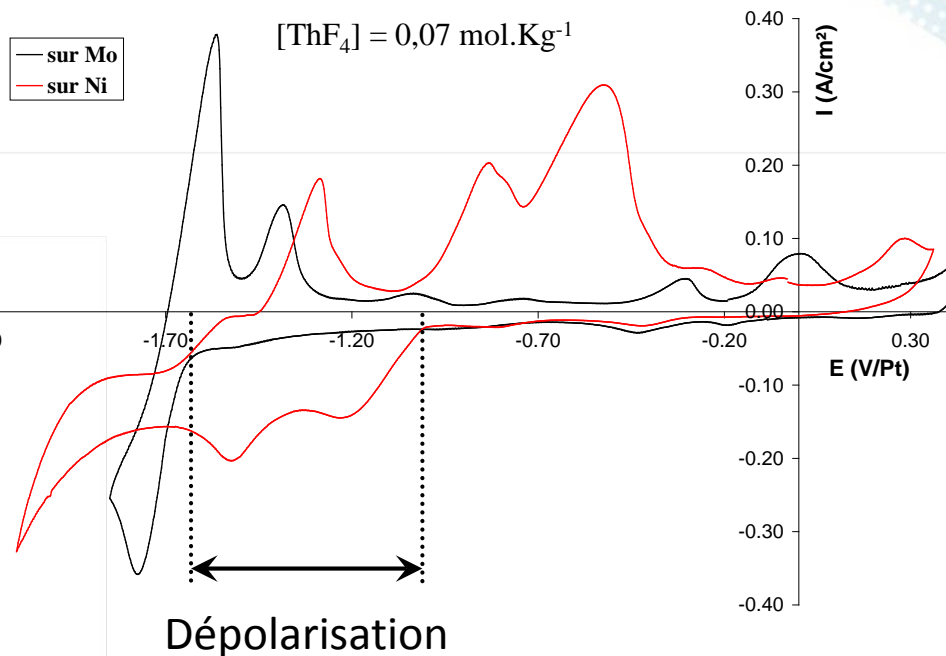
- de Th sur Ni ~ 0,5 V

- Formation d'alliages

Exemple de Th avec Ni

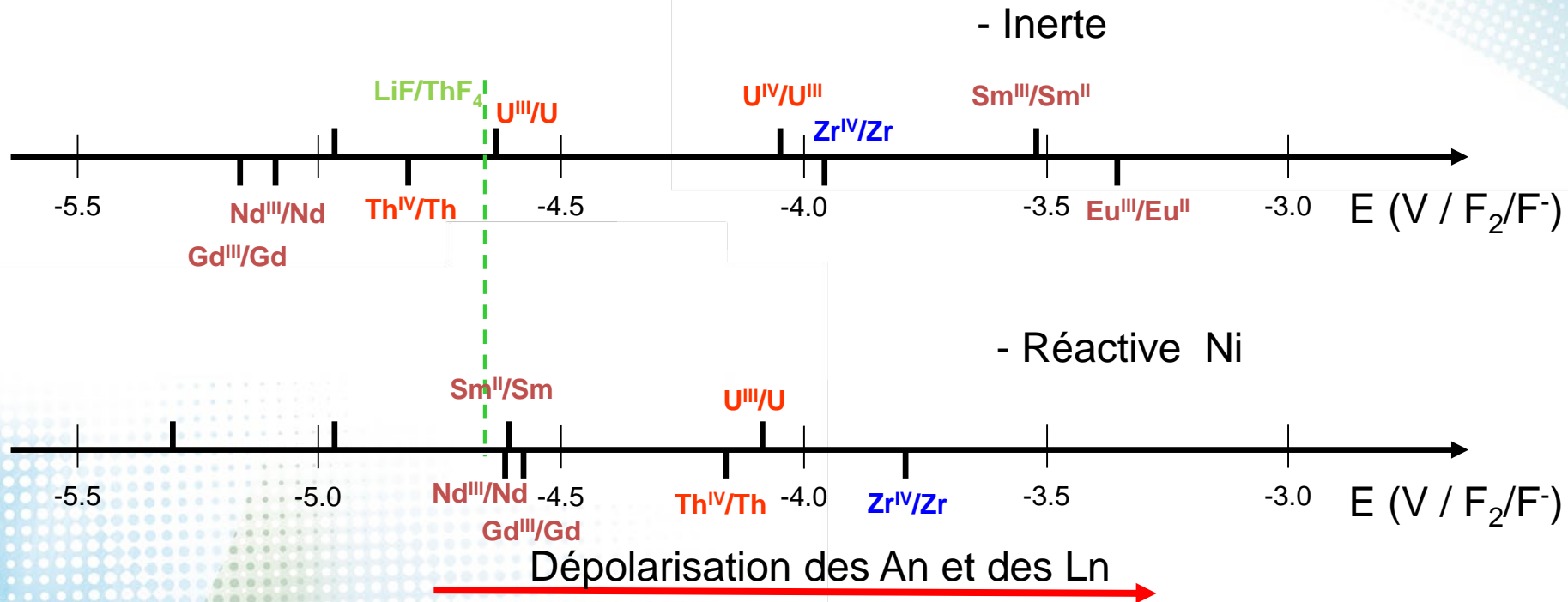
Voltammogramme cyclique (100 mV/s⁻¹) sur Ni à 840°C

[ThF₄] = 0,07 mol.Kg⁻¹



Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

échelles des potentiels expérimentaux en réduction sur électrodes inerte et Ni :



Pas d'alliages Ln-Th-Ni

Comportement de Th sur électrode de Ni-Ln?

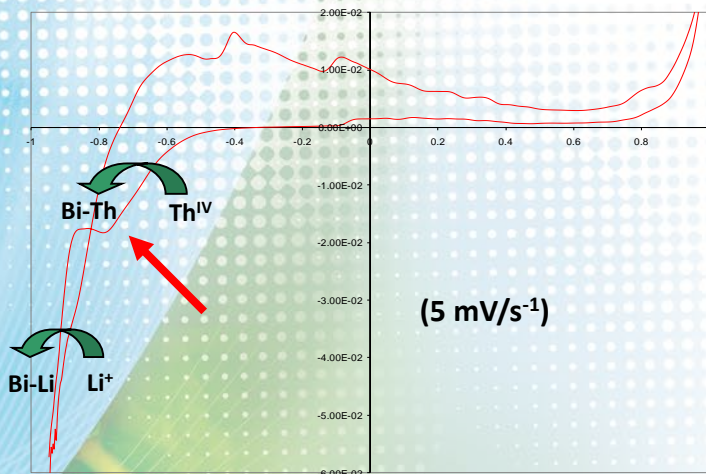
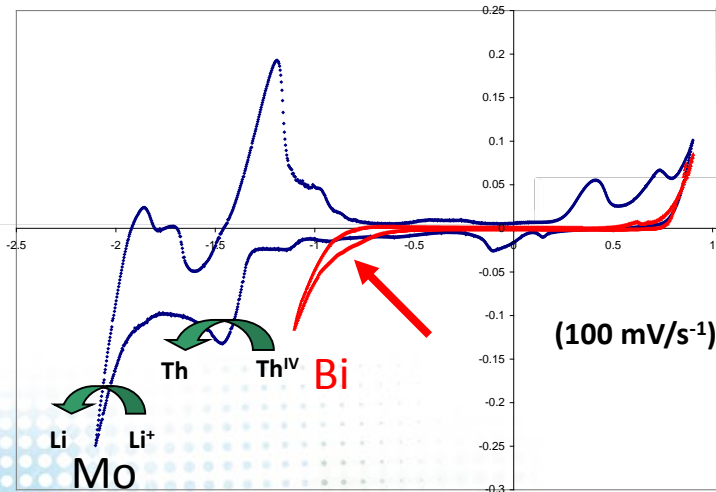
- comportement d'électrode inerte pour Th
- comportement d'électrode réactive pour Ln

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

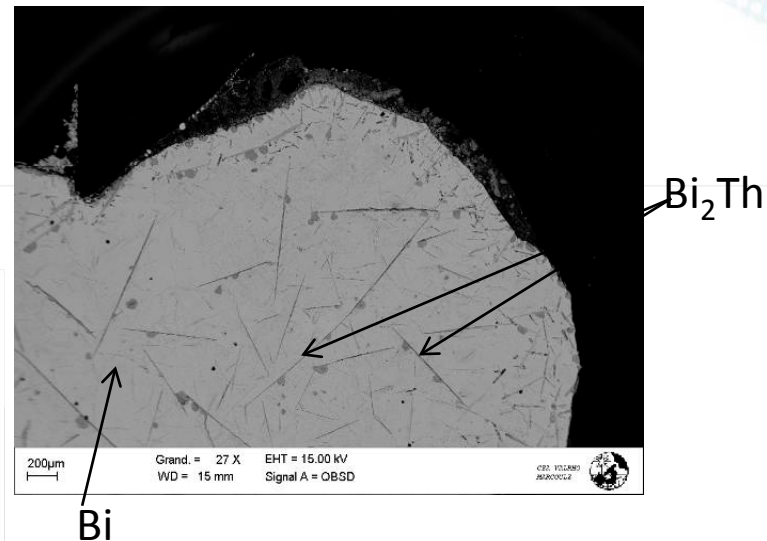
Exemple de Th sur Bi

Voltammogrammes cycliques sur Bi à 840°C

[ThF₄] = 0,13 mol.Kg⁻¹



Cathode de Bi après electrolyse (100 mA pour 30 min) dans LiF-CaF₂



Une étape de réduction de Th(IV) avant réduction de Li⁺ sur Bi .

dépolarisation sur Bi :

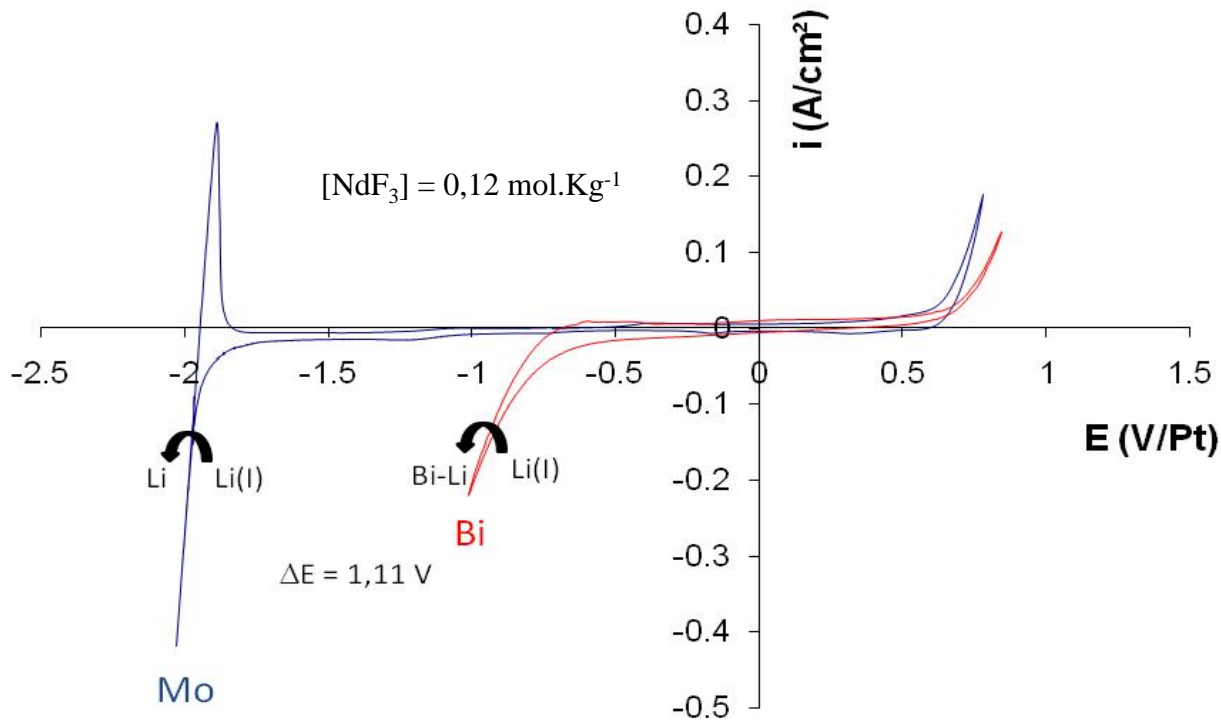
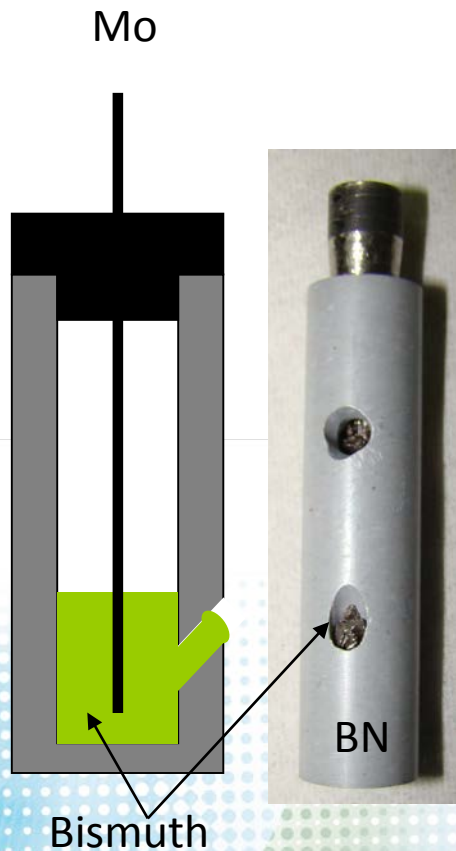
ThF₄ : ΔE ~ 0,5 V

LiF : ΔE ~ 1,00 V

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

Exemple de Nd sur Bi

Voltammogrammes cycliques (100 mV/s^{-1}) sur Mo et Bi à 840°C avec ou sans présence de Nd

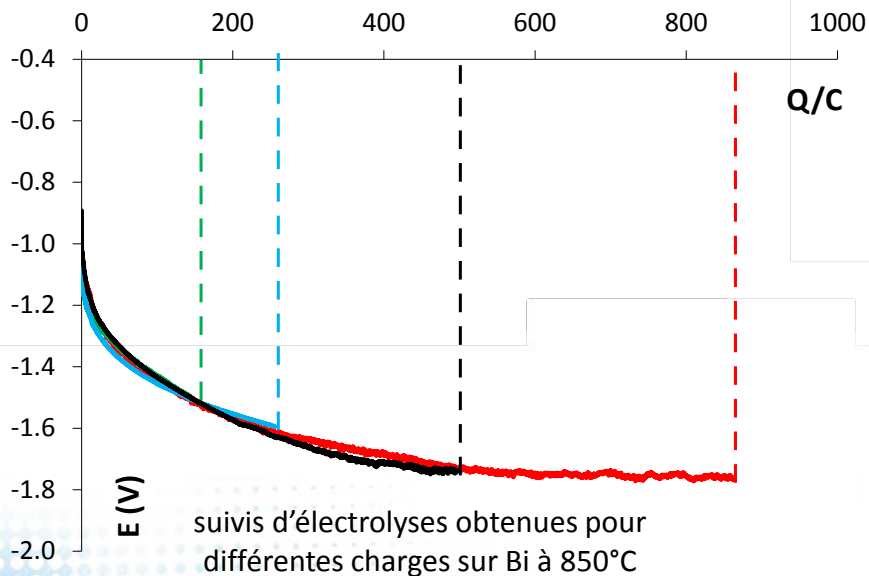


-réduction de NdF_3 pas observée sur nappe de Bi avant réduction de Li^+

-nécessité de diminuer le potentiel de réduction de Li^+ sur Bi pour extraire Nd

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

Evolution du potentiel de la nappe de Bi en fonction de la quantité de Li réduite :



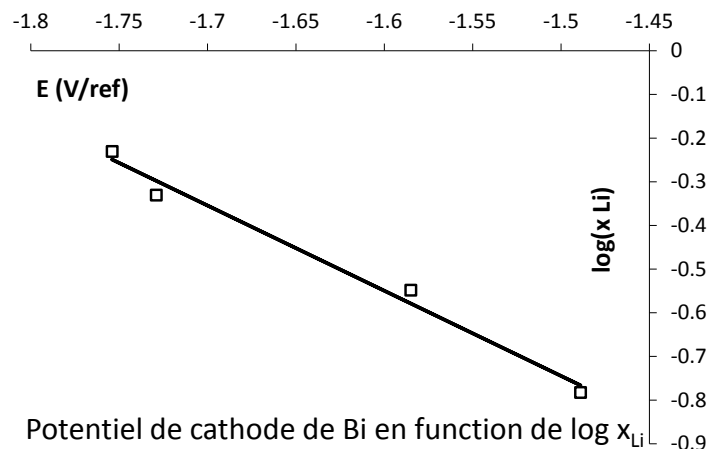
$$E_{\text{Bi-Li}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Li}^+}}{a_{\text{Li in Bi-Li}}} \right)$$

$$\log x_{\text{Li}} = -1.951 * E - 3.671 \quad (\text{avec } E \text{ vs Pt})$$

Analyses de la quantité de Li présent dans Bi pour différentes charges :

Q (C)	114	256	456	864
x Li	0.165	0.287	0.475	0.588

Relation entre le potentiel de la nappe de Bi et la teneur en Li



Le potentiel de la nappe de Bi décroît avec l'augmentation de la fraction en Li
Teneur en Li dans Bi peut être contrôlée par la mesure du potentiel

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

Faisabilité de l'extraction de Nd sur Nappe de Bi



→ Diminuer le potentiel de réduction de Li par augmentation de la teneur en Li dans Bi

→ Déterminer s'il y a dépolarisation de la réduction de Nd dans Bi

→ Extraction de Nd lorsque potentiel de réduction de Nd sur Bi < potentiel de réduction de Li sur Bi

Extraction de Nd: potentiel < -1.7V et x_{Li} dans Bi > 0.35

Comportement électrochimique d'éléments en milieux fluorures sur électrodes réactives :

Essais d'extraction de Nd par électrolyse dans LiF-LiCl-NdF_3 à 850°C sur nappe de Bi

Q (C)	x_{Li}	x_{Nd}
230	0,2	traces
300	0,31	0,02
900	0,6	0,04

Résultats

Efficacité de l'extraction de Nd très faible

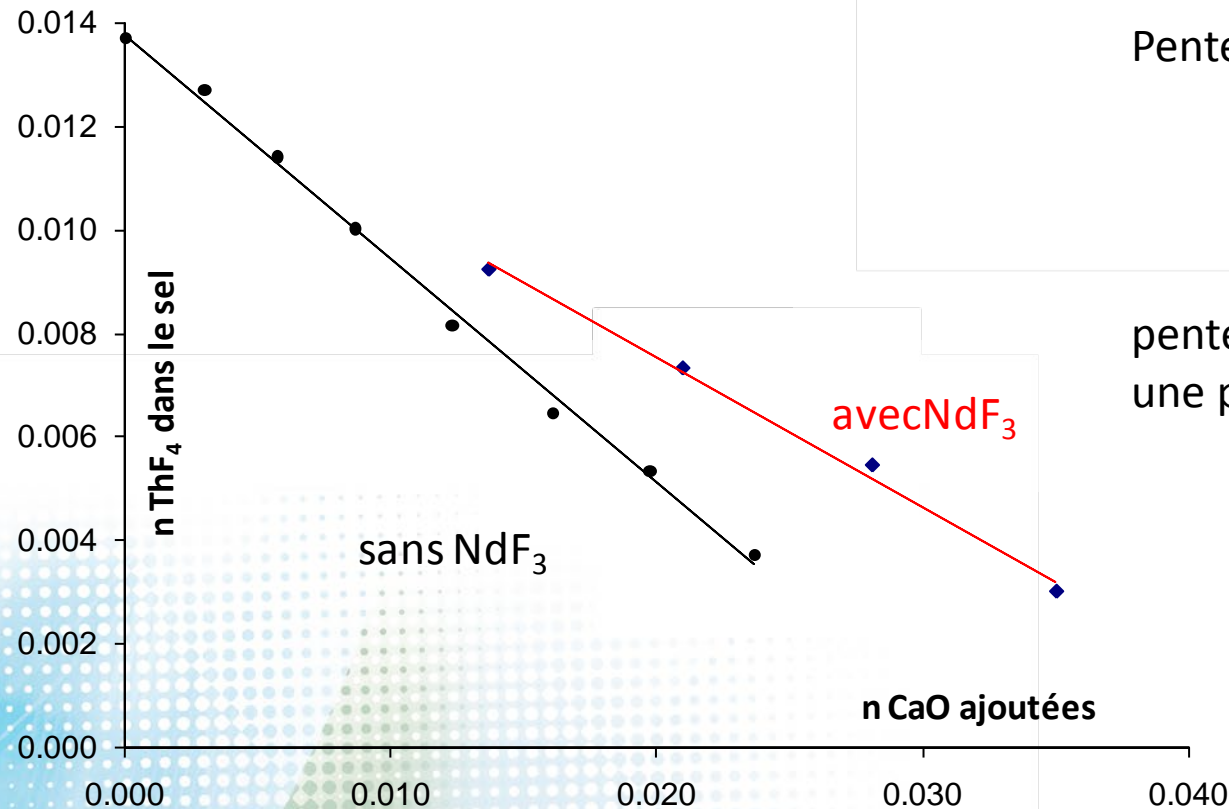
Fraction de Li minimum pour extraction de Nd sur Bi: $x_{\text{Li}}=0,2$

Potentiel de réduction de Nd sur Bi $\sim -1,55\text{V/Pt}$

Dépolarisation de la réduction de Nd sur Bi-Li $\sim 0,15\text{ V}$

Extraction par précipitation

Exemple de la séparation Th-Nd

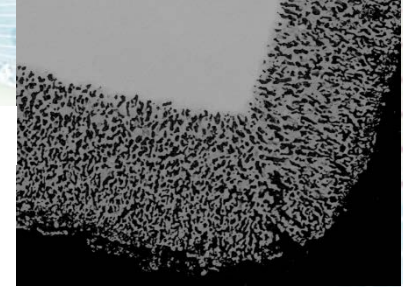


Pente de 0,45 pour ThF₄ seul :
 $\text{ThF}_4 + 2 \text{Li}_2\text{O} = \text{ThO}_2 + 4 \text{LiF}$

pente de 0,29 en présence de NdF₃ :
 une partie des oxydes réagit avec NdF₃
 $\text{NdF}_3 + \text{Li}_2\text{O} = \text{NdOF} + 2 \text{LiF}$

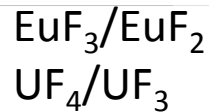
Précipitation : procédé peu efficace pour une
 séparation sélective An-Ln

350h, 750 °C, LiF-NaF.



Outils pouvant être mis en œuvre pour des études de comportement de matériaux

- contrôle du potentiel redox du bain par gestion du rapport



Exemple pour UF_4/UF_3

- Cinétique de réduction de U^{4+} par U: $[\text{U}^{4+}]/2$ en 2.5h ($1.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$)
- Domaine de contrôle du rapport U(IV)/U(III) : $1 < \text{ratio} < 100$

M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, "A way to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control", *Electrochimica Acta*, 160, 209-213 (2015)

- électrode de référence
- électrode tournante (influence d l'hydrodynamique des sels)