

ETUDE DE LA SPECIATION DE L'URANIUM (IV) ET DU THORIUM (IV) PAR LES IONS FLUORURES EN MILIEU SELS FONDUS

D. Rodrigues, S. Delpech

Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, 15 rue Georges Clémenceau, 91400 Orsay, France

rodrigues@ipno.in2p3.fr

Pour développer le concept du réacteur à sel fondu sélectionné par le Forum GEN IV, il est essentiel de connaître et comprendre les propriétés physiques et chimiques du sel combustible afin d'évaluer son comportement en réacteur et également pour proposer un schéma de retraitement adapté¹. Le sel combustible est constitué du mélange de sels fluorures LiF-ThF₄-UF₄ (77,5-19,5-3 mol%). Les coefficients d'activité des éléments en milieu fluorure sont des données essentielles pour en déduire leurs propriétés redox qui interviennent dans les procédés de traitement. La détermination de ces grandeurs ne peut être réalisée que par voie indirecte. L'étude présentée ici montre qu'une technique potentiométrique permet, dans certaines conditions, d'atteindre ces grandeurs en mesurant l'influence d'ions fluorures sur la stabilité de éléments U(IV) et Th(IV) solubilisés dans un sel de chlorures fondus (LiCl-KCl). Nous avons pu déduire de cette étude les diagrammes de spéciation du thorium et de l'uranium en présence de fluorures (Figure 1) et, par extrapolation, conclure sur la nature et la proportion des complexes fluorés présents dans le sel combustible du réacteur à sels fondus.

En parallèle, le comportement électrochimique du thorium et de l'uranium (Figure 2) a été étudié par voltammétrie cyclique en milieu LiCl-KCl. La mesure des potentiels des couples redox U(IV)/U(III), U(III)/U(0) et Th(IV)/Th(0) ainsi que la détermination des coefficients de diffusion des espèces solubles en milieu chlorure ont été réalisées.

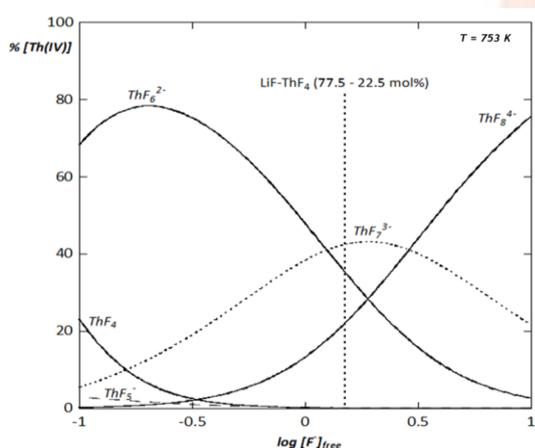
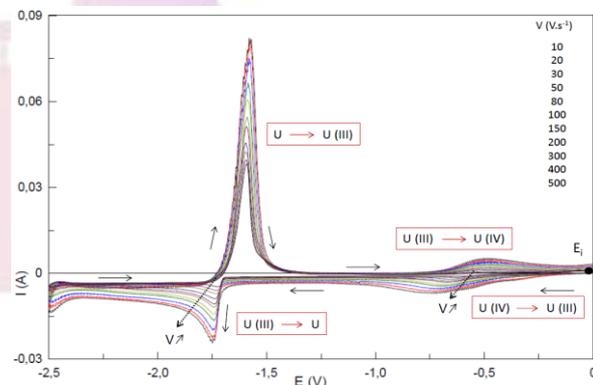


Figure 1: Diagramme de spéciation du thorium en fonction du logarithme d'ions fluorures libres en solution pour $T=753\text{ K}$.

Figure 2: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de travail de tungstène à différentes vitesses de balayage (de 10 à 500 V/s) dans le mélange eutectique LiCl-KCl (58,8–41,2 mol%) à 783 K avec une concentration de 0,025 mol/kg en UF₄.



1 S. Delpech, "Possible routes for pyrochemical separation: Focus on the reductive extraction in fluoride media", *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 1, p 71-87 (2013)