



**14<sup>ème</sup> Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire**  
**Orsay, 11 - 12 Septembre 2014**

# Etude de la spéciation de l'uranium (IV) et du thorium (IV) par les ions fluorures en milieu sels fondus

*Davide Rodriques, Sylvie Delpech*

*CNRS/IN2P3 Univ. Paris Sud, IPN d'Orsay, 15 Rue Georges  
Clemenceau 91406 Orsay*

**Unité mixte de recherche  
CNRS-IN2P3  
Université Paris-Sud**

91406 Orsay cedex  
Tél. : +33 1 69 15 73 40  
Fax : +33 1 69 15 64 70  
<http://ipnweb.in2p3.fr>



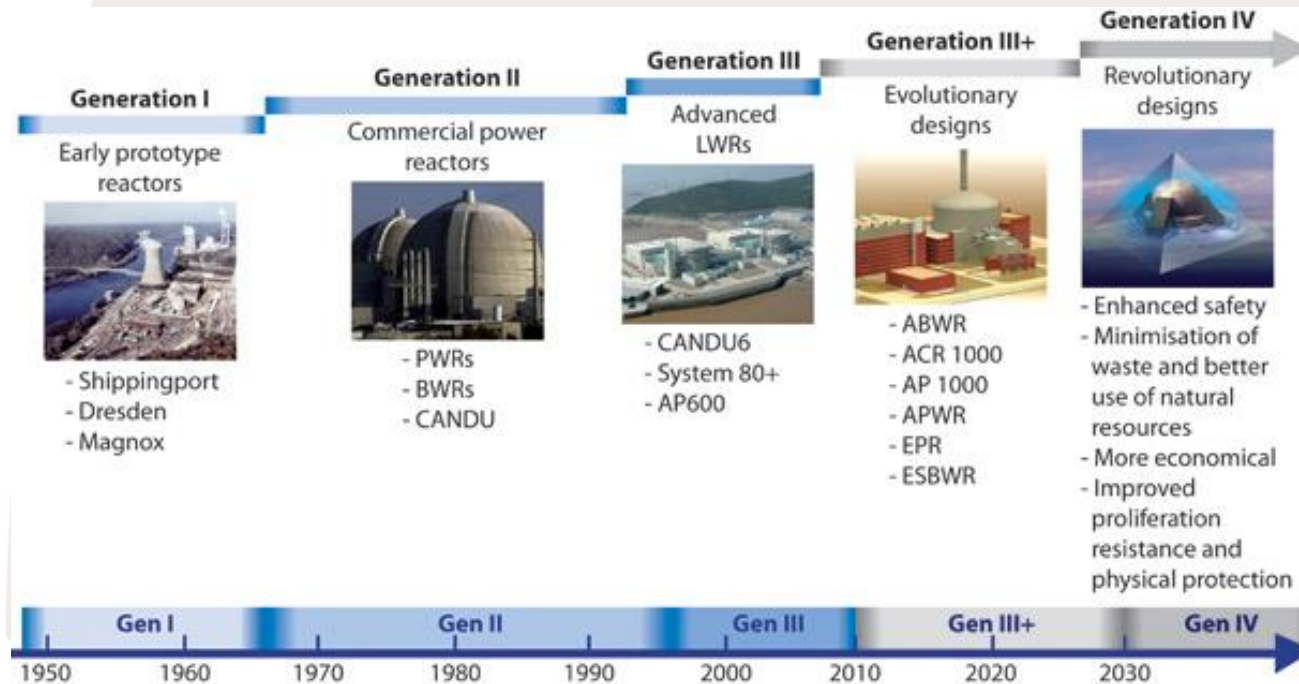
Rhodia



2001 - Forum international centré sur la recherche et le développement des réacteurs nucléaires initié par le département de l'énergie américain (DOE) [1]

Recommandations pour la sélection des concepts retenus par le forum GEN IV:

☐ **Durabilité (1), sécurité et fiabilité (2), économie (3), résistance à la prolifération (4)**



### Les six concepts retenus:

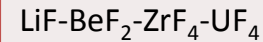
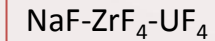
- Gas-Cooled Fast Reactor (GFR)
- Very-High-Temperature Reactor (VHTR)
- Lead-Cooled Fast Reactor (LFR)
- Sodium-Cooled Fast Reactor (SFR)
- Supercritical-Water Reactor (SCWR)
- **Molten Salt Reactor (MSR)**

# I. Contexte du projet de recherche

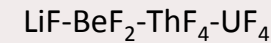
## 2. Historique du réacteur à sels fondus

Développement du concept réacteur à sels fondus par l’Oak Ridge National Laboratory dans les années 50

- ❑ Aircraft Reactor Experiment (ARE) en 1954
- ❑ Molten Salt Reactor Experiment (MSRE) de 1965 à 1969
  - Modérateur Graphite (Spectre Thermique et 5 ans de durée de vie)
- ❑ Molten Salt Breeder Reactor (MSBR)
  - Fort débit de traitement du combustible (4000 litres par jour)



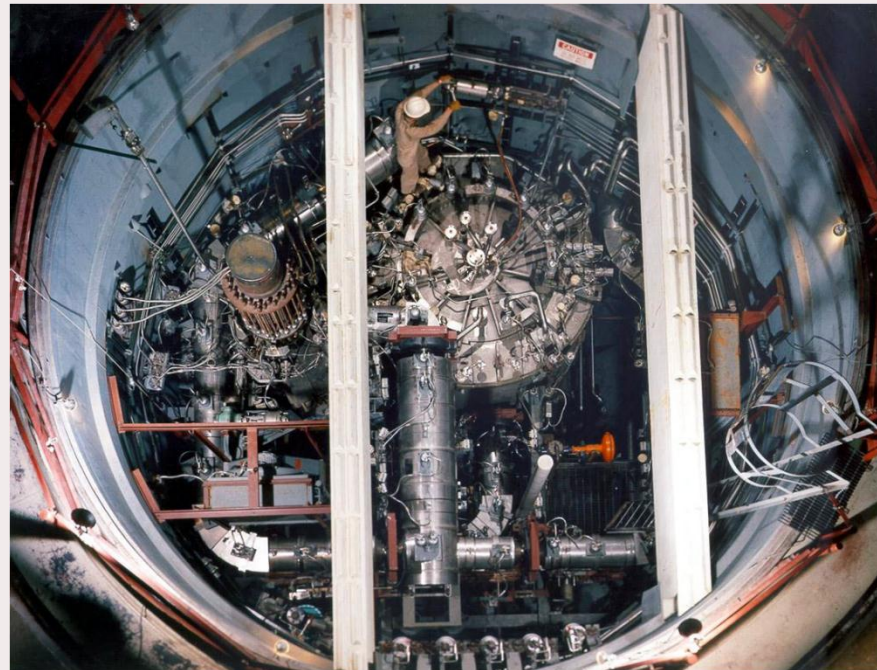
71-16-12-1 mol%



72-16-11-1 mol%



Réacteur du MSRE (8.5MWth)



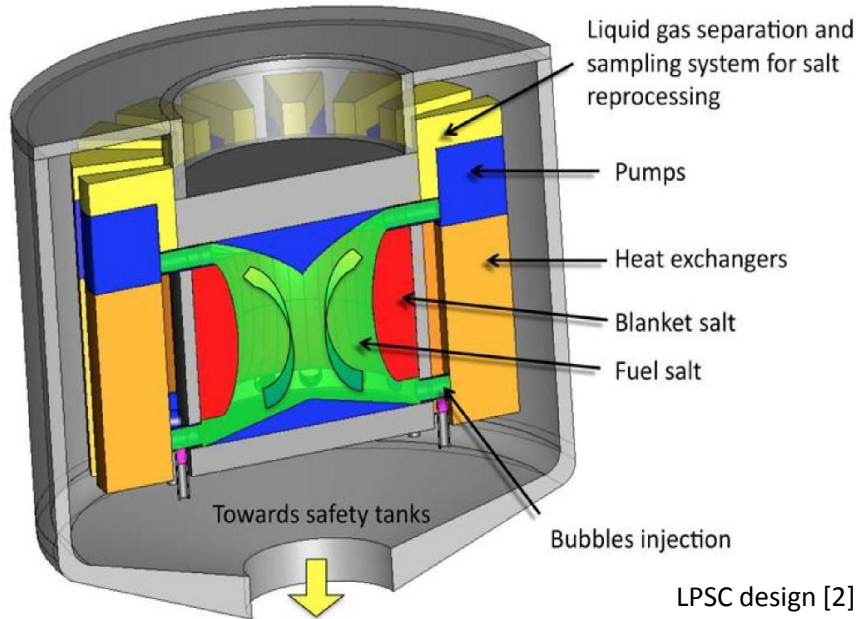
Enceinte du MSRE (8.5MWth)

# I. Contexte du projet de recherche

## 3. Le concept Molten Salt Fast Reactor

### Molten Salt Fast Reactor (MSFR) en 2006

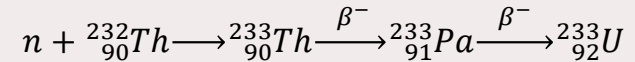
Concept de base Forum GEN IV en 2010



$\text{LiF-ThF}_4-(\text{UF}_4/\text{UF}_3)$  77-19-4 mol%

Combustible liquide

Cycle  $^{232}\text{Th} / ^{233}\text{U}$ :



$t_{1/2} \text{Th (233)} = 22 \text{ Minutes}$

$t_{1/2} \text{Pa (233)} = 27 \text{ Days}$

Spectre rapide: pas de modérateur graphite

Température de fonctionnement: 650-750 °C

Couverture fertile ( $\text{LiF-ThF}_4$ ): production de noyaux fissiles

Faible débit de traitement du combustible (40 litres par jour)

Surgénérateur et brûleur d'actinides mineurs

Ajustement en ligne des quantités de matières fertiles et fissiles

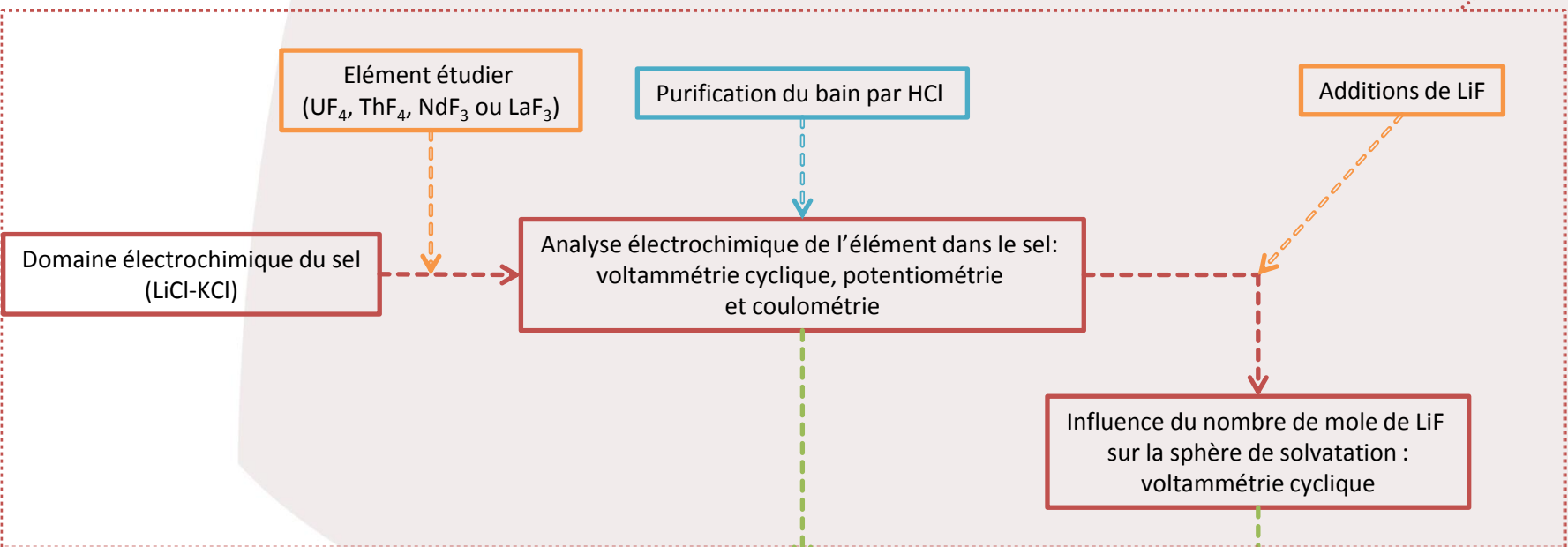
Procédé de traitement intégré validé thermodynamiquement



**La connaissance des propriétés chimiques et physiques des sels est nécessaire pour optimiser le fonctionnement du réacteur et l'unité de retraitement associée à ce concept**

- ❑ Milieu: LiCl-KCl (59-41 mol%)
- ❑ Température:  $450 \pm 5$  °C
- ❑ Electrode de travail: Balayage en réduction ( $W_1$ ) / Balayage en oxydation ( $W_2$ ) ( $\varnothing = 1$  mm et  $L_w = 1,6 \pm 0,1$  cm)
- ❑ Electrode de référence: Fil d'argent ( $\varnothing = 1$  mm) dans une solution de LiCl-KCl-AgCl (0,75 mol/kg en AgCl)
- ❑ Electrode auxiliaire: Barreau de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm)

Partie expérimentale



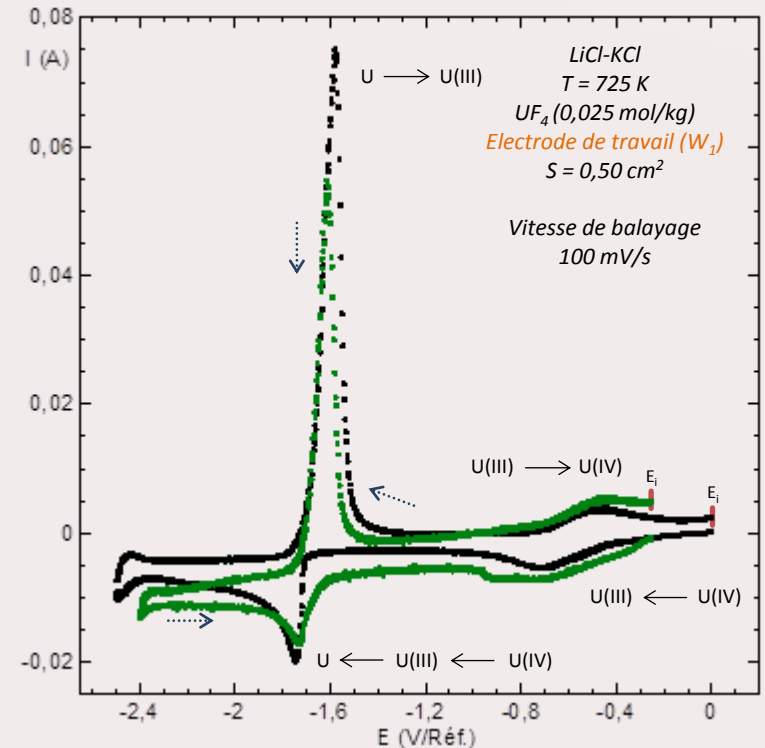
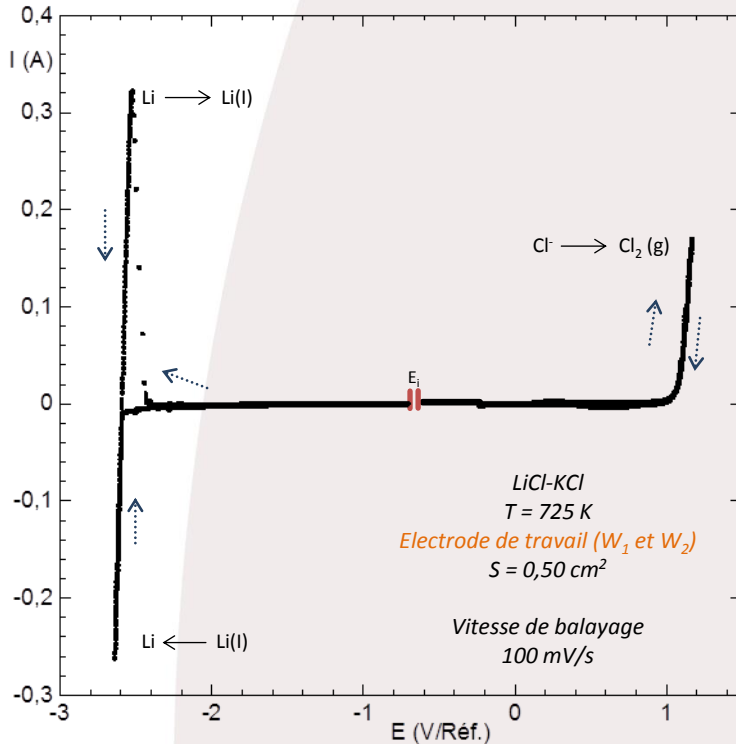
Analyse mathématique des résultats:  
détermination des coefficients de diffusion et d'activité,  
des constantes de complexation et construction du diagramme de spéciation

Partie analytique

## II. Etude de la spéciation des An et des Ln

### 2. Comportement électrochimique de U (IV) (1)

#### □ Détermination du coefficient d'activité



— Après purification avec HCl    — Sans purification avec HCl

$$E_{eq.}(M(z)/M) = E_{MF_z/M}^0 + \frac{2,3RT}{nF} * \log a(M(z))$$

$$= E_{MF_z/M}^0 + \frac{2,3RT}{nF} * \log x(M(z)) \log \gamma(M(z))$$

M	[M] (mol.kg)	log $\gamma(M)$	
Nd (III)	0,036	-2,72 ± 0,14	-3,41 [3]
La (III)	0,040	-2,09 ± 0,19	-2,27 [3]
U (IV/III)	0,025	-2,07 ± 0,24*	-1,88 ± 0,15**
Th (IV)	0,068	-7,35 ± 0,19	

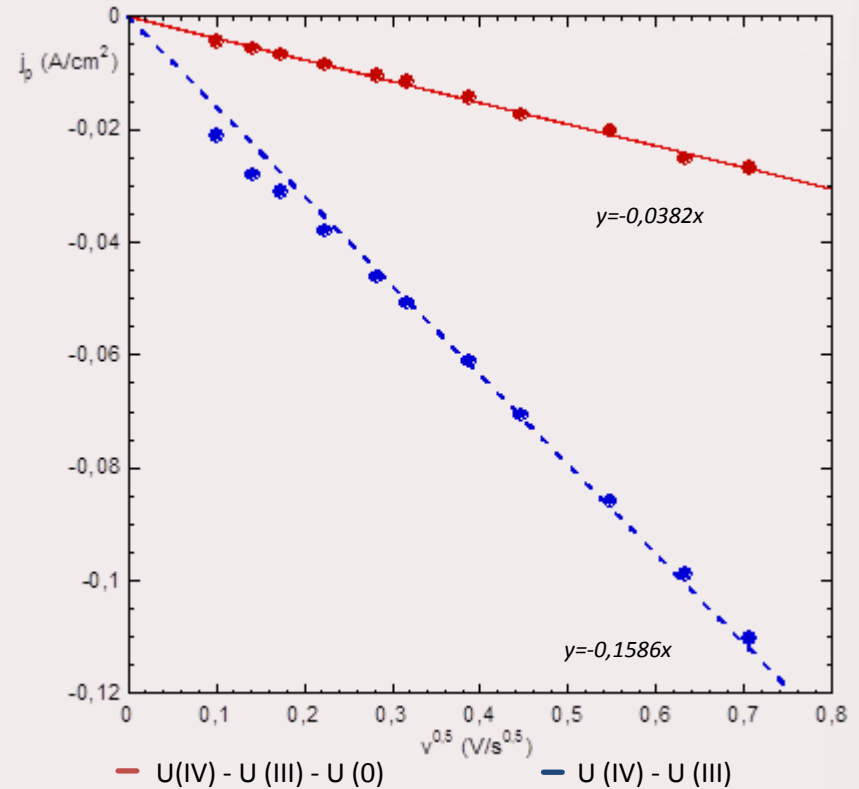
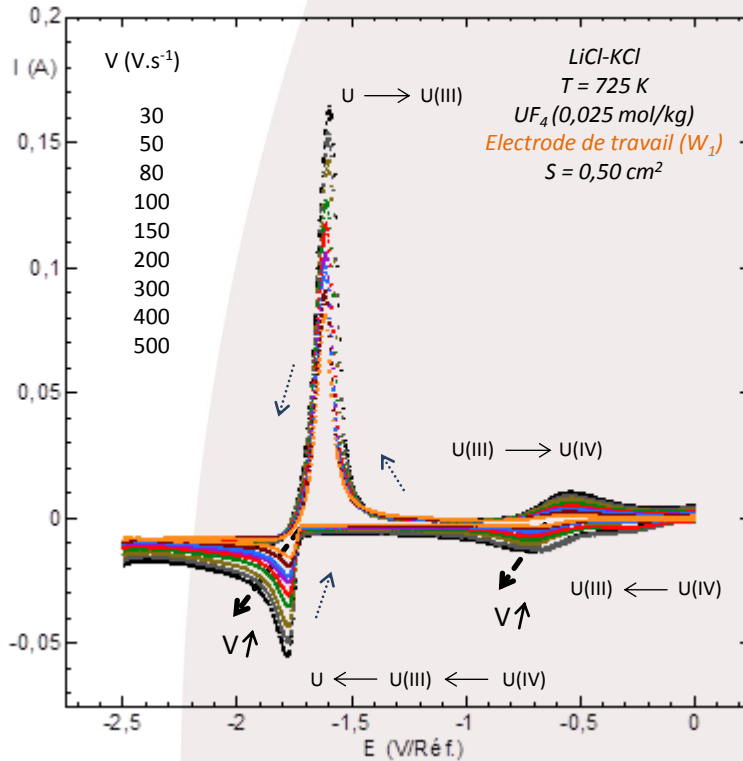
\* n=1

\*\* n=4

## II. Etude de la spéciation des An et des Ln

### 2. Comportement électrochimique de U (IV) (2)

#### □ Détermination du coefficient de diffusion



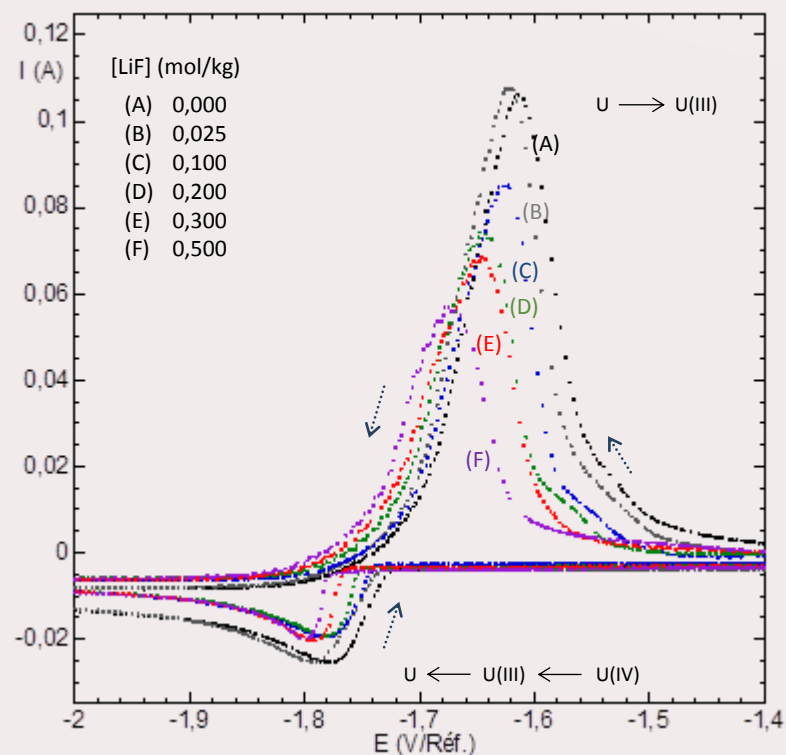
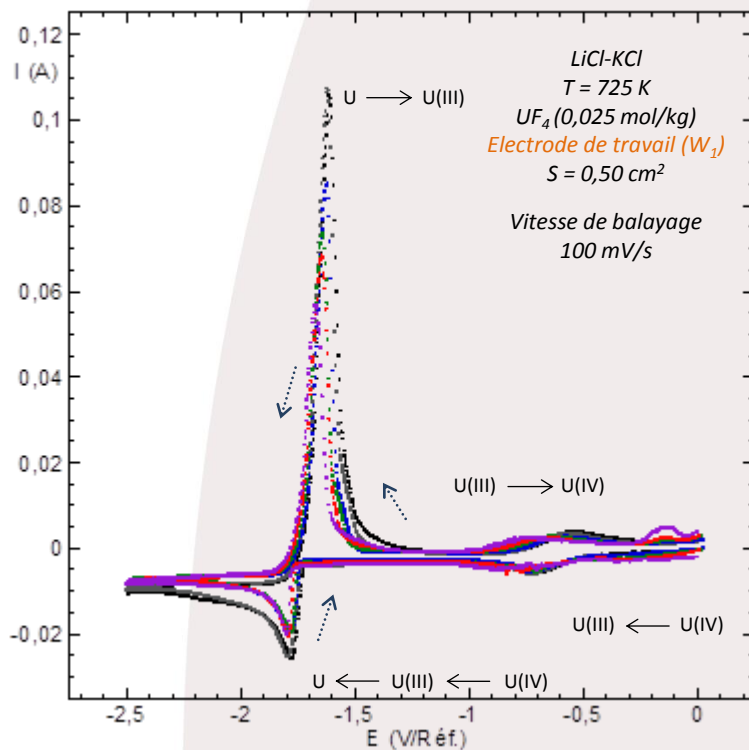
M	[M] (mol.kg)	$D_M$ (cm $^2 \cdot s^{-1}$ )
Nd (III)	0,036	$(3,7 \pm 0,3)10^{-6}$
La (III)	0,040	$(7,1 \pm 0,3)10^{-6}$
U (IV)	0,025	$(5,8/1,6 \pm 0,6)10^{-6}$
Th (IV)	0,068	$(1,3 \pm 0,3)10^{-5}$ $4,5 \cdot 10^{-5}$ [4]

$$\frac{I_p}{S} = -0,61 * \frac{(nF)^{1,5}}{\sqrt{RT}} * [M] * D_{(M)}^{0,5} * v^{0,5} = \Gamma v^{0,5}$$

## II. Etude de la spéciation des An et des Ln

### 3. Influence des ions fluorures

- Influence des ions fluorures sur le potentiel d'équilibre redox



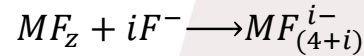
L'addition du fluorure de lithium entraine:

↘ potentiel d'équilibre des deux systèmes de l'uranium

↘ intensité du courant



- ❑ Réaction de complexation et constantes d'équilibre



$$\beta_i = \frac{([MF_{(4+i)}^{i-}] )}{([MF_z]) * ([F^-])^i}$$

- ❑ Coefficient de complexation

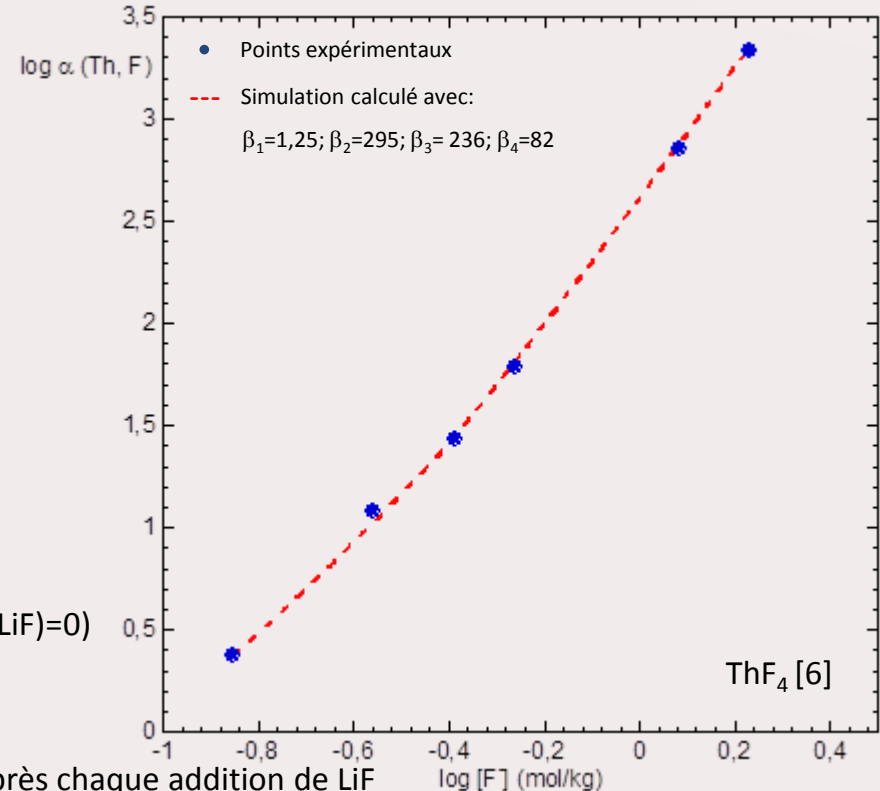
$$\alpha_M = [M(z)]_{Tot.} / [MF_z]_{Free}$$

- ❑ Relation de Nernst

$$\log \alpha_M = \frac{nF}{2,3RT} * (E_i - E)$$

Potentiel initial (x(LiF)=0)

Potentiel après chaque addition de LiF



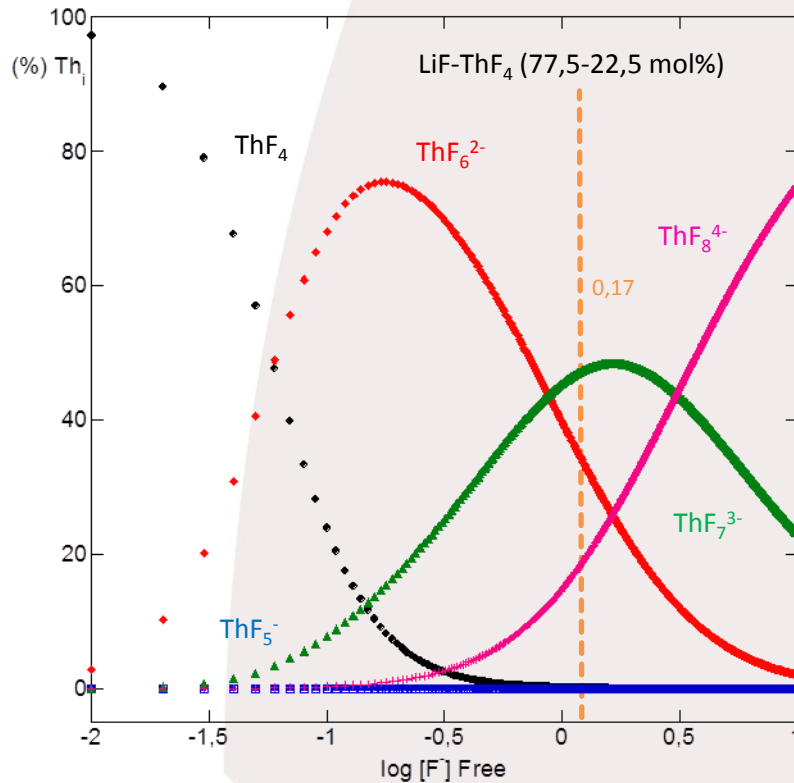
- ❑ Détermination des constantes d'équilibre [5]

$$[F^-]_{Tot.} = [F^-]_{Free} + [MF_z] * \sum_{i=1}^i i\beta_i * [F^-]^i$$

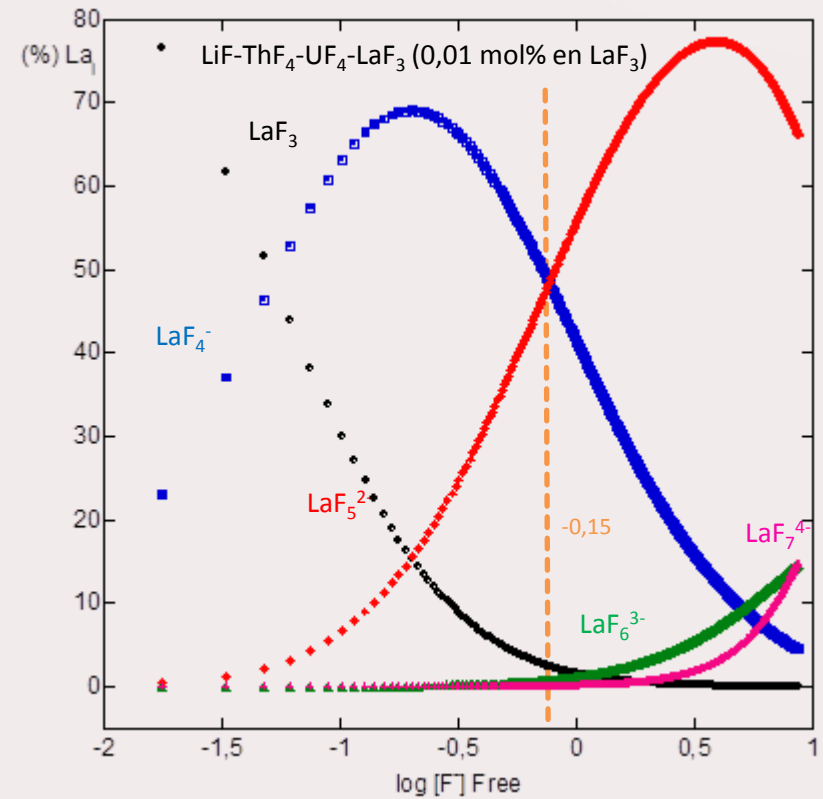
[5] F. Séon, "Réactions d'échange de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl-KCl à 470° C: application à la chloruration sélective d'oxydes métalliques en milieu chlorures fondus", Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, France (1981)

[6] S. Delpéch et al., "Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl-KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions", Elect. Chem. Ac., In Press (2014)

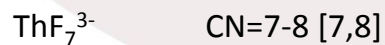
□ Diagramme de spéciation du thorium (T=480°C) [6]



□ Diagramme de spéciation du lanthane (T=450°C)



□ Espèce majoritaire dans la couverture fertile:



□ Espèce majoritaire dans le combustible avec une présence de lanthane:



$$\% [MF_{(z+i)}^{-i}] = \frac{[MF_{(z+i)}^{-i}]}{[M(z)]_{Tot.}} * 100 = \frac{\beta_i [F^-]^i}{\alpha_{M,F}}$$

[7] C. Bessada, "Spéciation in LiF-ThF<sub>4</sub> fuel salt NMR and EXAFS in situ description", EVOL Workshop, Orsay (2012)

[8] P. Chartrand, *Communication Interne*, Orsay (2007)

## IV. Conclusion et perspectives

Comportement électrochimique et spéciation de U, Th, La et Nd:

- ✓ Détermination du coefficient d'activité
- ✓ Détermination du coefficient de diffusion
- ✓ Détermination des constantes d'équilibre par les ions fluorures

M	$\beta_i$
Nd (III)	$\beta_1=0,1; \beta_2=1350; \beta_3= 2350; \beta_4=10500$
La (III)	$\beta_1=20; \beta_2=585; \beta_3= 305; \beta_4=35$
U (IV/III)	En cours
Th (IV)	$\beta_1=1,25; \beta_2=295; \beta_3= 236; \beta_4=82$

□ Relation de Nernst

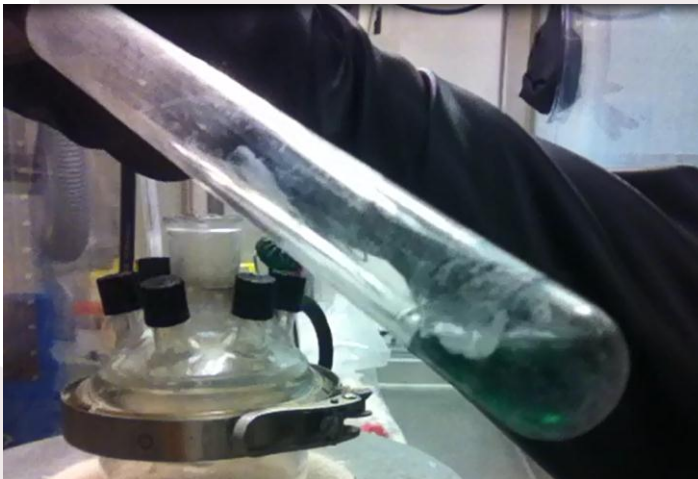
$$\log \alpha_{UF_4} = \frac{nF}{2,3RT} * (E_i - E)$$

$$\log \alpha_{UF_3} = \frac{nF}{2,3RT} * (E_i^* - E)$$



$$[F^-]_{Tot.} = [F^-]_{Free} + [UF_4] * \sum_{i=1}^i i\beta_i * [F^-]^i + [UF_3] * \sum_{i=1}^i i\beta_i^* * [F^-]^i$$

X Etude de l'influence de la température sur le diagramme de spéciation



Combustible liquide (T=600°C):  
LiF-ThF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> (77,5-21,5-1,0 mol%)

## Financement et remerciement

---



Merci de votre attention