



HAL
open science

La chimie des sels fondus, applications au CEA Marcoule

E. Mendes, J. Serp, L. Diaz, D. Quaranta, G. Serve, M. Bertrand

► **To cite this version:**

E. Mendes, J. Serp, L. Diaz, D. Quaranta, G. Serve, et al.. La chimie des sels fondus, applications au CEA Marcoule. Journée “SCF d’Avenir”, Apr 2016, Bagnols Sur Cèze, France. hal-02442235

HAL Id: hal-02442235

<https://cea.hal.science/hal-02442235>

Submitted on 16 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

La chimie des sels fondus, applications au CEA Marcoule

E. Mendes, J. Serp, L. Diaz, D. Quaranta,
G. Serve, M. Bertrand

Direction de l'Énergie Nucléaire
Département de RadioChimie et Procédés
Service de Modélisation et Chimie des procédés de Séparation
Laboratoire d'Elaboration des Procédés de Séparation

CEA Marcoule, Direction à l'énergie atomique,
Département radiochimie et procédés
Service modélisation et chimie des procédés de séparation



“Pyrochimie” : Procédés pour des réactions chimiques à haute température

Métallurgie ignée (→ pyrométallurgie) –du latin : “igneus” : embrasé – de feu

Pyrochimie

- chimie dans les sels fondus

- chimie dans les métaux liquides

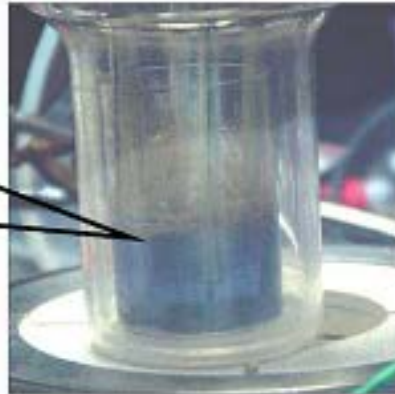
➤ Qu'est-ce qu'un sel fondu ?

Les sels fondus, ou ‘liquides ioniques’ sont composés d'anions et de cations

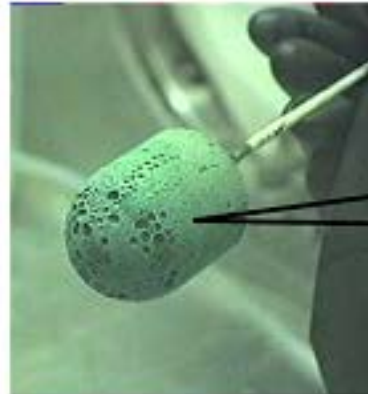
Exemples

- Chlorure : LiCl-KCl, LiCl-CaCl₂, NaCl-CaCl₂, NaCl-CsCl
- Fluorure : NaF-AlF₃ (cryolite), LiF-AlF₃, LiF-NaF-KF (FLiNaK), LiF-BeF₂
- Oxyde : carbonate (Na₂CO₃), Phosphates...(Molten Salt Oxidation)

Solution saline fondue
(LiCl-KCl)
de Pu(III)



Solution saline solide
(NaCl-KCl)
de Pu(IV)



Zeus or
Poseidon,
Athens National
museum.

- Stabilité chimique à haute T° (large gamme de T°) et radiolytique,
- Conductivité électrique (KCl à 800°C est 22 fois plus cond. que l'eau à 25°C), conductivité ionique, viscosité faible,
- Domaine d'électroinactivité très large qui donne accès à des réactions impossibles dans l'eau, ▶
- Solubilité

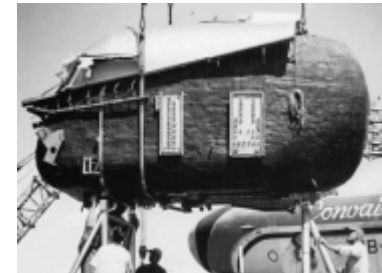
Domaine de T°	Milieux
Jusqu'à 150°C	NH ₄ F-HF, HF-KF, liquides ioniques organiques
De 150 à 250°C	Mélanges de chlorures alcalins et de chlorures d'aluminium (chloroaluminates)
De 250 à 450°C	Mélanges de nitrates alcalins, mélanges d'hydroxydes alcalins
De 450 à 1000°C	Mélanges d'halogénures alcalins (Cl ⁻ , F ⁻), mélanges de sulfates alcalins, mélanges de carbonates alcalins, cryolithe
Au-delà de 1000°C	Mélanges d'oxydes (verres), mélanges de silicates



➤ Premières utilisations de la pyrochimie dans le nucléaire

- 1930 – Première expérience en sel fondu pour convertir l'uranium en U métallique (Manhattan project)

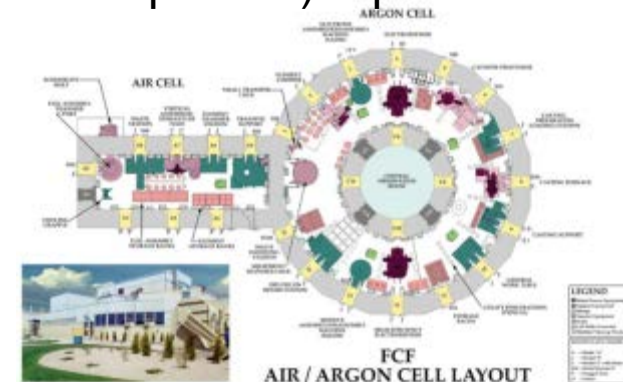
- 1950 – ARE project (Aircraft Reactor Experiment): réacteur à sel fondu $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (53-41-6 mol%) pour propulsion nucléaire



- 1960 – MSRE (Molten Salt Reactor Experiment)- $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (65-30-5-0.1) (sel fondu = combustible + caloporteur) – procédé de retraitement pyrométallurgique



- 1964 – EBR II (réacteur au Na, combustible métallique) retraitement pyrométallurgique sur le site



Le DRCP dispose de deux laboratoires dédiés à la chimie des sels fondus :



Laboratoire inactif

- Deux boîtes à gants sous argon + trois sorbonnes
- Etudes d'électrochimie (CV, OCP...), ATG-ATD



Laboratoire alpha

- Quatre boîtes à gants dédiées (sous Air ou atmosphère inerte)
- Analyses : fluorescence X, spectrométrie alpha et gamma, études électrochimiques, suivi in-situ LIBS



**ZIP,
CHIMENE**



**L8,
ATALANTE**

R&D et compétences

Etudes fondamentales et appliquées des procédés de séparations par voie pyroméallurgique.

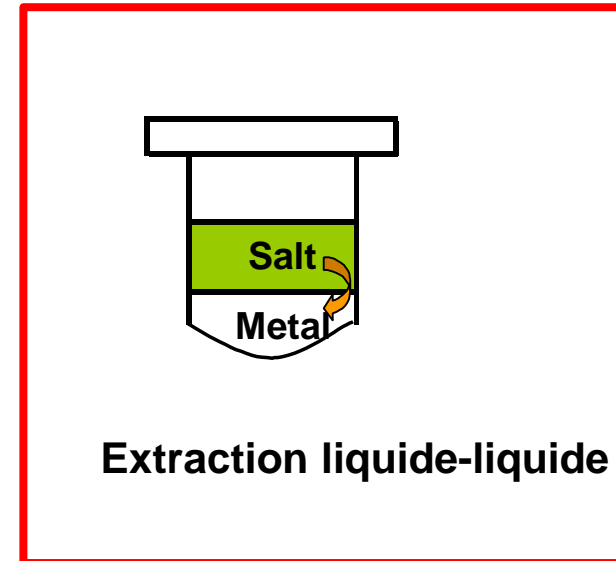
Procédés de séparation pyrochimiques

➤ Quelle chimie dans les sels fondus?

↓

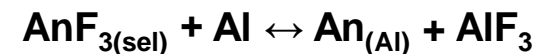
Pas sélective
pour la
séparation An/PF

- sur cathode solide/liquide
- Procédé à l'échelle pilote aux US et en Russie



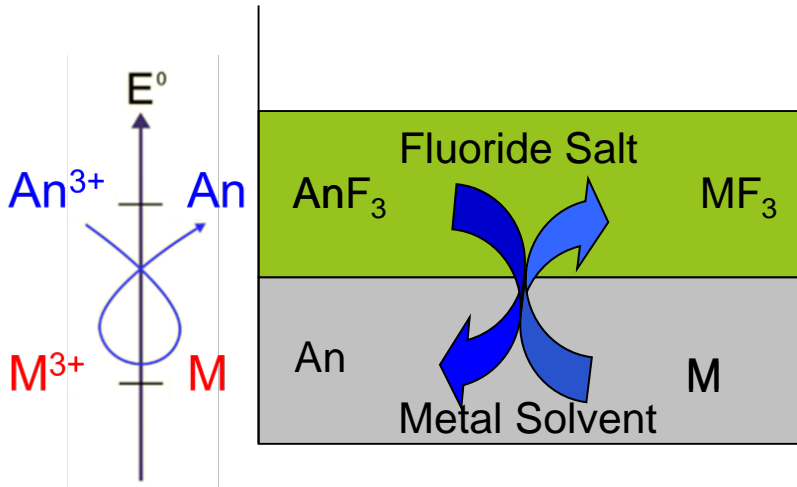
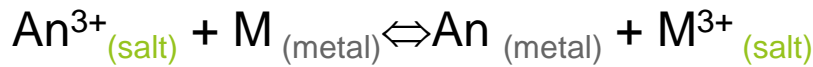
Extraction liquide-liquide

- ↓
- solvant LiF-AlF₃ à 830°C
 - Al en tant que réducteur

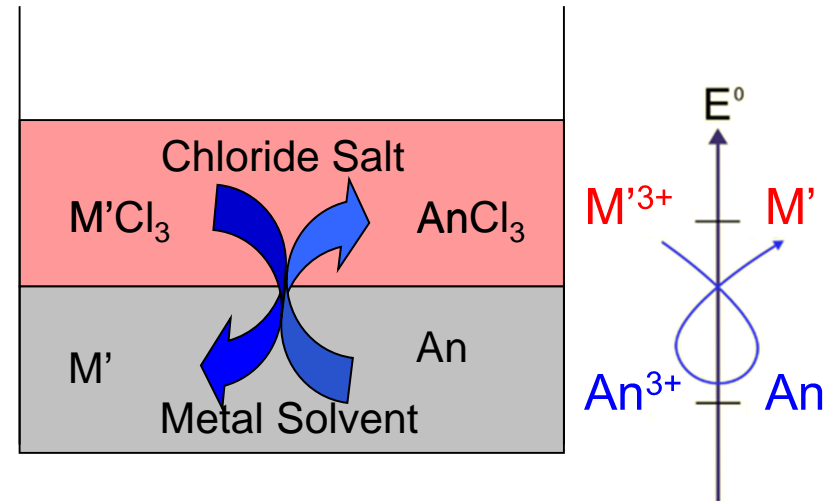
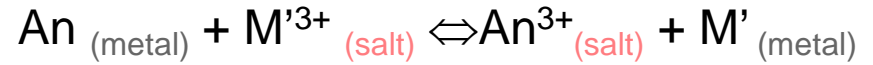


- Chimie en solution avec un solvant très différent de l'eau et à haute température
- Expériences et caractérisations beaucoup plus difficiles – problèmes techniques et technologiques

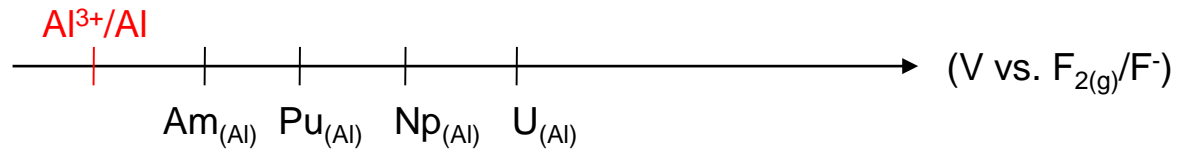
Extraction réductrice



Dés extraction oxydante



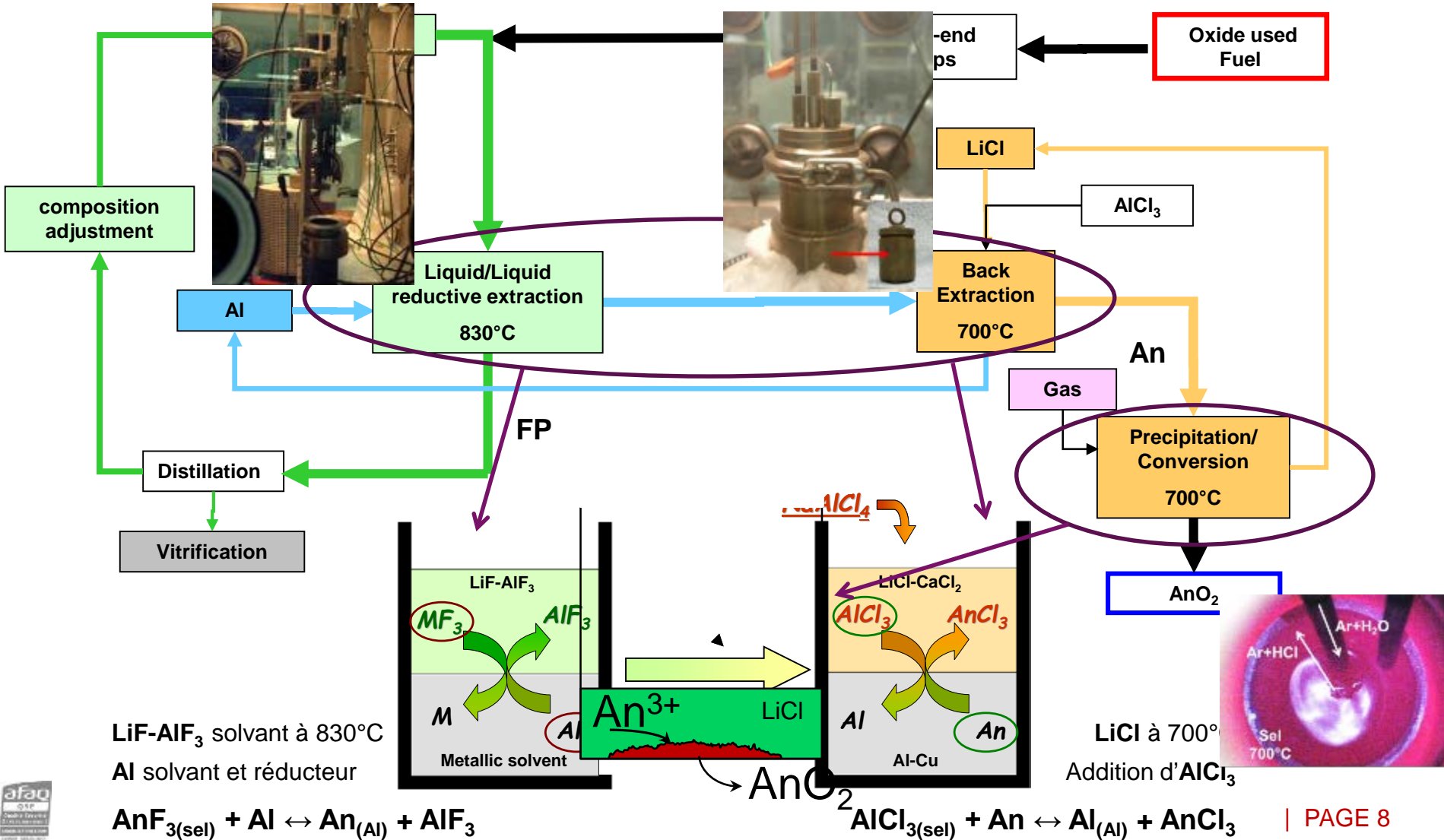
En fluorures



En chlorures

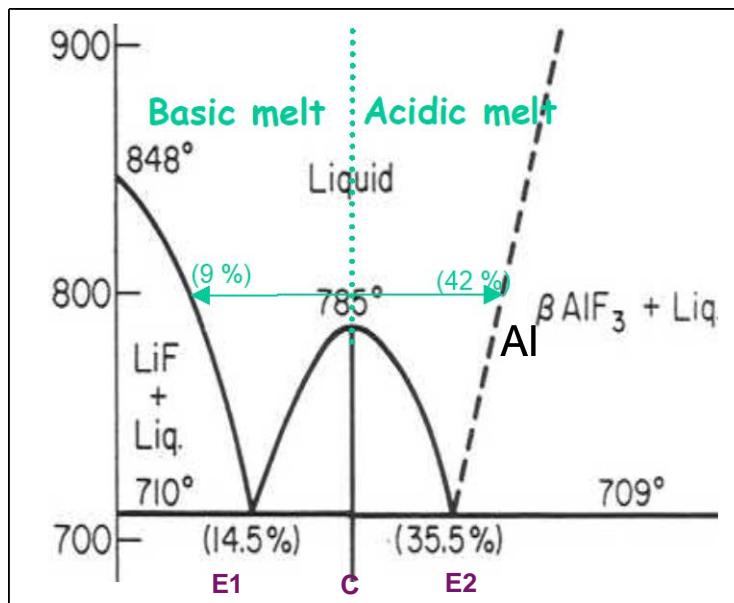
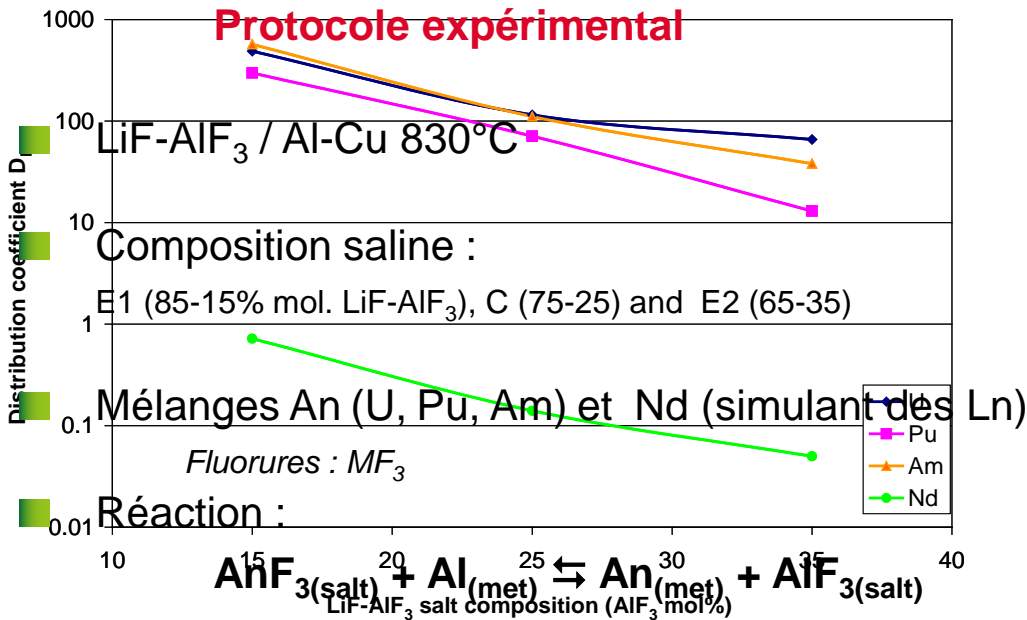


Schéma du procédé pyrochimique développé :



Validation expérimentale de l'extraction réductrice

Protocole expérimental



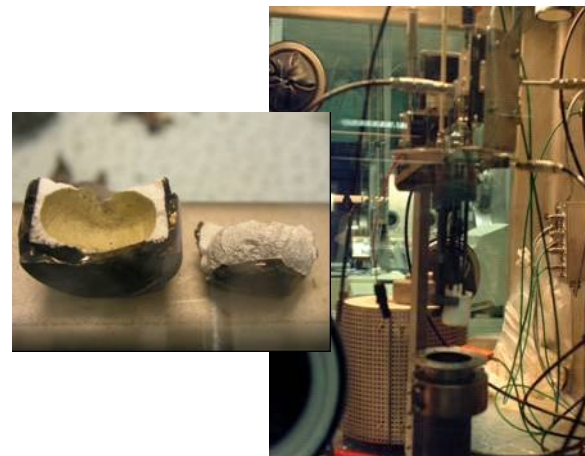
Coéfficient de distribution : $D = \frac{X_{An(Al)}}{X_{AnF_3(sel)}}$

Variation de D en fonction de la composition saline

$$D_{An} = K \cdot \frac{\gamma_{AnF_3}}{\gamma_{An(Al)}} \cdot \frac{1}{a_{AIF_3}}$$

Excellents facteurs de séparation An/Ln >100

Validation du procédé → Améliorations?



Nécessité de convertir le combustible en fluorures

Initialement : conversion par $\text{HF}_{(\text{gaz})}$

Evolution du procédé vers une dissolution directe des oxydes : procédé DOS (Direct Oxide Solubilisation)

■ LiF-AIF_3 : aptitude à dissoudre les oxydes

Principe du procédé Hall-Héroult : production d'Al

→ mise en solution des espèces : fluorures et/ou oxyfluorures + extraction réductrice des An

Validation du procédé DOS :

■ Essai sur un mélange d'oxydes (An + Ln + PF)

Aussi représentatif que possible d'un combustible

~80 → 90% U, Pu, Np, Am récupérés dans Al

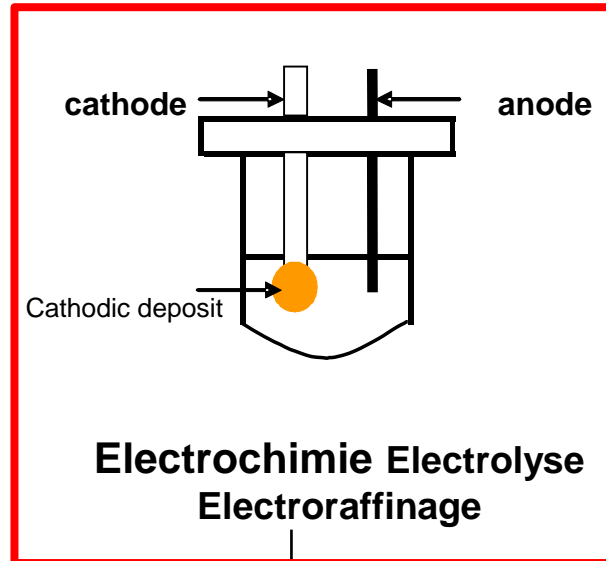
Facteurs de séparation An/Ln (et la plupart des PF)
très élevés



Procédé breveté

Procédés de séparation pyrochimiques

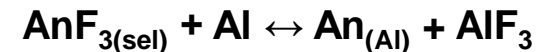
➤ Quelle chimie dans les sels fondus?



↓
Pas sélective
pour la
séparation An/PF

↓
- sur cathode solide/liquide
- Procédé à l'échelle pilote aux
US et en Russie

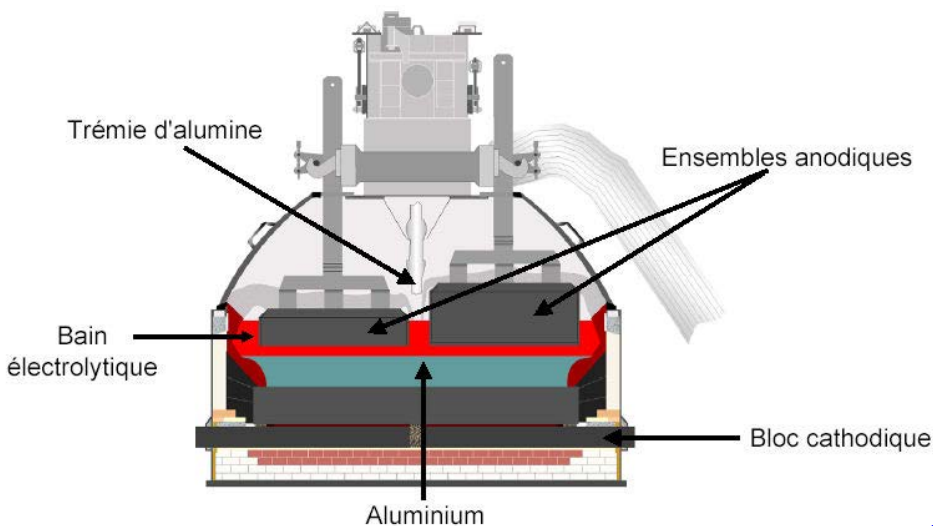
↓
- solvant LiF-AlF₃ à 830°C
- Al en tant que réducteur



- Chimie en solution avec un solvant très différent de l'eau et à haute température
- Expériences et caractérisations beaucoup plus difficiles – problèmes techniques et technologiques

➤ Sels fondus et Industrie

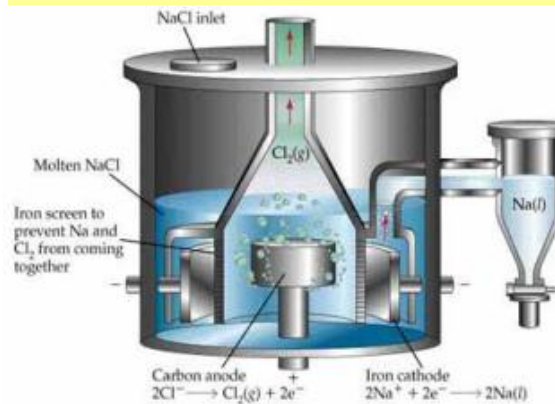
Aluminium primaire ~24 Mt/an



Électrolyse de l'alumine dans la cryolite fondue (base Na_3AlF_6) à 950°C

Cuve AP30 (Alcan) : 14m de long, ~300kA, rdt Far. = 96%, 2,3t/j

Métaux alcalins sodium ~ 100 kt/an



Électrolyse du chlorure d'alcalin dans un fondant chlorure à 600°C
($2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$)

Ex cuve Down : charge 8t, 45 kA, rdt Far. = 90%, 0,8t/j (Na), 1,3t/j (Cl_2)

Fluor ~ 1,5 kt/an

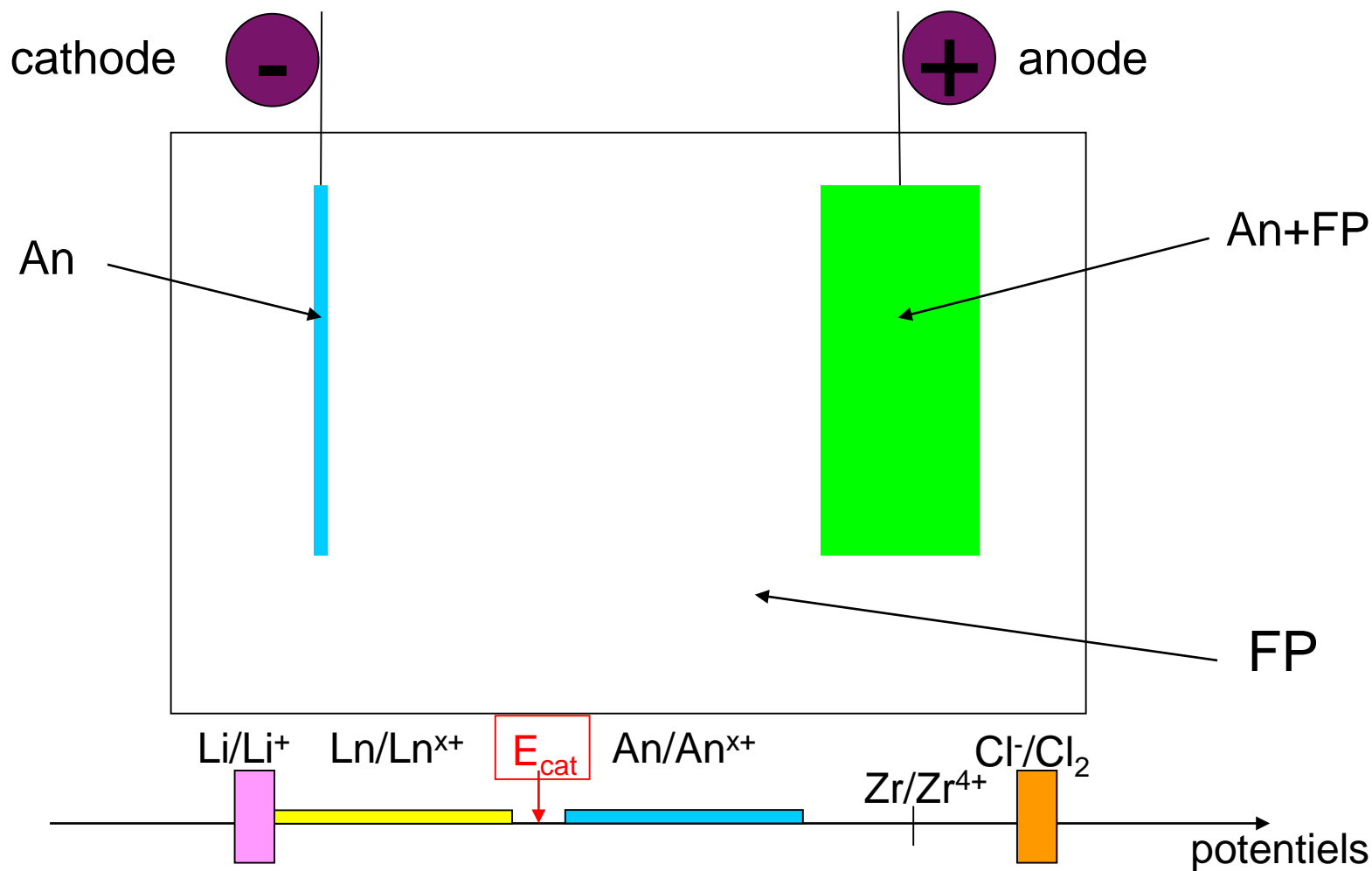


Électrolyse de 2HF , KF à $\sim 85-105^\circ\text{C}$
($2\text{HF}_{\text{liq}} = \text{H}_2 + \text{F}_2$)

Cuve monel : anode carbone poreux, cathode acier, 6 kA, rdt Far. = 90-95%, 4kg/h (F_2)
1 parc = ~100 cuves

Et d'autres (Mg, Ca, Li, Zr...)

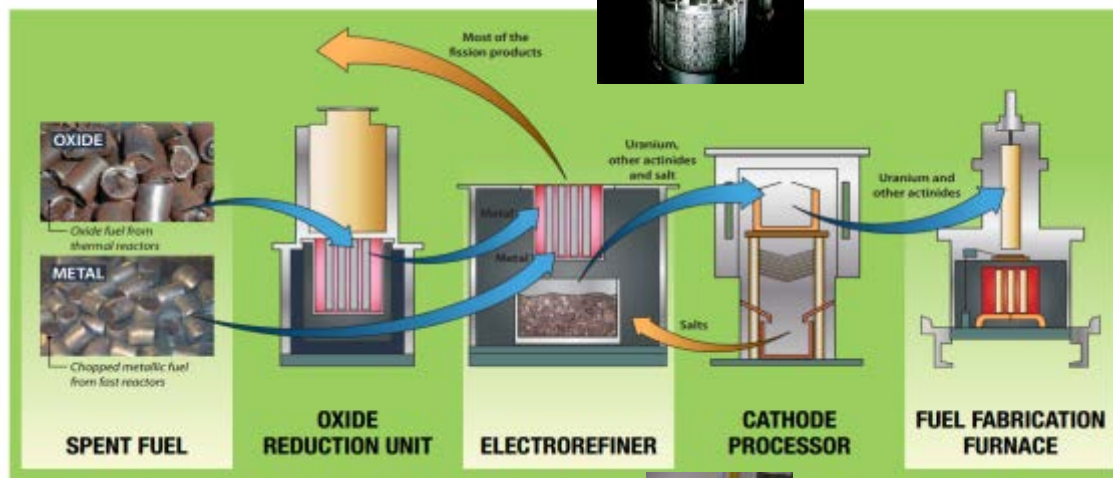
Applications nucléaires : Principe de la séparation par électroraffinage



- Procédé de purification par dissolution électrolytique d'une anode en métal impur et par dépôt du métal purifié sur une cathode



EBR-II



Dépôt U



Métal purifié



- Cycle le plus adapté aux combustibles métalliques (US, Japon, Corée du Sud, Russie, Inde)
- Cycle analogue pour les combustibles nitrures (Japon, Russie)

Table I. Inventory of Spent Fuel Designated for Pyroprocessing at INL.

Fuel Type	EBR-II Driver (MTHM)	FFTF Driver (MTHM)	EBR-II Blanket (MTHM)	Total (MTHM)
Initial Fuel in June 1996	3.1	0.25	22.4	25.75
Fuel Treated as of January 2012	0.8	0.22	3.6	4.62
Remaining Untreated Fuel	2.3	0.03	18.8	21.13

Électrolyse exhaustive ou electrowinning (SACSESS)

Étape clé du procédé : Le sel issu de l'électroraffinage contient encore des An

→ **Nécessité de les récupérer**

- **Électrolyses réalisées sur des sels simulant des bains d'électroraffinage**

Anode → production de $\text{Cl}_{2(g)}$

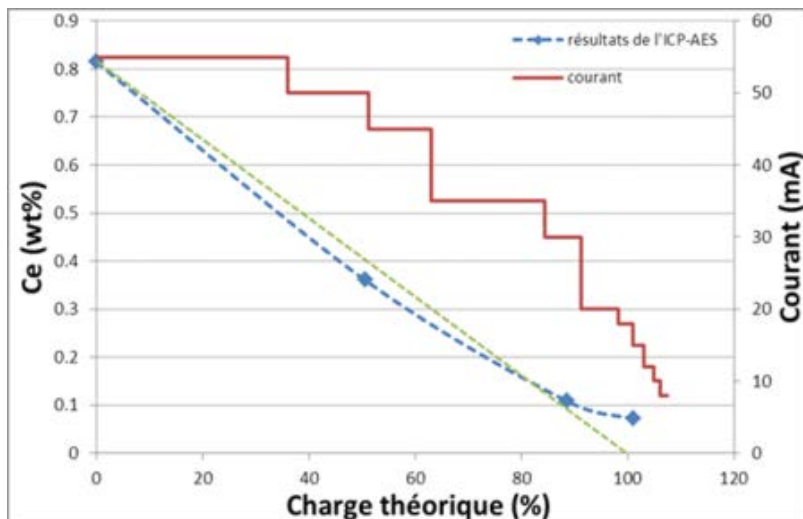
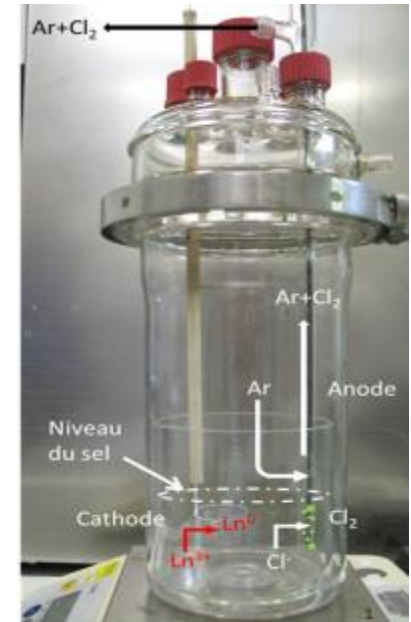
(premiers essais sur des lanthanides)

- **Compréhension du fonctionnement de l'électrolyseur:**

- détermination des rendements de récupération des ions sous la forme métallique,
- influence d'un compartimentage de l'anode,
- influence de la nature de la cathode (Al, Mo)

- **Essais sur des sels contenant des actinides (Pu) et des lanthanides (Ce)**

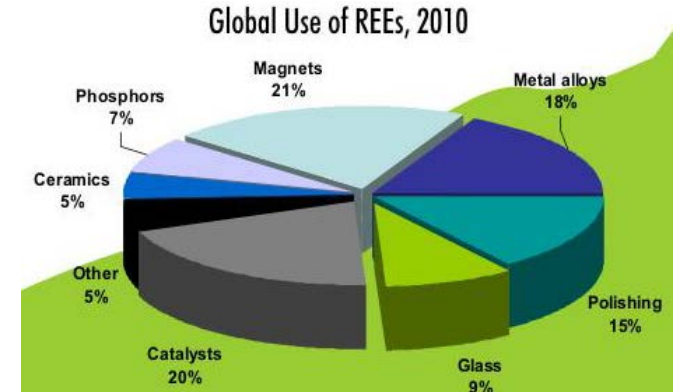
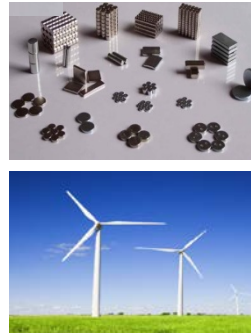
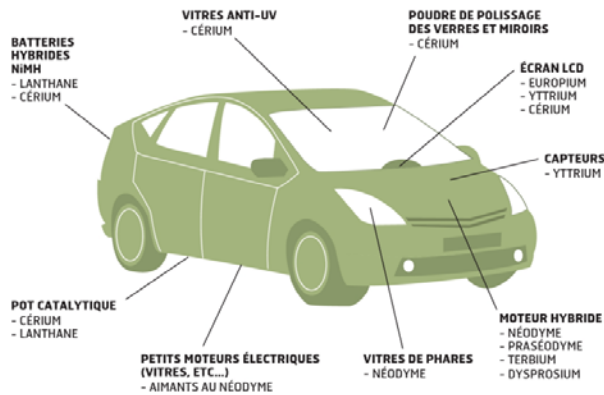
→ **Séparation An/Ln**



Développement d'un procédé d'électrolyse de terres rares en sels fondus, Thèse L. Diaz

- **Propriétés** des terres rares : magnétique, chimique, optique et fluorescence
- **Utilisation** : ≈ 40% sous forme métallique

LES APPLICATIONS POSSIBLES DES TERRES RARES : L'EXEMPLE DES VÉHICULES HYBRIDES



Applications :

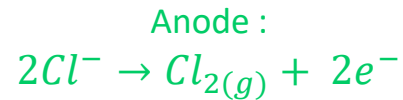
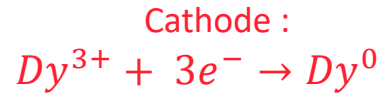
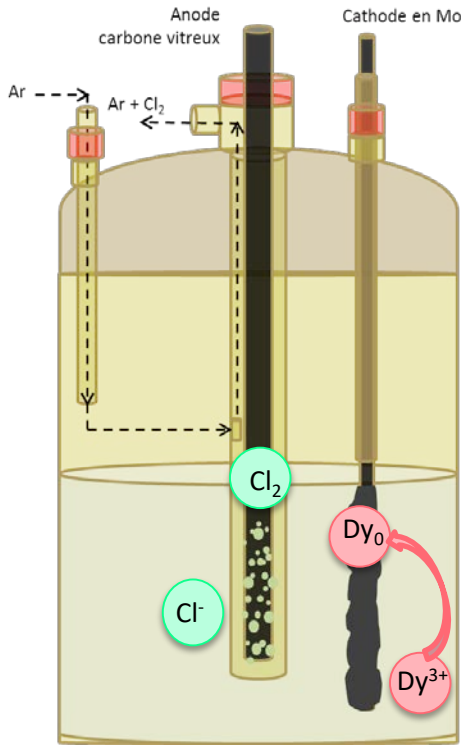
Eolienne : 150kg de Neodyme/MW (Pr : 35Kg, Dy : 29Kg)
Toyota Hybride Prius : 1 Kg de Nd (10-15 Kg de Ln)

- **Production** : Chine 90% des terres rares
→ demande > production
- **Elaboration** des terres rares métalliques : **métallothermie** (réduction par un métal : Ca, Mg, Na...) ou **électrolyse** en sels fondus (aimant NdFeB : formation d'un alliage NdFe liquide sur électrode de fer dans LiF-NdF₃)



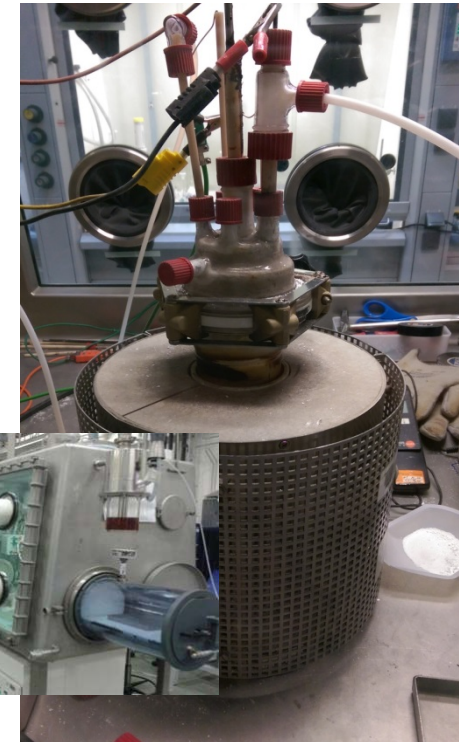
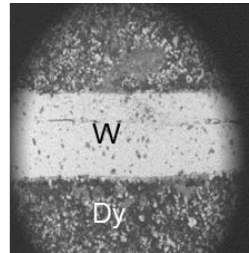
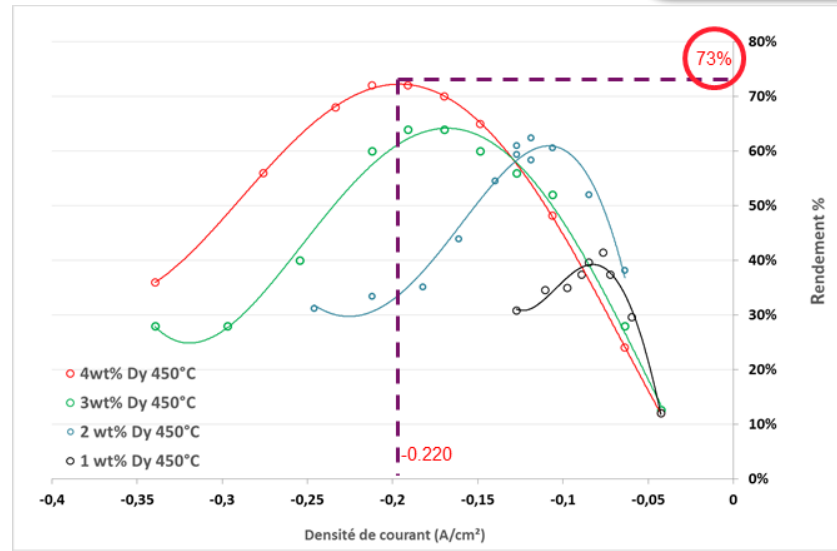
Recyclage des terres rares (Dy, Nd) : aimants permanents NdFeB (Dy) et batteries NiMH
 → **procédé hydrométallurgique+pyrochimique** ou **pyrochimique**

Développement d'un procédé d'électrolyse de terres rares en sels fondus, Thèse L. Diaz



Efficacité du procédé (échelle du g) :

- Adhérence du métal à l'électrode
- Rendement faradique
- Pureté du métal



Procédés pyrométallurgiques : complémentarité intéressante avec les procédés hydrométallurgiques

- *Traitement de combustibles particuliers*
- *Développements possibles de procédés hybrides hydro/pyro (ex : Russie)*


Au CEA Marcoule : deux procédés étudiés

Procédé d'extraction réductrice DOS :

- Cœur du procédé étudié et validé à l'échelle du laboratoire
- Etudes systèmes ont permis diverses simplification du procédé
- Applications du procédé pour le traitement de diverses matrices, à l'étude

Procédés de séparation/récupération électrochimiques :

- Etudes centrées sur les verrous scientifiques et techniques du procédé d'électroraffinage
- Applications hors sphère nucléaire sur la valorisation des métaux stratégiques

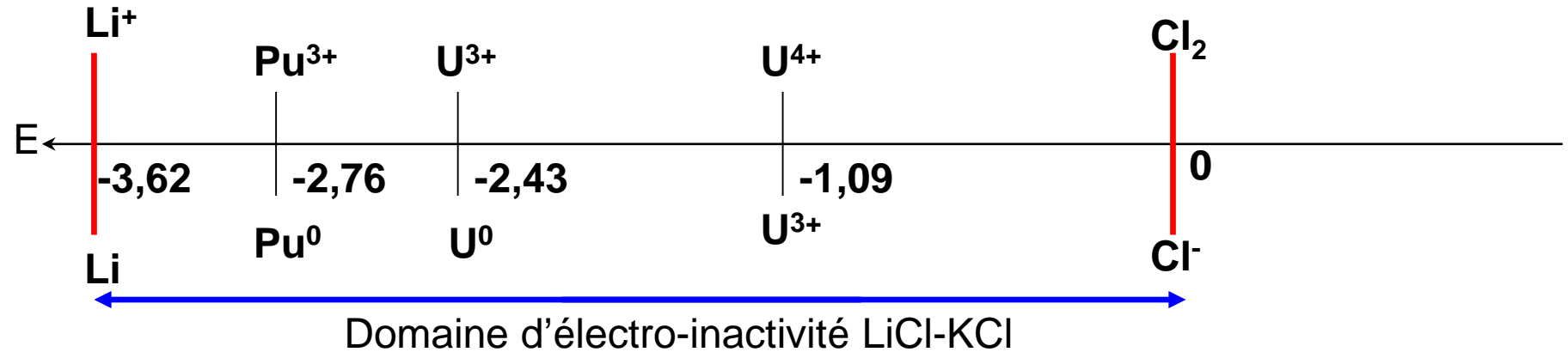


Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule | BP17171 | 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex
France | T. +33 (0)4 66 79 62 75 | F. +33 (0)4 66 79 63 39

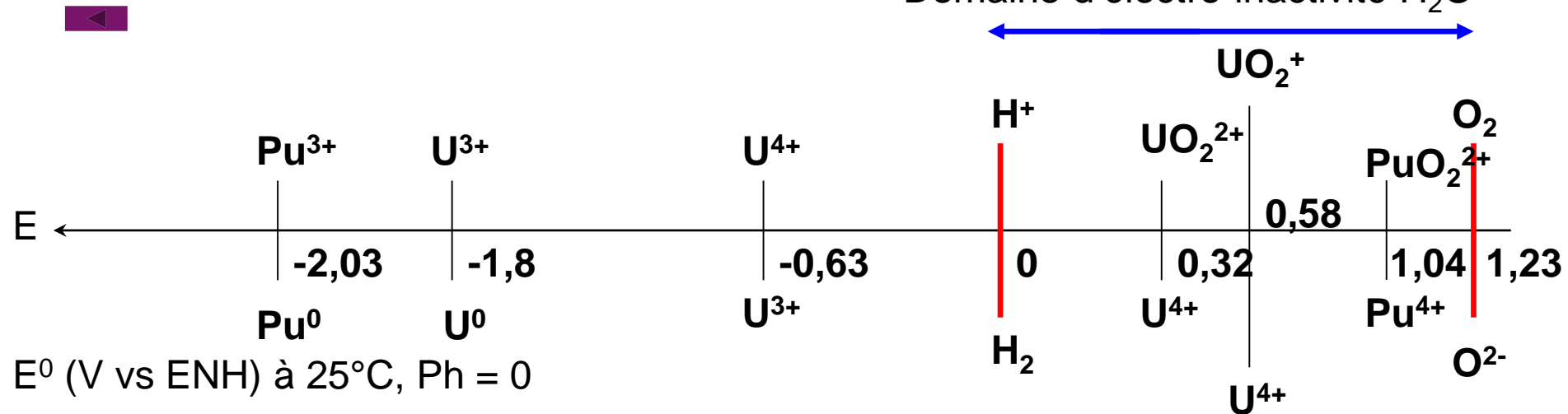
Direction de l'énergie nucléaire
Département de radiochimie des procédés
Service de modélisation et chimie des procédés de séparation

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

E^0 (V vs Cl_2/Cl^-) à 450°C



Domaine d'électro-inactivité H_2O



E^0 (V vs ENH) à 25°C, Ph = 0