



**HAL**  
open science

# Propriétés des actinides en sels fondus à base $\text{CaF}_2$ : application au traitement de résidus

Julien Claquesin

► **To cite this version:**

Julien Claquesin. Propriétés des actinides en sels fondus à base  $\text{CaF}_2$ : application au traitement de résidus. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30129 . tel-03136035

**HAL Id: tel-03136035**

**<https://theses.hal.science/tel-03136035>**

Submitted on 9 Feb 2021

**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.

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Julien CLAQUESIN**

Le 12 juin 2020

**Propriétés des actinides en sels fondus à base  $\text{CaF}_2$  : application  
au traitement de résidus.**

---

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés et de l'Environnement**

Unité de recherche :

**LGC - Laboratoire de Génie Chimique**

Thèse dirigée par

**Pierre CHAMELOT et Mathieu GIBILARO**

Jury

**Mme Catherine BESSADA**, Rapporteur

**M. Michel VILASI**, Rapporteur

**M. Pierre AIMAR**, Examineur

**M. Alexander PISCH**, Examineur

**M. Patrice CHARTRAND**, Examineur

**M. Olivier LEMOINE**, Examineur

**M. Pierre CHAMELOT**, Directeur de thèse

**M. Mathieu GIBILARO**, Co-directeur de thèse

**Mme Isabelle RONGA**, Invitée



## **Remerciements**

Ces travaux de thèse ont été menés au sein de deux établissements, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives du centre de Valduc, qui a financé ces recherches, et le département Procédés Electrochimiques du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Toulouse. Je remercie le CEA et le LGC de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Je souhaite tout d'abord remercier Pierre AIMAR qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je tiens également à remercier Catherine BESSADA et Michel VILASI pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi qu'Alexander PISCH, Patrice CHARTRAND et Isabelle RONGA pour avoir mobilisé leur temps et contribué à cette évaluation.

Je tiens à adresser un immense MERCI à mon directeur de thèse Pierre CHAMELOT (alias Pedro pour les intimes), pour les nombreux conseils scientifiques et techniques ainsi que pour sa disponibilité. Ta bonne humeur et ton optimisme ont été d'un grand soutien au cours de ces trois années. Merci également pour les dégustations culinaires (rougail saucisse, Mont d'Or, barbecue, ...), les multiples surnoms (presque aussi nombreux que tes conseils !) et l'expérience de la momification lors de laquelle, je pense, tu as dû prendre davantage de plaisir que moi...

Un immense MERCI également à mon co-directeur Mathieu GIBILARO pour son aide précieuse au quotidien, les nombreuses relectures et tout le temps qu'il m'a consacré. Parmi toutes nos discussions (scientifiques ou autres), je crois qu'un conseil restera gravé en moi : fait simple ! Je n'oublierai pas non plus les sorties bars ou restaurants qui m'ont permis de me changer les idées par moment, merci encore !

Mais que serait l'équipe sels fondus sans Laurent MASSOT, à qui j'exprime toute ma reconnaissance : l'avancement de la thèse n'aurait pas été aussi important sans ta participation. Merci aux nombreuses discussions et recommandations enrichissantes, qu'elles concernent les articles, le manuscrit, les présentations orales ou encore l'interprétation des résultats. Aussi, ton aide sur le plan technique et informatique a été d'un grand soutien, tout comme tes encouragements dans mes périodes de doute. Vraiment, merci infiniment.

## Remerciements

---

Je souhaite ensuite vivement remercier mon encadrant du CEA Olivier LEMOINE qui m'a formé pour le travail en milieu nucléaire et s'est rendu disponible autant que possible chaque fois que j'avais besoin de lui. Merci pour les multiples discussions intéressantes, que ce soit au téléphone ou autour d'un café (ou autre ...), ainsi qu'aux bons moments passés à Atlanta lors de l'ECS. Merci aussi de m'avoir informé que je suis un Bombi Patara !

J'en profite pour remercier Gilles BOURGES pour le suivi des travaux de recherches, ses riches conseils et qui nous a permis de réaliser des études en zone réglementée. Merci aussi à Sébastien FAURE et Benoit CLAUX pour avoir autant contribué au bon déroulement de la thèse.

Plus globalement, merci à vous tous pour l'excellent encadrement de thèse qui m'a permis de progresser dans un environnement idéal que ce soit au LGC ou au CEA.

Un grand merci au duo Camille BENE - Sabah ZAHAF, adoptées au sein de l'équipe sels fondus pour leur stage de L3 et qui m'ont fait économiser un temps précieux, ainsi qu'à Mathis FERRERES pour un stage de M1 et Nicolas DURAND-PAYROU dans le cadre d'un stage de classe préparatoire. Vous avez grandement aidé à réaliser ce travail et je vous en suis très reconnaissant.

Merci aussi à Christelle CHIRON et Laure LATAPIE pour les nombreuses analyses ICP ainsi qu'à Christophe TENAILLEAU pour les analyses DRX.

Je n'oublie bien évidemment pas mon partenaire de bureau Christophe avec qui j'ai formé le duo Rox et Rouky (signé Pedro) et qui a été d'un grand soutien pendant la thèse, ta présence a été indispensable. Les pauses « saucisse-moutarde de Dijon » quotidiennes avec les encadrants ont été un vrai bonheur, même si j'accuse Mathieu d'avoir volé celle aux noix. Merci aussi à tous les autres membres, ex-membres et assimilés de l'équipe, à savoir Pierre TAXIL, Julien, Shérif, Carole, Fréd la fripouille, Delphine, Anaïs, Maarten, Pauline, Amandine, Ahlem et Hadrien. Je tiens aussi à remercier tous les autres permanents, doctorants, post-doctorants, stagiaires qui ont contribué à créer ce cadre de travail si agréable et chaleureux.

Je tiens enfin à remercier du fond du cœur Alexandra qui m'a énormément soutenu sur la fin de thèse, ainsi que ma famille qui m'a toujours encouragé dans mes choix et n'a jamais douté de moi. Merci à vous !

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I - Introduction .....</b>	<b>11</b>
I. Gestion des résidus issus de la production de métaux .....	13
I.1. Métaux d'usage courant .....	13
I.2. Les actinides .....	14
II. Procédés pyrochimiques de séparation/extraction .....	17
II.1. Séparation liquide-gaz .....	17
II.2. Séparation liquide-liquide ou liquide-solide par formation de métal .....	18
II.2.1. Réduction par réaction forcée (électrolyse) .....	18
II.2.2. Réduction par réaction spontanée .....	21
III. Développement du procédé .....	24
III.1. Sélection du procédé.....	24
III.2. Obtention du milieu liquide.....	25
III.3. Axes d'étude .....	26
Conclusions .....	28
<b>Chapitre II - Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées.....</b>	<b>39</b>
I. Dispositifs expérimentaux .....	39
I.1. Four, cellule et amenées de courant .....	39
I.1.1. Equipements expérimentaux utilisés au LGC .....	40
I.1.2. Equipements expérimentaux utilisés au CEA .....	44
I.2. Les électrodes.....	45

II. Techniques d'analyse .....	46
II.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG) .....	46
II.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	47
II.3. Les techniques électrochimiques .....	50
II.3.1. La voltammétrie cyclique.....	50
II.3.2. La voltammétrie à vague carrée .....	52
II.3.3. La chronopotentiométrie .....	54
II.4. La spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) .....	55
II.5. L'analyseur d'oxygène solide (AOS) .....	55
II.6. La diffraction des rayons X (DRX) .....	56
III. Caractéristiques et traitements des sels/oxydes utilisés .....	57
III.1. Caractéristiques .....	57
III.2. Traitement préliminaire des sels/oxydes seuls .....	57
<b>Chapitre III - Etude du système ternaire <math>\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}</math> .....</b>	<b>63</b>
I. Introduction .....	63
I.1. Contexte .....	63
I.2. Présentation de FactSage <sup>®</sup> .....	64
I.3. Etat de l'art des systèmes binaires.....	65
I.3.1. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ .....	65
I.3.2. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ .....	66
I.3.3. Le système $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ .....	67
I.3.4. Conclusion .....	69
II. Etude des systèmes binaires .....	70
II.1. Procédure expérimentale.....	70
II.2. Résultats et discussion .....	70

II.2.1. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ .....	70
II.2.2. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ .....	75
II.2.3. Le système $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ .....	79
III. Etude du système ternaire .....	80
III.1. Modélisation du ternaire.....	80
III.2. Procédure expérimentale .....	81
III.3. Résultats et discussions .....	82
III.4. Application au procédé.....	86
Conclusions .....	87
<b>Chapitre IV - Vérification des conditions d'application du procédé .....</b>	<b>93</b>
I. Introduction.....	93
II. Qualification du matériau de creuset $\text{MgO}$ .....	94
II.1. Bibliographie.....	94
II.2. Procédure expérimentale.....	95
II.2. Résultats.....	95
II.3. Conclusion .....	97
III. Comportement électrochimique du plutonium .....	98
III.1. En milieu de chlorures fondus .....	98
III.1.1. Bibliographie.....	98
III.2. En milieu de fluorures fondus .....	99
III.2.1. Bibliographie.....	99
III.2.2. Discussions préliminaires .....	99
III.2.3. Etude du mécanisme de réduction du fluorure de plutonium .....	102
III.2.4. Détermination du potentiel standard apparent du couple $\text{Pu(III)/Pu}$ et du coefficient d'activité de $\text{Pu(III)}$ .....	112

III.2.5. Conclusion .....	113
III.3. En milieu de chloro-fluorures fondus .....	114
III.3.1. Procédure expérimentale .....	114
III.3.2. Caractérisation du solvant .....	115
III.3.3. Evaluation thermodynamique du rendement d'extraction du plutonium .....	117
III.3.4. Conclusion .....	122
Conclusions .....	123
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>131</b>
I. Conclusion générale .....	131
II. Perspectives .....	135

# Introduction générale



## **Introduction générale**

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) du centre de Valduc et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de l'Université de Toulouse.

Les procédés pyrochimiques mettant en œuvre des sels halogénés est un thème qui intéresse la communauté scientifique nucléaire, dont le CEA, depuis plusieurs décennies. Les solvants fluorés fondus, utilisés industriellement dans des procédés métallurgiques, ont été étudiés dans les années 1960 aux Etats-Unis pour développer des concepts de réacteur à sels fondus qui trouvent un regain d'intérêt depuis quelques années. Aujourd'hui, tout cycle de matières, qu'elles soient nucléaires ou non, se doit d'être durable. Cette approche implique un taux de recyclage des matières valorisables élevé et une production de déchets aussi faible que possible associée à des filières d'évacuation maîtrisées.

Dans ce contexte, le CEA s'intéresse au traitement de sous-produits/résidus fluorés issus d'activité mettant en œuvre du plutonium. Ils peuvent être décrits comme une matrice  $\text{CaF}_2$  contenant une quantité significative de  $\text{CaO}$  et de plutonium sous diverses formes physico-chimiques (oxydes, fluorures, oxyfluorures). Ces produits ne peuvent être évacués immédiatement vers les exutoires dédiés aux déchets nucléaires correspondant à des sites de stockage gérés, en France, par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA). Une décontamination de la matrice doit être opérée pour pouvoir envisager une telle évacuation. La récupération du plutonium contenu dans ces résidus représente donc des enjeux importants : scientifiques et techniques, car peu de données sont rapportées dans la bibliographie sur ce type de problématique, mais également environnementaux et économiques.

La thèse s'intéresse au développement d'un procédé de traitement de ces résidus par voie pyrochimique, qui offre un certain nombre d'atouts par rapport à la voie hydrométallurgique (compacité, maîtrise du risque de criticité simplifiée, ...). Ce procédé devra répondre à plusieurs critères :

- permettre une décontamination élevée de la matrice,
- récupérer le plutonium sous une forme métallique, facilement séparable de la phase saline,

- être opéré à une température de travail compatible avec une mise en œuvre en enceinte de confinement ( $< 1000^{\circ}\text{C}$ ),
- limiter le volume de déchets en sortie de procédé,
- minimiser le nombre d'étapes et l'inventaire en éléments chimiques,
- utiliser des creusets en matériaux compatibles avec les milieux rencontrés et disponibles commercialement.

La première étape du procédé envisagé consiste à fondre la matrice à base de  $\text{CaF}_2$  contenant une teneur significative en  $\text{CaO}$ . En raison de la prédominance de  $\text{CaF}_2$  dans les résidus, la température de fusion est très élevée ( $> 1400^{\circ}\text{C}$ ). Pour l'abaisser et opérer dans le domaine de températures ciblé ( $< 1000^{\circ}\text{C}$ ), l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  à la matrice est nécessaire : ce sel permet d'atteindre cet objectif tout en limitant l'augmentation de l'inventaire en éléments chimiques. La quantité à ajouter doit cependant être optimisée afin d'assurer la fusion de la matrice tout en limitant son volume puisqu'il constituera un déchet en sortie de procédé. L'étape suivante consiste à ajouter du calcium dans le milieu pour réduire les différentes espèces de plutonium (oxydes, fluorures et oxyfluorures) en métal qui peut alors être collecté après décantation. La matrice après traitement pourra alors suivre la filière de conditionnement pour être évacuée si son activité résiduelle répond aux exigences associées à l'exutoire envisagé.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier présente un état de l'art des procédés pyrochimiques pour la décontamination des résidus, dont l'analyse des avantages et des inconvénients oriente le choix du procédé de traitement.

Le deuxième chapitre concerne la description des installations pour la manipulation en sels fondus, les techniques d'analyse employées (thermique, électrochimique, élémentaire, physique) ainsi que le traitement des sels et solutés utilisés.

Le troisième chapitre fait l'objet d'une étude thermodynamique théorique et expérimentale de l'influence de la composition du mélange sur le point de fusion, représentée dans un diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ . Sa construction nécessite l'étude préalable des systèmes binaires qui le composent :  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  et  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ .

Le quatrième chapitre aborde l'acquisition de données physico-chimiques dans le milieu réactionnel, constitué par un solvant chloro-fluoré riche en oxydes et très peu étudié dans la bibliographie. Dans une première partie, la compatibilité chimique entre le solvant et le

matériau de creuset, stable en milieu chlorure, a été examinée. Puis, dans une seconde partie, la faisabilité d'une récupération poussée du plutonium par calciothermie dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  est discutée. Pour cela, l'étude préalable du comportement électrochimique du plutonium dans des milieux simplifiés (chlorure et fluorure) est essentielle. Celui-ci étant connu en milieu chlorure, une étude sur le comportement électrochimique du plutonium en milieu fluorures est présentée. Bien qu'aucun essai de calciothermie n'ait ensuite pu être réalisé, ces résultats ont tout de même permis d'estimer la faisabilité du traitement des résidus par ce procédé et d'en évaluer le rendement d'extraction.



# Chapitre I

## Introduction



# **Chapitre I - Introduction**

## **I. Gestion des résidus issus de la production de métaux**

La production industrielle des métaux à partir du XIXème siècle a permis l'apparition de nouvelles disciplines, telles que l'électronique, l'informatique, l'aéronautique, le spatial ou encore le nucléaire. Les procédés de production associés génèrent des résidus contenant souvent une quantité significative de matière valorisable qui peut être récupérée. Les industriels ont alors développé une gestion maîtrisée en aval des procédés afin de recycler ces résidus et également d'en diminuer l'impact environnemental. Ce chapitre se propose d'illustrer cette thématique à travers les exemples de métaux d'usage courant tels que le fer et l'aluminium, puis de métaux particuliers tels que les actinides.

### **I.1. Métaux d'usage courant**

L'un des métaux les plus utilisés est le fer : il est produit à partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  par carbothermie pour être transformé en fonte (fer liquide à haute teneur en carbone) [1]. Pour produire de l'acier, la fonte est raffinée dans des convertisseurs à oxygène afin de diminuer la teneur en carbone (< 2,14 % mas.) [1-2].

La production de la fonte génère des résidus pauvres en fer qui nécessitent un simple concassage/criblage après refroidissement afin d'être utilisés comme matière première de construction [2-3]. Les résidus générés lors du raffinage de la fonte en acier peuvent, quant à eux, contenir jusqu'à 50 % de métal : ils sont renfournés afin de récupérer le fer par décantation [2]. Les résidus après traitement peuvent être employés dans les agrégats pour la construction de bâtiments et de routes, mais aussi pour le traitement des eaux ou encore en tant que fertilisants pour l'agriculture [2-6].

Un autre exemple de gestion maîtrisée de la production de métaux est l'aluminium, obtenu par électrolyse de l'alumine en milieu de sels fondus (procédé Hall-Héroult) [7-9].

La purification de ce métal, qu'il soit issu du minerai (aluminium primaire) ou du recyclage (aluminium secondaire), génère des écumes pouvant contenir jusqu'à 70 % d'aluminium métallique [10]. Elles sont généralement retraitées dans des fours rotatifs avec des rebuts d'aluminium en présence d'un solvant (NaCl, KCl, ...), le métal étant récupéré par décantation. Le liquide surnageant est principalement constitué de sels, d'oxydes et d'une faible teneur en aluminium métallique (3 à 7 %) [10-12]. Ceux-ci sont dangereux en raison de leur grande réactivité (inflammables, irritants, toxiques,...) et de l'émission de gaz nocifs au contact de l'eau ( $\text{NH}_4\text{OH}_{(g)}$ ,  $\text{NH}_3_{(g)}$ ,  $\text{CH}_4_{(g)}$ ,...) [11-12] : leur mise en décharge est proscrite. Ils sont donc traités par broyage puis tamisage des grains, séparation électrostatique ou flottation. Après rinçage à l'eau, les particules d'oxyde, non solubles, sont collectées et utilisées dans des applications liées à l'industrie du bâtiment. Le liquide filtré est ensuite évaporé et le sel recyclé dans le procédé [12].

Ainsi, pour limiter les pertes et diminuer l'impact environnemental, une véritable stratégie de traitement des résidus a été mise en place par les industriels du fer et de l'aluminium.

### I.2. Les actinides

Les mêmes problématiques se posent pour des métaux à faible flux de production et haute toxicité tels que les actinides (An) pour lesquels des procédés de récupération performants sont recherchés. La gestion des sous-produits recouvre des précautions et des exigences particulières en raison de leur caractère radioactif. Ainsi, les performances des procédés de traitement de ces sous-produits sont guidées par des spécifications précises qui dépendent des exutoires auxquels sont associés des sites de stockages gérés, en France, par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA).

L'intérêt pour le traitement de ce type de sous-produits s'est récemment accru avec le développement des réacteurs nucléaires à sels fondus de génération IV (GEN-IV) [13]. Ces réacteurs emploient un sel fondu (chlorures ou fluorures) comme combustible et liquide caloporteur qui nécessite d'être traité pour en extraire les éléments perturbant leur fonctionnement. De même, le traitement ultime du sel usé ou de sous-produits contenant des actinides est une problématique qui se posera dans le futur si ces concepts devaient être

déployés. A ce jour, les principales connaissances acquises concernent les résidus de la production d'uranium et de plutonium métallique pour la fabrication de combustibles nucléaires et pour les besoins de la défense.

Dans le cas du plutonium, l'un des procédés utilisés pour la conversion oxyde/métal est le procédé Baker, avec une première étape d'hydrofluoration des oxydes entre 400 et 600°C, suivie d'une réduction métallothermique (calcium) selon les réactions suivantes [14-15] :



La réaction de l'Eq. I-2 doit d'abord être initiée par un apport d'énergie extérieur, avant de se propager à l'ensemble de la charge. La réaction étant très exothermique, la température dépasse 1900°C [16] et le milieu réactionnel, entièrement fondu, permet au plutonium liquide de décanter et coalescer au fond du creuset pour être collecté après refroidissement et solidification. Le même type de schéma réactionnel a été utilisé pour la production d'uranium métallique en employant le calcium ou le magnésium comme réducteur [17-18].

Le procédé Baker génère des résidus à base de  $\text{CaF}_2$  dont la composition chimique est variable et peut contenir les produits et réactifs des réactions de l'Eq. I-1 et Eq. I-2 (Ca,  $\text{PuF}_4$ ,  $\text{PuO}_2$ , Pu, ...). Suivant les conditions de mise en œuvre, les métaux (Ca, Pu), très sensibles aux traces d'oxygène ou d'humidité, forment des oxydes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{PuO}_2$ , ...). Ces résidus peuvent donc être décrits de la manière suivante ; une matrice de  $\text{CaF}_2$  dont la température de fusion est élevée ( $T_{\text{fusion}} = 1418^\circ\text{C}$  [19]), se présentant sous la forme d'un bloc solide ou de poudre grossière, et contenant Ca/ $\text{CaO}$  en quantité significative ainsi que différentes espèces de plutonium ( $\text{PuF}_4$ ,  $\text{PuO}_2$ , Pu, ...).

Des procédés complexes de traitement par voie aqueuse ont été développés aux Etats-Unis. Après broyage, la matrice est dissoute dans une solution concentrée de  $\text{HNO}_3$  en présence de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à 90°C [20]. La solution est ensuite filtrée et traitée par extraction liquide-liquide ou chromatographie échangeuse d'ions.

Bien que relativement performante en termes de décontamination, la voie aqueuse souffre de nombreux inconvénients en raison du grand nombre d'opérations unitaires et d'équipements à déployer, ainsi que de la gestion du volume important d'effluents. Cette dernière est complexifiée par la présence de fluorures en abondance et du caractère très corrosif

des milieux concernés. Les mêmes types de problématiques sont rencontrées avec des procédés en milieux chlorures.

Pour ces raisons, des procédés pyrochimiques ont été étudiés pour le traitement de ce type de résidus halogénés [21-25] : ils présentent en effet l'avantage de la compacité et offrent un certain nombre d'atouts en termes de sûreté, notamment vis-à-vis de la maîtrise du risque de criticité. Le but est donc la récupération du plutonium sous une forme facilement dissociable de la matrice et non pulvérulente (métal) pour décontaminer le sel. Un facteur de décontamination (rapport de l'activité initiale sur l'activité finale) de l'ordre de 10 000 est recherché.

Dans ce contexte, la thèse s'intéresse à établir les bases scientifiques pour un procédé pyrochimique optimisé visant à décontaminer des matrices salines fluorées telles que celles issues du procédé Baker.

## II. Procédés pyrochimiques de séparation/extraction

Le procédé doit être opéré dans un milieu fondu pour permettre la séparation du plutonium de la matrice saline et assurer une décontamination élevée. Plusieurs méthodes en milieu de sels fondus existent et il convient d'en faire une évaluation appliquée à la séparation de métaux d'une matrice saline par changement de phase, liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide, dans des milieux fondus afin de sélectionner le plus adapté.

### II.1. Séparation liquide-gaz

La séparation liquide-gaz repose sur la distillation sélective du solvant ou d'un soluté en phase liquide.

- Dans le premier cas, la technique a été développée pour le traitement de sels contaminés par des actinides sous forme d'oxydes [25-26]. Elle consiste à chauffer à haute température la matrice saline sous pression réduite pour distiller les sels de chlorures et les condenser dans une zone dédiée, les oxydes peuvent alors être récupérés dans le creuset [27]. Ce procédé a été étudié par Bourgès *et al.* au CEA Valduc pour le traitement de sels de chlorures ( $\text{NaCl-KCl}$  et  $\text{CaCl}_2$ ) contenant du plutonium [25, 28]. L'équipement utilisé, dont le schéma est présenté à la Figure I-1, est doté d'une chambre de vaporisation et d'une zone spécifique où les sels sont condensés.

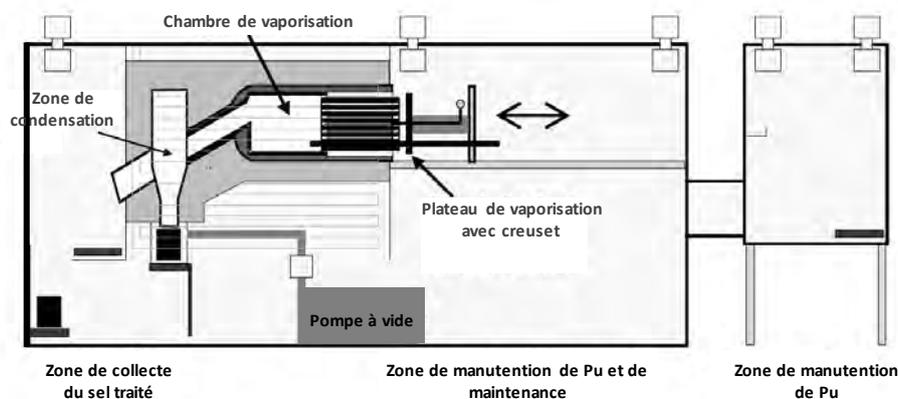


Figure I-1 : Schéma d'un équipement de distillation [28]

En opérant à 900°C sous une pression de 1 Pa, un facteur de décontamination supérieur à 20 000 a été obtenu. Un procédé analogue a également été étudié au KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) par Cho *et al.* pour le traitement de sels d'électroraffinage de combustible nucléaire usé en milieu LiCl-KCl et se montre prometteur [26, 29-31].

- La seconde technique est une séparation liquide-gaz par volatilisation réactive du soluté. Elle consiste à injecter un gaz réactif et à oxyder les éléments d'intérêt sous forme d'espèces volatiles. Elle a été appliquée au Laboratoire National d'Oak Ridge (ORNL) dans le cadre du retraitement du combustible des réacteurs nucléaires dans les années 50 et 60 [32-34]. Dans ce procédé, l'uranium est solubilisé sous forme d' $UF_4$  dans un bain de NaF-ZrF<sub>4</sub> ou LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> à environ 600°C. Il est ensuite converti en  $UF_6$  gazeux par injection de  $F_{2(g)}$  et est entraîné hors du milieu réactionnel pour être condensé sur des couches de NaF. L'extraction du plutonium par fluoration sous forme de  $PuF_6$  s'est également révélée techniquement faisable [35]. Ces résultats ont été utilisés lors du développement de l'« Aircraft Reactor Experiment » pour l'extraction de l'uranium du combustible liquide NaF-ZrF<sub>4</sub>- $UF_4$ , puis pour le traitement de sels de LiF-BeF<sub>2</sub>- $UF_4$  et LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>- $UF_4$  lors du programme civil sur les réacteurs à sels fondus [34, 36].

## II.2. Séparation liquide-liquide ou liquide-solide par formation de métal

Dans ce cas, l'élément d'intérêt est réduit sous forme de métal insoluble dans un milieu réactionnel liquide. La réduction peut s'opérer par réaction forcée (électrolyse) ou par réaction spontanée par l'intermédiaire d'un agent réducteur (métallothermie). Ce type de séparation, liquide-liquide ou liquide-solide, repose sur l'état physique du métal produit après réduction de l'ion à la température de fonctionnement du procédé et est utilisé dans le cadre de la production de métaux et dans le traitement de sels usés.

### II.2.1. Réduction par réaction forcée (électrolyse)

En électrolyse, un courant électrique, ou une différence de potentiel, est imposé entre deux électrodes, cathode et anode plongées dans une solution, induisant des réactions

électrochimiques à chacune des électrodes (réduction ou oxydation). Il est ainsi possible de récupérer des produits à l'état solide ou liquide. Différents procédés sont déjà utilisés pour l'obtention de métaux par électrolyse et peuvent se classer en deux catégories selon la nature du précurseur à réduire : soluble ou insoluble.

### II.2.1.1. Précurseur soluble

Cette technique est utilisée pour la production de métaux, comme le sodium en milieu NaCl-CaCl<sub>2</sub> [37-38] (procédé Down) ou le lithium dans LiCl-KCl [39]. Le métal est produit par réduction du solvant sur une cathode en fer/acier. Toutefois, la réaction anodique dans ces procédés correspond à l'oxydation des ions chlorure en dichlore gazeux qui doit être neutralisé ou valorisé.

Un autre procédé connu est le procédé Hall-Héroult déjà évoqué au paragraphe I.1. Il permet de produire de l'aluminium dans la cryolithe fondue (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) à partir d'un précurseur en solution, l'alumine, selon la réaction globale suivante [1] :



L'aluminium est ainsi produit à l'état liquide entre 960 et 1000°C. Dans ce type de procédé, la solubilité des oxydes dans le milieu fondu est un paramètre clé.

Dans le cas d'oxydes insolubles, leur mise en solution passe par une étape de conversion des oxydes en halogénures solubles dans le milieu fondu. C'est par exemple le cas pour la production de hafnium où l'oxyde naturel HfSiO<sub>4</sub> subit une carbochloration pour former HfCl<sub>4</sub> [40]. Après solubilisation dans NaCl-NaF-KCl, le hafnium métallique est produit par électrolyse.

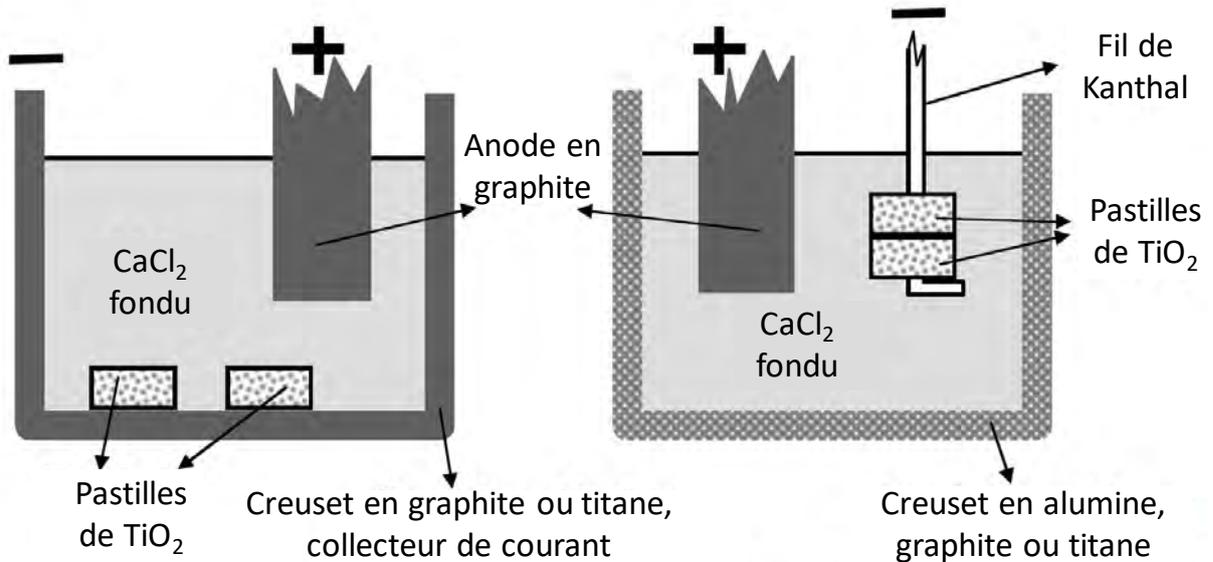
### II.2.1.2. Précurseur insoluble

Pour s'affranchir de l'étape de conversion oxyde-halogénure, une approche différente a été explorée par Chen *et al.* [41] : la réduction directe des oxydes insolubles, appelé procédé

Fray-Farthing-Chen (FFC). Le principe consiste à réduire directement des pastilles d'oxyde en métal comme, par exemple,  $\text{TiO}_2$  en Ti dans  $\text{CaCl}_2$  entre 850 et 950°C selon la réaction :



Les pastilles d'oxydes peuvent être contenues, comme montré à la Figure I-2, dans un creuset (graphite, titane) ou sur fil de Kanthal (alliage Fe-Cr-Al).



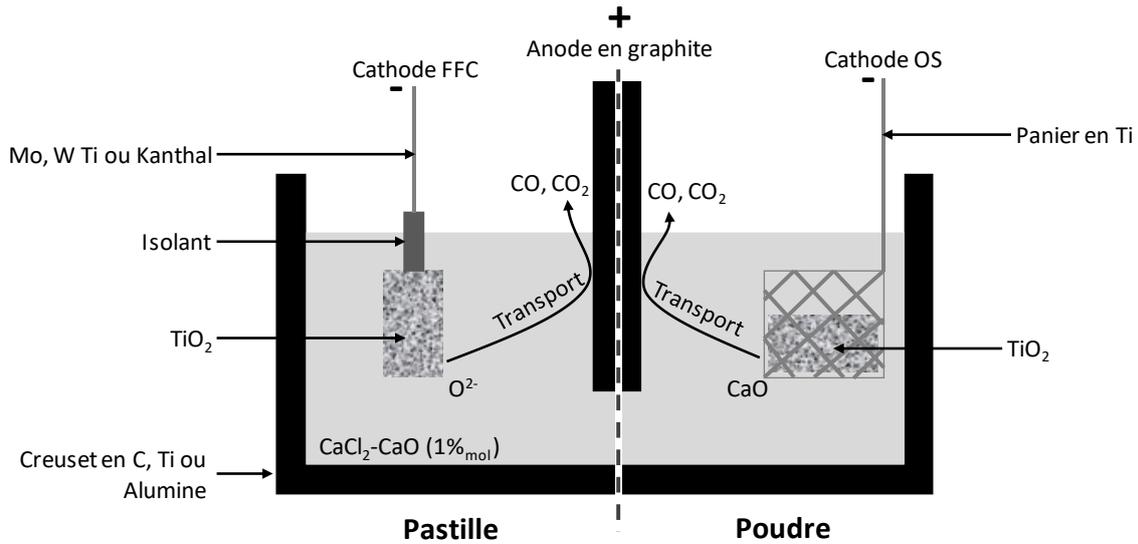
**Figure I-2 : Schéma du procédé FFC [41]**

L'anode en graphite réagit avec les ions oxyde pour produire  $\text{CO}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$ , évitant ainsi l'accumulation d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans le milieu. Le titane formé est poreux et de qualité supérieure au procédé conventionnel (Kroll) [42].

Un autre procédé appelé Ono-Suzuki (OS) a été proposé pour la production du titane à partir de son oxyde sous forme de poudre [43-45]. La réduction de  $\text{TiO}_2$  s'opère cette fois-ci par l'intermédiaire d'un métal alcalino-terreux (calcium) généré in-situ par électrolyse du solvant ( $\text{CaCl}_2$ ) à la cathode selon les réactions suivantes :



Comme pour le procédé FFC, les ions oxyde sont consommés sur une anode en graphite en formant  $\text{CO}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$  ; ces procédés sont schématisés à la Figure I-3.



**Figure I-3 : Schéma des procédés FFC et OS [46-47]**

Ces procédés ont ensuite été étendus aux oxydes d'intérêt nucléaire en milieux chlorures tels que  $U_3O_8$  [48],  $UO_2$  [49-50],  $PuO_2$  [51], mélanges d'oxydes MOX ( $UO_2$ - $PuO_2$ ) [52-54] ainsi qu'en milieux fluorures avec  $UO_2$  [55], montrant leur pertinence pour la production d'actinides métalliques à partir de leurs oxydes.

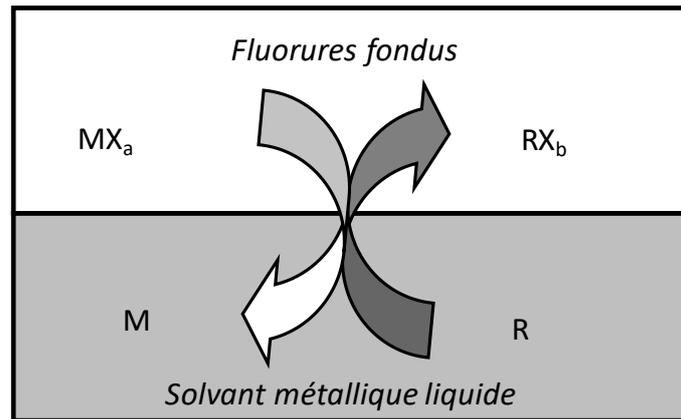
### II.2.2. Réduction par réaction spontanée

Ces techniques sont basées sur des réactions métallothermiques et consistent à réduire spontanément des espèces d'un milieu liquide (ici sel fondu) en métal : soit par mise en contact avec une phase métallique contenant un agent réducteur (métal alcalin ou alcalino-terreux), soit par ajout d'un agent réducteur dans le milieu liquide.

- Dans le premier cas, l'agent réducteur  $R$  est contenu dans une phase métallique liquide et réduit spontanément l'élément à extraire  $M$ , qui est présent dans la phase saline liquide sous la forme oxydée  $MX_a$ , où  $X$  est l'halogénure, selon la réaction suivante [56] :



Un schéma de l'extraction réductrice liquide-liquide est représenté dans la Figure I-4.



**Figure I-4 : Schéma d'extraction réductrice liquide-liquide [57]**

L'espèce réduite  $M$  est soluble dans la phase métallique formant un alliage et le réactif est oxydé sous la forme  $RX_b$  qui se dissout dans la phase saline jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique, qui dépend des propriétés physico-chimiques des solutés dans les différentes phases, soit atteint. La phase métallique, contenant le métal extrait, peut alors être séparée de la phase saline.

Ce procédé a été très étudié dans l'industrie nucléaire [58]. Dans le cadre de la régénération en ligne du combustible des réacteurs de génération IV à sels fondus, le lithium, contenu dans une nappe de bismuth, a été choisi comme métal extracteur des actinides/lanthanides dans le milieu  $\text{LiF-BeF}_2$  [59-61]. Moriyama *et al.* ont également testé l'extraction des actinides séparément des lanthanides sur nappe de Sn, Cd et Zn mais ont conclu que Bi est le plus prometteur [62]. Concernant le traitement des combustibles usés, un programme de R&D a été mené au CEA Marcoule sur la même thématique de séparation [63]. Pour cela, Conocar *et al.* ont étudié la séparation d'actinides (Pu et Am) et de lanthanides (Ce et Sm) à  $830^\circ\text{C}$  dans un sel  $\text{LiF-AlF}_3$  avec un alliage Al-Cu et ont noté une excellente séparation des actinides trivalents [64].

Le procédé a également été étudié par Knighton *et al.* pour la production d'uranium métallique à partir d' $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{UF}_4$  dans différents solvants (chlorures et chloro-fluorures) à l'aide d'un alliage liquide magnésium-zinc. Ils ont observé que la réaction est beaucoup plus rapide lorsque l'uranium est sous forme soluble comparativement à la forme insoluble [65]. Cette méthode a ensuite été transposée à la production de thorium et de plutonium et s'avère être techniquement réalisable [66-67].

• La deuxième technique consiste à ajouter l'agent réducteur dans la phase saline. L'élément réduit constitue alors la phase métallique insoluble, solide ou liquide, qui peut être dissociée de la phase saline. Un exemple d'application est le procédé Kroll où le titane est élaboré à partir de la magnésiothermie de  $\text{TiCl}_4$ , après carbochloration de  $\text{TiO}_2$ , selon les réactions [68] :



$\text{MgCl}_2$ , produit lors de la réaction, est éliminé et une éponge de Ti est obtenue : le métal est alors purifié par distillation sous vide puis fondu dans un four à arc. Ce procédé a été transposé à l'élaboration d'autres métaux tels que Zr et Hf à partir de leur chlorure [69-70]. D'autres métaux peuvent être produits à partir de leur fluorure, comme le plutonium et l'uranium élaborés par le procédé de métallothermie détaillé au paragraphe I.2 [14-15, 17].

Le métal peut aussi être directement produit à partir de son oxyde, évitant l'emploi des gaz toxiques ( $\text{Cl}_2$ , HF,  $\text{F}_2$ , ...). Le procédé Direct Oxide Reduction (DOR), développé aux Etats-Unis dans les années 60, propose la production de plutonium dans  $\text{CaCl}_2$  à environ  $850^\circ\text{C}$  à partir de  $\text{PuO}_2$  réduit par du calcium selon la réaction [71] :



CaO généré lors de la réaction est dissous dans le solvant  $\text{CaCl}_2$ , qui peut solubiliser jusqu'à 18 % molaire en CaO à  $850^\circ\text{C}$  d'après Wenz *et al.* [72]. Le métal liquide coalesce et décante pour former au refroidissement une phase métallique qui peut être dissociée de la phase saline. Ce procédé génère cependant un important volume de sous-produit (7 unités massiques de sel  $\text{CaCl}_2$ -CaO pour 1 de plutonium). La faisabilité du procédé a également été démontrée sur  $\text{PuO}_2$  dans le milieu  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$  (80-20 % mol.) à  $800^\circ\text{C}$  [73] et (74-26 % mol.) à  $900^\circ\text{C}$  [74]. Sur le même principe, la réduction des oxydes d'uranium, de plutonium et d'américium par le lithium a été étudiée dans le milieu LiCl et s'est révélée prometteuse pour le traitement du combustible MOX usé [75-77]. Cette mise en œuvre requiert cependant l'utilisation d'un solvant capable de solubiliser significativement les oxydes générés lors de la réduction.

### III. Développement du procédé

Les différents procédés pyrochimiques existants et leurs applications pour la production et la séparation de métaux ont été présentés. Le procédé à sélectionner permettant l'extraction poussée du plutonium en vue de décontaminer les résidus fluorés doit répondre à plusieurs critères :

- permettre une décontamination élevée de la matrice,
- récupérer le plutonium sous une forme métallique, facilement séparable de la phase saline,
- être opéré à une température de travail compatible avec une mise en œuvre en enceinte de confinement ( $< 1000^{\circ}\text{C}$ ),
- limiter le volume de déchets en sortie de procédé,
- minimiser le nombre d'étapes et l'inventaire en éléments chimiques,
- utiliser des creusets en matériaux compatibles avec les milieux rencontrés et disponibles commercialement.

#### III.1. Sélection du procédé

La transposition des techniques de séparation présentées, liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide, au traitement des résidus de  $\text{CaF}_2$  contenant du plutonium est discutée dans la suite de ce chapitre afin de sélectionner la méthodologie la plus adaptée.

- Les techniques de séparation liquide-gaz nécessitent des étapes de conversion des actinides en amont pour garantir des conditions thermodynamiques favorables et en aval du traitement pour l'obtention du plutonium sous forme métallique. Elles requièrent également le développement d'un équipement lourd et complexe capable de répondre aux sollicitations thermiques, mécaniques et physico-chimiques induites par le procédé en environnement nucléarisé. Ce procédé ne répond donc pas à la problématique.

- Concernant les techniques de séparation liquide-liquide et liquide-solide, il n'existe aucun procédé d'électrolyse capable de réduire à la fois les espèces oxyde, fluorure et oxyfluorure simultanément. Seule l'utilisation d'un agent réducteur pourrait y parvenir, mais

sa génération *in situ* (procédé OS [43-45]) n'est pas adaptée en raison de la gestion complexe des gaz anodiques. L'agent réducteur dissous dans une phase métallique est également écarté car une étape d'extraction supplémentaire serait nécessaire pour régénérer le solvant métallique et récupérer le plutonium. Le procédé consistant à ajouter l'agent réducteur directement dans le milieu fondu apparaît comme le plus adapté.

Parmi les métaux réducteurs disponibles, le calcium est particulièrement bien adapté : il est immiscible avec le plutonium aux températures inférieures à 1200°C [78] et peut thermodynamiquement réduire les espèces potentiellement présentes dans le milieu comme indiqué dans le Tableau I-1.

Réaction pour 1 mole de Pu	$\Delta G^{\circ}_{1000^{\circ}\text{C}} / \text{J.mol}^{-1}$
$\text{PuF}_4 + 2 \text{Ca}_{(l)} = \text{Pu}_{(l)} + 2 \text{CaF}_2$	-507 011
$\text{PuF}_3 + 1,5 \text{Ca}_{(l)} = \text{Pu}_{(l)} + 1,5 \text{CaF}_2$	-179 570
$\text{PuOF} + 1,5 \text{Ca}_{(l)} = \text{Pu}_{(l)} + 0,5 \text{CaF}_2 + \text{CaO}$	-31 734
$\text{PuO}_2 + 2 \text{Ca}_{(l)} = \text{Pu}_{(l)} + 2 \text{CaO}$	-130 203
$0,5 \text{Pu}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{Ca}_{(l)} = \text{Pu}_{(l)} + 1,5 \text{CaO}$	-36 270

**Tableau I-1 : Réactions de calciothermie de différentes espèces du plutonium et leur variation d'enthalpie libre à 1000°C calculée avec HSC® 6.1 [79]**

La métallothermie par le calcium (calciothermie) permet donc de réduire toutes les espèces de plutonium sous la forme métallique dissociable du sel. Ce procédé est le plus adapté par rapport aux attendus de la séparation poussée du plutonium de la matrice CaF<sub>2</sub>.

### III.2. Obtention du milieu liquide

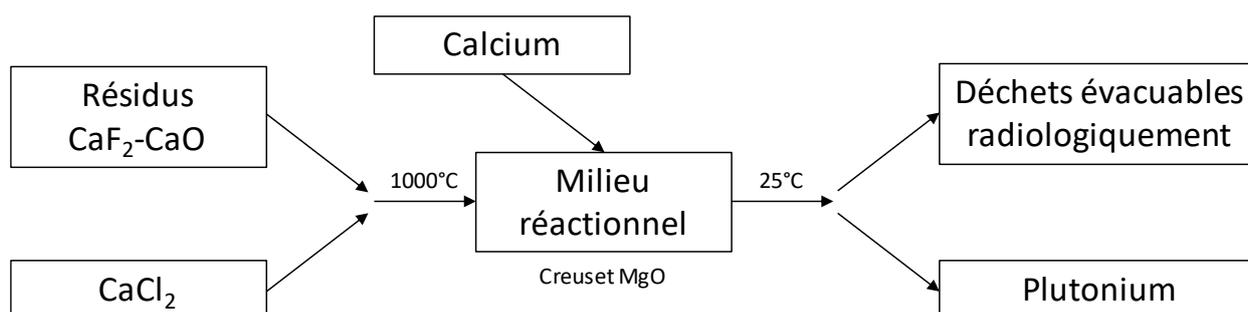
La matrice CaF<sub>2</sub> doit être fondue afin de constituer le milieu réactionnel du procédé de séparation. Pour que le procédé opère à une température inférieure à 1000°C, il est nécessaire d'ajouter un sel adéquat afin d'abaisser le point de fusion. Le choix le plus pertinent se porte sur le CaCl<sub>2</sub> pour plusieurs raisons :

- capacité à abaisser la température de fusion de la matrice ( $\text{CaF}_2$ ) à une valeur inférieure à  $1000^\circ\text{C}$  d'après Wenz *et al.* [72],
- conservation du cation ( $\text{Ca(II)}$ ) permettant de limiter l'inventaire des éléments chimiques et donc la simplification de la gestion des résidus en aval,
- compatibilité avec le calcium ( $\text{CaCl}_2$  stable en présence de Ca),
- solubilité du calcium dans  $\text{CaCl}_2$  importante (2 à 5 % mol. entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  [71, 80-82]).

Il s'agit également du choix effectué par Christensen *et al.* pour l'étude du traitement de ce type de sous-produit [21]. Des essais ont été réalisés sur des résidus riches en plutonium, en commençant par un broyage afin de faciliter la fusion de la matrice. Du calcium a ensuite été ajouté ainsi qu'une importante quantité de  $\text{CaCl}_2$  de manière à obtenir un milieu réactionnel constitué de  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (75-25 % mol.,  $T^\circ_{\text{fusion}} = 685^\circ\text{C}$  [72]) dans un creuset en  $\text{MgO}$ . La charge a alors été fondue entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  avant d'être agitée. Le rendement moyen d'extraction obtenu est de 96 %, confirmant la faisabilité du procédé.

### III.3. Axes d'étude

Le procédé envisagé est schématisé à la Figure I-5.



**Figure I-5 : Schéma du procédé**

Un mélange de résidus contaminés et de  $\text{CaCl}_2$  est préparé dans un creuset en  $\text{MgO}$ , puis du calcium est ajouté afin de réduire les différentes espèces de plutonium sous forme métallique. Le plutonium réduit décante et coalesce au fond du creuset pour être collecté après refroidissement sous la forme d'une phase métallique solidifiée.

Deux axes d'étude principaux peuvent être définis pour optimiser le procédé et comprendre les mécanismes de réduction mis en jeu. Le premier concerne la fusion des résidus et l'optimisation des quantités de  $\text{CaCl}_2$  à intégrer à la charge afin de :

- garantir un milieu liquide à la température de travail,
- solubiliser  $\text{CaO}$ , connu pour perturber la coalescence du métal [71],
- limiter le volume de sous-produits en sortie de procédé.

Pour cela, la quantité de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter doit être définie selon la composition en  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$  de chaque résidu. La meilleure façon d'y répondre est de connaître la température de fusion du mélange en fonction des quantités de ces trois composés principaux qui forment un système ternaire  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ . L'étude du diagramme de phase de ce système représente donc un axe de recherche essentiel.

Après fusion, le milieu réactionnel généré consiste en un solvant chloro-fluoré riche en oxydes, très peu étudié dans la bibliographie. Un deuxième axe de recherche concerne l'acquisition de données dans le milieu réactionnel sur :

- la caractérisation électrochimique du solvant  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$ , le mécanisme de réduction des espèces de plutonium en métal ainsi que les propriétés thermodynamiques du plutonium dans ce milieu,
- l'interaction entre le solvant et la magnésie, matériau envisagé pour le creuset, les fluorures étant connus pour dissoudre plus facilement les oxydes que les chlorures [42].

## Conclusions

Dans l'industrie nucléaire, la production d'actinides métalliques, uranium et plutonium, génère des sous-produits contaminés, dont la composition chimique est complexe et variable. Certains de ces résidus, aux propriétés réfractaires, sont constitués d'une matrice à base de  $\text{CaF}_2$  contenant  $\text{CaO}$  et des espèces de plutonium sous diverses formes (oxyde, fluorure, oxyfluorure, ...) qui s'avèrent contraignants à traiter par des procédés en voie aqueuse.

La voie pyrochimique présentant des potentialités, l'étude d'un procédé de traitement pyrochimique de ces résidus a été initiée pour en extraire le plutonium. L'objectif est de décontaminer suffisamment la matrice pour la rendre évacuable d'un point de vue radiologique vers les filières d'évacuation des déchets nucléaires.

Pour cela, un inventaire des différentes techniques séparatives par changement de phase usuellement employées en milieu de sels fondus a été réalisé afin de sélectionner une méthodologie en adéquation avec les critères énoncés (séparation et récupération du plutonium sous forme métallique, température de travail inférieure à  $1000^\circ\text{C}$ , limitation du volume de résidus post-traitement, minimisation du nombre d'étapes et de l'inventaire des éléments chimiques, utilisation des creusets usuels). Cet inventaire inclut des procédés de séparation liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide.

Après comparaison des différents avantages et inconvénients, la métallothermie, et plus particulièrement la calciothermie, apparaît comme étant la méthode la plus adaptée pour répondre aux critères fixés. La réduction des diverses espèces de plutonium par le calcium étant thermodynamiquement favorable, elle permet de séparer le plutonium de la matrice sous forme métallique en un minimum d'étapes.

Pour que ce procédé soit compatible avec des équipements usuellement employés en enceinte de confinement, le traitement doit opérer à une température de travail inférieure à  $1000^\circ\text{C}$ . Pour cela,  $\text{CaCl}_2$  doit être ajouté pour diminuer la température de fusion de la matrice et ainsi constituer un milieu fondu afin de favoriser les réactions et faciliter la séparation du plutonium de la matrice saline. Cependant, des données essentielles doivent être acquises pour asseoir la faisabilité d'un tel procédé, concernant :

- l'optimisation des quantités de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter afin de garantir la fusion de la matrice et

la solubilisation de CaO tout en limitant le volume de résidus en sortie de procédé,

- la stabilité du solvant et les propriétés physico-chimiques des différentes espèces de plutonium,
- la compatibilité du milieu fondu avec la magnésie, matériau de creuset envisagé pour le procédé.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour principal objectif de répondre à ces problématiques.

## Références

- [1] P. Blazy, E.-A. Jdid, *Métallurgie extractive - Pyrométallurgie*, Techniques de l'Ingénieur, m2231 (1998).
- [2] N.M. Piatak, M.B. Parsons, R.R. Seal, *Characteristics and environmental aspects of slag: A review*, Applied Geochemistry, 57 (2015) 236-266.
- [3] A. Monshi, M.K. Asgarani, *Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone*, Cement and Concrete Research, 29 (9) (1999) 1373-1377.
- [4] J. Geiseler, *Use of steelworks slag in Europe*, Waste Management, 16 (1) (1996) 59-63.
- [5] P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, S. Tsvivilis, C. Koroneos, *Utilization of steel slag for Portland cement clinker production*, Journal of Hazardous Materials, 152 (2) (2008) 805-811.
- [6] H. Yi, G. Xu, H. Cheng, J. Wang, Y. Wan, H. Chen, *An Overview of Utilization of Steel Slag*, Procedia Environmental Sciences, 16 (2012) 791-801.
- [7] P.L.T. Héroult, *Procédé électrolytique pour la préparation de l'aluminium*, Brevet Français n°175711 (1886).
- [8] C.M. Hall, *Process of reducing aluminium by electrolysis*, Brevet U.S. n°400766 (1889).
- [9] *L'aluminium*, Techniques de l'Ingénieur, tba1066 (2005).
- [10] J.Y. Hwang, X. Huang, Z. Xu, *Recovery of Metals from Aluminium Dross and Saltcake*, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 5 (1) (2006) 47-62.
- [11] P.E. Tsakiridis, *Aluminium salt slag characterization and utilization - A review*, Journal of Hazardous Materials, 217-218 (2012) 1-10.
- [12] W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, *Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes*, International Journal of Mineral Processing, 93 (1) (2009) 1-5.
- [13] D. Heuer, E. Merle-Lucotte, M. Allibert, M. Brovchenko, V. Ghetta, P. Rubiolo, *Towards the thorium fuel cycle with molten salt fast reactors*, Annals of Nuclear Energy, 64 (2014) 421-429.
- [14] S.E. Bakes, J. Crom, C.S. Garner, I.B. Johns, G.H. Moulton, *Large-scale preparation of the anhydrous fluorides of plutonium*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-193 (1944).
- [15] R.D. Baker, *Preparation of plutonium metal by the bomb method*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-473 (1946).

- [16] J.L. Long, J.C. Brown, R.G. Auge, *Temperature measurement and control in the bomb reduction of plutonium tetrafluoride*, Rapport de l'installation de Rocky Flats, RFP-1455 (1972).
- [17] R.D. Baker, B.R. Hayward, C. Hull, H. Raich, A.R. Weiss, *Preparation of uranium metal by the bomb method*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-472 (1946).
- [18] F.H. Spedding, H.A. Wilhelm, *Production of uranium*, Brevet U.S. n°2830894 (1958).
- [19] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 529, New York : McGraw-Hill (2003).
- [20] D.C. Christensen, D.F. Bowersox, B.J. McKerley, R.L. Nance, *Wastes from plutonium conversion and scrap recovery operations*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-11069-MS (1988).
- [21] D.C. Christensen, J.A. Rayburn, *Pyrochemical recovery of plutonium fluoride reduction slag*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-9655-MS (1983).
- [22] K.W. Fife, M.H. West, *Pyrochemical investigations into recovering plutonium from americium extraction salt residues*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-10963-MS (1987).
- [23] W.S. Moser, J.D. Navratil, *Review of major plutonium pyrochemical technology*, Journal of the Less Common Metals, 100 (1984) 171-187.
- [24] L.J. Mullins, D.C. Christensen, *Pyrochemical process for extracting plutonium from an electrolyte salt*, Brevet U.S. n°4459153 (1984).
- [25] G. Bourges, D. Lambertin, C. Baudrot, L. Pescayre, C. Thiebaut, *Development of a vacuum distillation process for Pu pyrochemistry spent salts treatment*, Conférence Atalante 2004, Nîmes, France (2004).
- [26] Y.-J. Cho, H.-C. Yang, H.-C. Eun, E.-H. Kim, I.-T. Kim, *Characteristics of Oxidation Reaction of Rare-earth Chlorides for Precipitation in LiCl-KCl Molten Salt by Oxygen Sparging*, Journal of Nuclear Science and Technology, 43 (10) (2006) 1280-1286.
- [27] E. Garcia, V.R. Dole, J.A. McNeese, W.J. Griego, *Salt Distillation*, Los Alamos Science, 26 (2000) 449.
- [28] G. Bourgès, S. Faure, B. Fiers, S. Saintignon, O. Lemoine, D. Cardona-Barrau, D. Devillard, *Vacuum Distillation of Plutonium Pyrochemical Salts*, Procedia Chemistry, 7 (2012) 731-739.
- [29] H.-C. Eun, H.-C. Yang, Y.-J. Cho, H.-S. Park, E.-H. Kim, I.-T. Kim, *Separation of Pure LiCl-KCl Eutectic Salt from a Mixture of LiCl-KCl Eutectic Salt and Rare-Earth*

- Precipitates by Vacuum Distillation*, Journal of Nuclear Science and Technology, 44 (10) (2007) 1295-1300.
- [30] H. C. Eun, H. C. Yang, H. S. Lee, I. T. Kim, *Distillation and condensation of LiCl–KCl eutectic salts for a separation of pure salts from salt wastes from an electrorefining process*, Journal of Nuclear Materials, 395 (1) (2009) 58-61.
- [31] H.-C. Yang, H.-C. Eun, I.-T. Kim, *Study on the distillation rates of LiCl–KCl eutectic salt under different vacuum conditions*, Vacuum, 84 (5) (2009) 751-755.
- [32] G.I. Cathers, *Uranium Recovery for Spent Fuel by Dissolution in Fused Salt and Fluorination*, Nuclear Science and Engineering, 2 (6) (1957) 768-777.
- [33] G.I. Cathers, M.R. Bennett, R.L. Jolley, *The fused salt-fluoride volatility process for recovering uranium*, Rapport du Laboratoire National d'Oak Ridge, ORNL-2661 (1959).
- [34] W.L. Carter, M. E. Whatley, *Fuel and blanket processing development for molten salt breeder reactors*, Rapport du Laboratoire National d'Oak Ridge, ORNL-TM-1852 (1967).
- [35] G.I. Cathers, R.L. Jolley, *Recovery of PuF<sub>6</sub> by fluorination of fused fluoride salts*, Rapport du Laboratoire National d'Oak Ridge, ORNL-3298 (1962).
- [36] J. Uhlř, *Chemistry and technology of Molten Salt Reactors - history and perspectives*, Journal of Nuclear Materials, 360 (1) (2007) 6-11.
- [37] J.C. Downs, *Electrolytic process and cell*, Brevet U.S. n°1501756 (1924).
- [38] G. Rodriguez, *Le caloporteur sodium*, Techniques de l'Ingénieur, bn3680 (2019).
- [39] P. Blazy, E.-A. Jdid, *Métallurgie du lithium*, Techniques de l'Ingénieur, m2500 (2011).
- [40] P. Barberis, *Métallurgie du zirconium et du hafnium*, Techniques de l'Ingénieur, m2360 (2016).
- [41] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, *Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride*, Nature, 407 (6802) (2000) 361-364.
- [42] D.J. Fray, *Emerging molten salt technologies for metals production*, JOM, 53 (10) (2001) 27-31.
- [43] K. Ono, R.O. Suzuki, *A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction*, JOM, 54 (2) (2002) 59-61.
- [44] R.O. Suzuki, K. Ono, K. Teranuma, *Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl<sub>2</sub>*, Metallurgical and Materials Transactions B, 34 (3) (2003) 287-295.

- [45] R.O. Suzuki, *Calciothermic reduction of TiO<sub>2</sub> and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl<sub>2</sub>*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2) (2005) 461-465.
- [46] S. Bolmont, *Étude de la réduction électrochimique des oxydes de métaux d'intérêt nucléaire en milieux de chlorures fondus*, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2014).
- [47] K. Dring, R. Dashwood, D. Inman, *Predominance diagrams for electrochemical reduction of titanium oxides in molten CaCl<sub>2</sub>*, Journal of The Electrochemical Society, 152 (10) (2005) D184-D190.
- [48] S.M. Jeong, S.-B. Park, S.-S. Hong, C.-S. Seo, S.-W. Park, *Electrolytic production of metallic uranium from U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in a 20-kg batchscale reactor*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268 (2) (2006) 349-356.
- [49] Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue, *Electrochemical reduction of UO<sub>2</sub> in molten CaCl<sub>2</sub> or LiCl*, Journal of The Electrochemical Society, 153 (3) (2006) D31-D39.
- [50] D. Sri Maha Vishnu, N. Sanil, N. Murugesan, L. Shakila, C. Ramesh, K.S. Mohandas, K. Nagarajan, *Determination of the extent of reduction of dense UO<sub>2</sub> cathodes from direct electrochemical reduction studies in molten chloride medium*, Journal of Nuclear Materials, 427 (1) (2012) 200-208.
- [51] A.H. Jones, R. Watson, T. Paget, R. Campbell-Kelly, T. Caldwell, D.J. Fray, *Electrochemical Reduction of Plutonium Oxide in Molten CaCl<sub>2</sub>-CaO*, Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology, 13 (S) (2015) 1-5.
- [52] M. Kurata, T. Inoue, J. Serp, M. Ougier, J.-P. Glatz, *Electro-chemical reduction of MOX in LiCl*, Journal of Nuclear Materials, 328 (2) (2004) 97-102.
- [53] M. Iizuka, Y. Sakamura, T. Inoue, *Electrochemical reduction of (U-40Pu-5Np)O<sub>2</sub> in molten LiCl electrolyte*, Journal of Nuclear Materials, 359 (1) (2006) 102-113.
- [54] M. Iizuka, T. Inoue, M. Ougier, J.-P. Glatz, *Electrochemical Reduction of (U, Pu)O<sub>2</sub> in Molten LiCl and CaCl<sub>2</sub> Electrolytes*, Journal of Nuclear Science and Technology, 44 (5) (2007) 801-813.
- [55] M. Gibilaro, L. Cassayre, O. Lemoine, L. Massot, O. Dugne, R. Malmbeck, P. Chamelot, *Direct electrochemical reduction of solid uranium oxide in molten fluoride salts*, Journal of Nuclear Materials, 414 (2) (2011) 169-173.
- [56] V. Ghetta, J. Fouletier, P. Taxil, *Sels fondus à haute température*. Aussois : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2009).

- [57] J. Lacquement, H. Boussier, A. Laplace, O. Conocar, A. Grandjean, *Potentialities of fluoride-based salts for specific nuclear reprocessing: Overview of the R&D program at CEA*, Journal of Fluorine Chemistry, 130 (1) (2009) 18-21.
- [58] *Pyrochemical Separations in Nuclear Applications*, Rapport de l'Agence pour l'Energie Nucléaire, NEA-5427 (2004).
- [59] L.M. Ferris, J.C. Mailen, J.J. Lawrence, F.J. Smith, E.D. Nogueira, *Equilibrium distribution of actinide and lanthanide elements between molten fluoride salts and liquid bismuth solutions*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32 (6) (1970) 2019-2035.
- [60] L.M. Ferris, J.C. Mailen, F.J. Smith, *Chemistry and thermodynamics of the distribution of lanthanide and actinide elements between molten LiF-BeF<sub>2</sub> and liquid bismuth solutions*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33 (5) (1971) 1325-1335.
- [61] H. Moriyama, K. Yajima, N. Nunogane, T. Ohmura, K. Moritani, J. Oishi, *Reductive Extraction of Lanthanide and Actinide Elements from Molten LiF-BeF<sub>2</sub> Salt into Liquid Bismuth*, Journal of Nuclear Science and Technology, 21 (12) (1984) 949-958.
- [62] H. Moriyama, T. Seshimo, K. Moritani, Y. Ito, T. Mitsugashira, *Reductive extraction behaviour of actinide and lanthanide elements in molten salt and liquid metal binary phase systems*, Journal of Alloys and Compounds, 213-214 (1994) 354-359.
- [63] E. Mendes, O. Conocar, A. Laplace, N. Douyère, M. Miguiriditchian, *Assessment of the Complete Core of the Reference Pyrochemical Process, Developed by the CEA*, Procedia Chemistry, 7 (2012) 791-797.
- [64] O. Conocar, N. Douyere, J. Lacquement, *Extraction behavior of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminum system*, Journal of Nuclear Materials, 344 (1) (2005) 136-141.
- [65] J.B. Knighton, R.K. Steunenberg, *Preparation of metals by magnesium-zinc reduction - Part I. Reduction of uranium oxides*, Rapport du Laboratoire National d'Argonne, ANL-7057 (1965).
- [66] A.V. Hariharan, J.B. Knighton, R.K. Steunenberg, *Preparation of metals by magnesium-zinc reduction - Part II. Reduction of thorium dioxide*, Rapport du Laboratoire National d'Argonne, ANL-7058 (1965).
- [67] J.B. Knighton, R.K. Steunenberg, *Preparation of metals by magnesium-zinc reduction - Part III. Reduction of plutonium dioxide*, Rapport du Laboratoire National d'Argonne, ANL-7059 (1965).

- [68] W. Kroll, *The Production of Ductile Titanium*, Journal of The Electrochemical Society, 78 (1) (1940) 35-47.
- [69] W.J. Kroll, C. Travis Anderson, H.P. Holmes, L.A. Yerkes, H.L. Gilbert, *Large-Scale Laboratory Production of Ductile Zirconium*, Journal of The Electrochemical Society, 94 (1) (1948) 1-20.
- [70] R. Tricot, *The metallurgy and functional properties of hafnium*, Journal of Nuclear Materials, 189 (3) (1992) 277-288.
- [71] W.Z. Wade, T. Wolf, *Production of plutonium metal by direct reduction of the oxide*, Rapport de l'Université de Californie, UCRL-50403 (1968).
- [72] D.A. Wenz, I. Johnson, R.D. Wolson, *CaCl<sub>2</sub>-rich region of the CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO system*, Journal of Chemical and Engineering Data, 14 (2) (1969) 250-252.
- [73] R.E. Felt, *Pyrochemical process for the reduction of plutonium dioxide to metal*, Rapport de la compagnie Atlantic Richfield Hanford, ARH-SA-72 (1970).
- [74] L.J. Mullins, C.L. Foxx, *Direct reduction of <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> and <sup>239</sup>PuO<sub>2</sub> to metal*, Rapport du Laboratoire National de Los Alamos, LA-9073 (1982).
- [75] E.J. Karell, R.D. Pierce, T.P. Mulcahey, *Treatment of oxide spent fuel using the lithium reduction process*, Rapport du Laboratoire National d'Argonne, ANL-CMT-CP-89562 (1996).
- [76] T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, H.E. Sims, S.A. Beetham, J.A. Jenkins, *Pyrochemical reduction of uranium dioxide and plutonium dioxide by lithium metal*, Journal of Nuclear Materials, 300 (1) (2002) 15-26.
- [77] T. Usami, T. Kato, M. Kurata, T. Inoue, H.E. Sims, S.A. Beetham, J.A. Jenkins, *Lithium reduction of americium dioxide to generate americium metal*, Journal of Nuclear Materials, 304 (1) (2002) 50-55.
- [78] K.M. Axler, D.E. Peterson, *The Ca–Pu (Calcium-Plutonium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10 (4) (1989) 472-473.
- [79] *HSC Chemistry*, Outotec Research Oy, (2008).
- [80] K.M. Axler, G.L. DePoorter, *Solubility Studies of the Ca-CaO-CaCl<sub>2</sub> System*, Materials Science Forum, 73-75 (1991) 19-24.
- [81] J.M. Matta Machado Paixão, R. Combes, *Calcium Solubility in Molten Calcium Chloride*, ECS Proceedings Volumes, 1994-13 (1994) 156-163.
- [82] S. Shaw, R. Watson, *Solubility of Calcium in CaCl<sub>2</sub>-CaO* », ECS Transactions, 16 (49) (2009) 301-308.



# Chapitre II

## Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées



## **Chapitre II - Dispositifs expérimentaux et techniques utilisées**

Ce chapitre est dédié à la description du matériel et des techniques employés au cours de la thèse.

Dans un premier temps, les dispositifs expérimentaux permettant la manipulation des sels fondus (four, cellule, amenées de courant) utilisés sont présentés. Ensuite, les techniques d'analyse utilisées au cours des études sont décrites :

- la thermogravimétrie (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la détermination d'évènements thermiques,
- l'électrochimie pour l'étude des bains électrolytiques et du comportement des solutés,
- l'analyse et la quantification des éléments présents en solution par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et analyseur d'oxygène solide (AOS),
- la caractérisation des phases par diffraction des rayons X (DRX).

Enfin, la description des sels et solutés ainsi que leurs traitements sont détaillés dans une dernière partie.

### **I. Dispositifs expérimentaux**

#### **I.1. Four, cellule et amenées de courant**

L'étude de sels fondus à haute température nécessite l'emploi d'un matériel adapté face à l'agressivité des milieux, prévenant la pollution des sels sensibles aux ions oxyde  $O^{2-}$  (gestion de l'atmosphère) et également garantissant le confinement des radionucléides. Ainsi, selon les produits étudiés, les investigations ont été conduites soit au LGC de l'Université de Toulouse, soit sur le centre du CEA Valduc.

### I.1.1. Equipements expérimentaux utilisés au LGC

Le LGC développe depuis plus de 30 ans un montage résistant à l'environnement corrosif à haute température pour l'étude des milieux fluorures et chlorures fondus [1-5].

- Le four

Le dispositif de chauffe utilisé est un four puits (AET Technologies) composé d'un cylindre tubulaire à résistor (alliage Fe-Cr-Al), de diamètre intérieur 16 cm et de hauteur 50 cm, permettant d'atteindre une température maximale de 1200°C. La température de travail est contrôlée par un régulateur Eurotherm (West 2050) associé à trois thermocouples en platine/platine rhodié gainés dans un tube d'alumine.

- La cellule

La cellule, dont une photo et un schéma sont présentés à la Figure II-1, est composée d'un corps et d'une tête. Le corps est composé d'un élément tubulaire (diamètre intérieur 8,2 cm par 40 cm de hauteur) en acier inoxydable ASI-310S fermé à sa base et dont la partie supérieure est soudée à une bride en acier inoxydable ASI-316. Cette bride est parcourue par une circulation d'eau et permet de refroidir le haut de la cellule. Le corps de la cellule est également équipé d'une entrée et d'une sortie gaz pour le passage de l'argon ainsi que d'une troisième ouverture pour le raccordement à une pompe à vide.

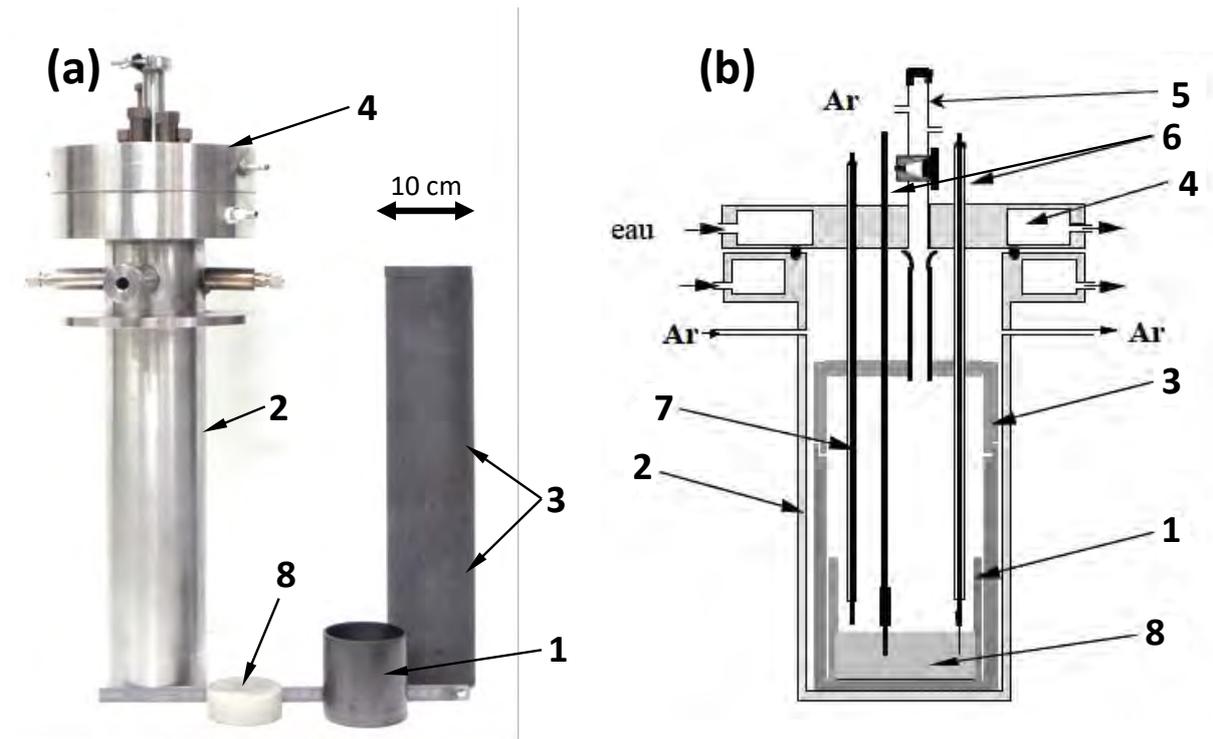


Figure II-1 : Photo (a) et schéma (b) de la cellule

**(1) creuset en carbone vitreux, (2) corps de cellule, (3) rehausse et creuset de garde, (4) tête de cellule, (5) sas d'introduction, (6) amenées de courant, (7) thermocouple, (8) sel fondu**

La tête de cellule, réalisée en acier inoxydable ASI-316, est également refroidie par une circulation d'eau. Elle comporte un orifice principal de diamètre intérieur 25 mm permettant l'introduction de l'électrode de travail ou de soluté. Trois à six autres ouvertures étanches (selon les têtes) sont réparties autour de l'orifice principal et utilisées pour le passage des amenées de courant. Un joint torique placé dans une gorge entre le corps et la tête de cellule assure l'étanchéité du montage.

À l'intérieur de la cellule, un creuset de garde, une rehausse et un couvercle en graphite (Vicarb SIGRAFINE®) assurent le confinement à haute température d'une grande partie des vapeurs de sel, protégeant l'acier de la cellule. Le mélange de sels est fondu dans un creuset en carbone vitreux (Mersen V25), lui-même placé dans le creuset de garde. La masse de sels pouvant être introduite est d'environ 200 g.

La cellule est placée sous atmosphère inerte d'argon 4.5 en surpression (+0,8 bar) afin de prévenir les entrées d'air (pollution  $O^{2-}$  et  $H_2O$ ) (cf. Figure II-2). Une cartouche de silicagel

et de zéolithes est située en sortie de cellule afin de limiter la rétrodiffusion de l'humidité dans le réseau.

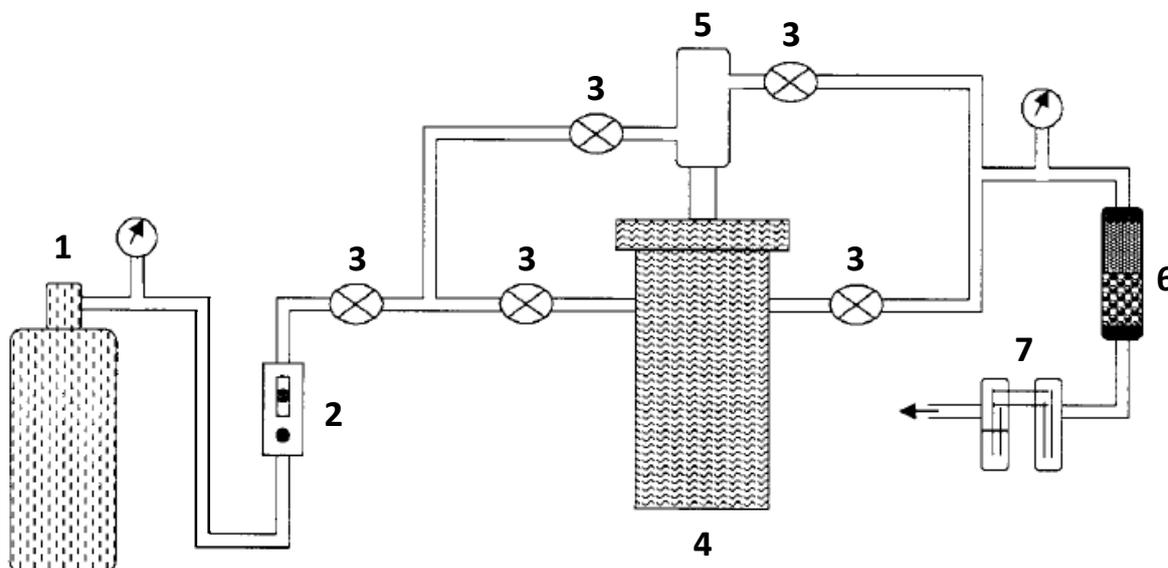


Figure II-2 : Schéma du circuit de gaz

- (1) bouteille d'argon, (2) débitmètre, (3) vannes, (4) cellule, (5) sas d'introduction,  
(6) cartouche contenant le silicagel et les zéolithes, (7) système anti-retour

Comme dit précédemment, la cellule peut être raccordée à une pompe à vide pour le traitement des sels via un circuit représenté à la Figure II-3. Il est doté d'un système de vannes et d'une jauge de Pirani mesurant le degré de vide. Un piège à froid (azote liquide) est placé en sortie de cellule et condense toutes les vapeurs. Le montage permet de créer un vide primaire pouvant atteindre  $7.10^{-2}$  mbar.

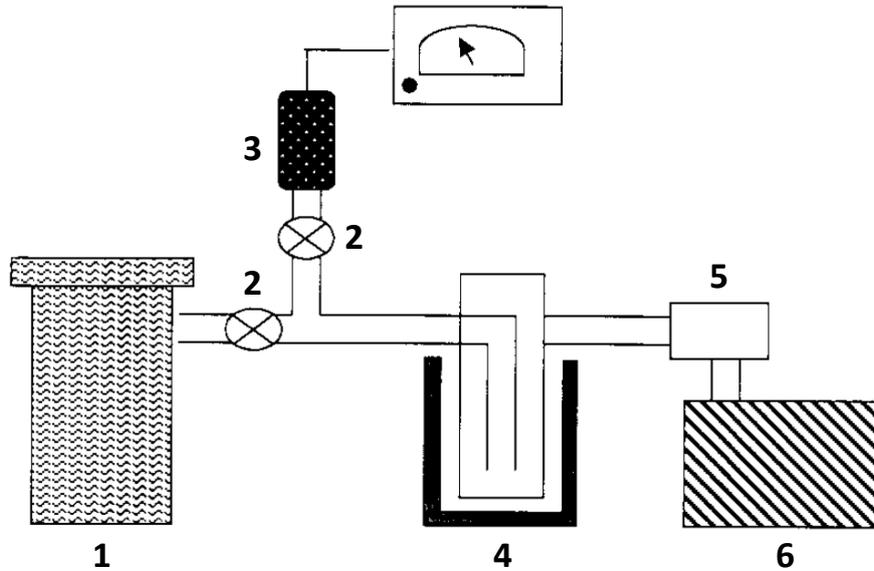
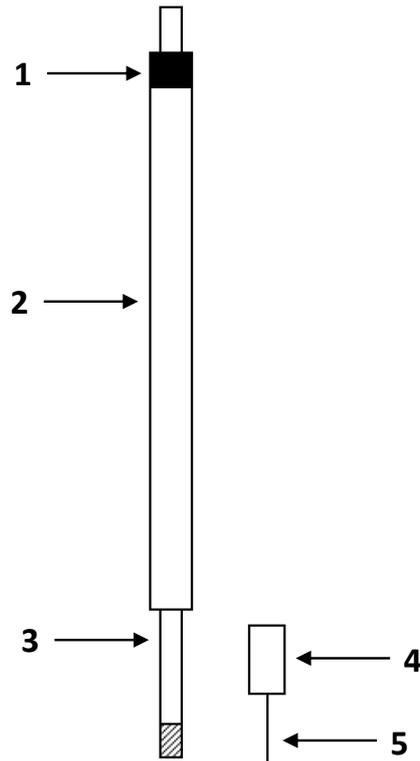


Figure II-3 : Schéma du circuit de vide

(1) cellule, (2) vannes, (3) jauge de Pirani, (4) piège à azote liquide, (5) piège à zéolithes, (6) pompe à vide

- Les amenées de courant

Un schéma d'une amenée de courant est représenté à la Figure II-4. Celle-ci consiste en une tige en Inconel (Inconel 600) de diamètre 4 mm filetée à son extrémité afin de pouvoir visser un embout (graphite ou inconel) qui permet de fixer un fil métallique servant d'électrode. La partie supérieure de la tige est insérée dans une gaine en alumine (AL23, Umicore) de diamètre externe 8 mm permettant d'isoler électriquement la tige de la cellule. Un collage à la colle époxy entre les deux éléments permet de garantir l'étanchéité du dispositif.



**Figure II-4 : Schéma de montage des amenées de courant et des électrodes**  
**(1) colle époxy, (2) tube alumine, (3) tige Inconel, (4) embout graphite ou Inconel,**  
**(5) électrode**

### I.1.2. Equipements expérimentaux utilisés au CEA

Les études ayant requis l'usage de radionucléides ont été menées au CEA Valduc. Le dispositif expérimental est également adapté aux atmosphères corrosives des milieux fluorures fondus. La cellule consiste en un container cylindrique en acier réfractaire fermé par une tête d'équipement en acier inoxydable. Les amenées de courant, en Inconel 625, sont fixées sur la tête d'équipement et sont donc introduites lors de la fermeture de la cellule par un système motorisé. Le montage se trouve en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Dans la cellule, le sel est fondu dans un creuset en carbone vitreux lui-même placé dans un creuset en magnésie, le tout positionné dans un creuset de garde en tantale afin de protéger les parois des vapeurs corrosives. Un dispositif d'écrans thermiques en graphite localisé au-dessus du creuset protège la tête d'équipement des vapeurs ainsi que des hautes températures, et plus particulièrement du rayonnement thermique. Un flux d'argon balaie l'atmosphère par le bas de la cellule. Il est à noter qu'aucun système de vide ne peut être installé.

### I.2. Les électrodes

Que ce soit au LGC ou au CEA Valduc, un montage électrochimique à trois électrodes (travail, auxiliaire, quasi-référence) a été mis en place.

- L'électrode de travail

Différents matériaux inertes ont été utilisés comme électrode de travail. Le molybdène et le tungstène (diamètre 1 mm, Goodfellow 99,9%) ont été employés pour la réalisation d'études de comportements électrochimiques sur différents solutés dans les milieux étudiés. L'or (diamètre 0,5 mm, Goodfellow 99,9%) et le carbone vitreux (diamètre 1 mm, Mersen V25) ont permis d'explorer le domaine anodique de la fenêtre électrochimique afin de détecter l'éventuelle présence de traces d'ions oxyde.

- L'électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire consiste en un barreau de carbone vitreux (diamètre 3 mm, Mersen V25) inséré en force dans un embout en graphite. La surface immergée est de 1,5 cm<sup>2</sup> offrant une surface plus grande que pour l'électrode de travail.

- L'électrode de quasi-référence

Il n'existe pas d'électrode de référence universelle dans les milieux fluorures et chloro-fluorures fondus.

En milieu de fluorures fondus, le couple électrochimique de référence est  $F_2/F^-$ . Cependant la mise en œuvre d'une telle électrode est impossible dans les conditions de l'étude ; les matériaux d'électrode s'oxydant avant d'atteindre le dégagement gazeux de  $F_2$  [6]. Un fil de platine (diamètre 1 mm, Alpha Aesar 99,95%) a alors été utilisé comme électrode de quasi-référence. Une fois immergé, le fil se comporte comme une électrode de 2<sup>ème</sup> espèce ( $Pt/PtO_x/O^{2-}$ ) dont le potentiel dépend de la teneur résiduelle en ions  $O^{2-}$  dans le bain [7].

Concernant les milieux chloro-fluorures fondus, une électrode ayant pour référence le couple  $Cl_2/Cl^-$  pourrait être utilisée. Cependant, elle est expérimentalement très compliquée à mettre en œuvre. Une quasi-référence de platine a donc également été utilisée.

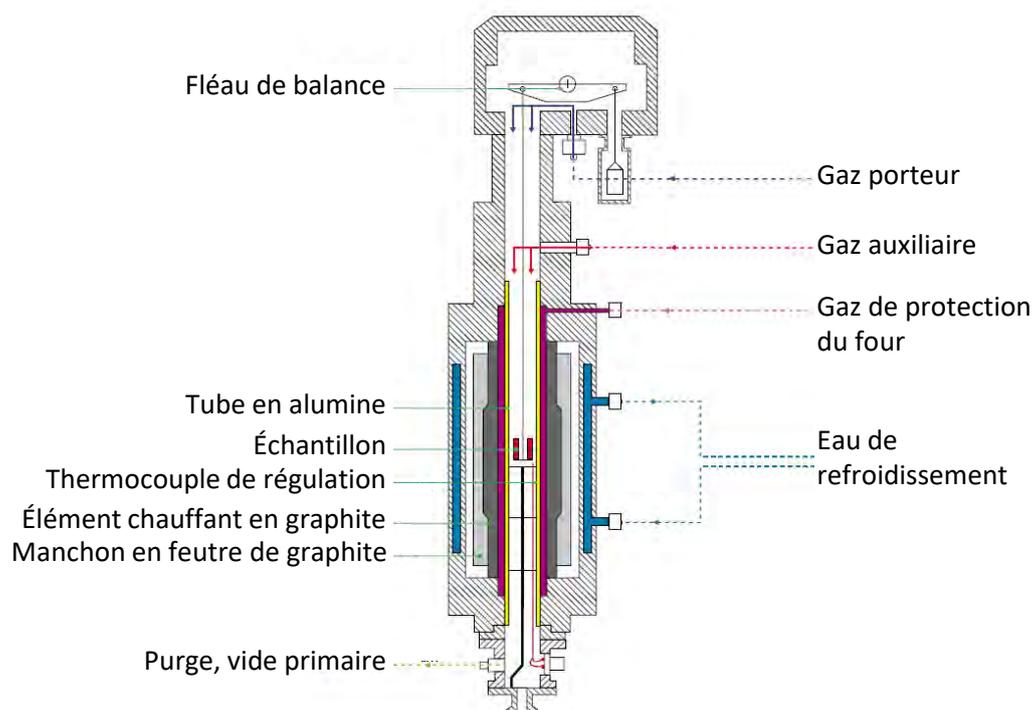
## II. Techniques d'analyse

### II.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique a pour but de caractériser des échantillons en mesurant la prise ou perte de masse en fonction de la température et/ou du temps [8]. Elle a été utilisée ici afin d'établir un protocole de purification des produits utilisés.

Les analyses ont été réalisées avec un appareil Setaram de la ligne 96 équipé d'un module TG 96 (voir Figure II-5). L'appareil est constitué d'un compartiment d'analyse tubulaire étanche dans lequel est introduit par le haut le dispositif de pesée. Un second compartiment contenant l'élément chauffant (résistor graphite) sous argon et en légère surpression (+0,2 bar) englobe le premier ; un tube en alumine maintient l'étanchéité entre ces deux compartiments. L'échantillon (environ 300 mg) contenu dans un creuset en platine ( $\Phi_{\text{intérieur}} = 1,15 \text{ cm}$  et hauteur utile = 1,45 cm pour un volume utile de 1,5 cm<sup>3</sup>) est suspendu à la thermobalance par un système de suspentes en acier inoxydable et en platine rhodié. La température du four est régulée par un thermocouple localisé dans le compartiment d'analyse à mi-hauteur, dans la zone de chauffe.

Avant chaque analyse, l'atmosphère du compartiment d'analyse est inertée en effectuant un vide inférieur à 10<sup>-2</sup> mbar puis en le remplissant d'argon. Les analyses sont réalisées sous flux d'argon à 30 mL.min<sup>-1</sup> avec une vitesse de chauffe de 2°C.min<sup>-1</sup>. La programmation des cycles thermiques ainsi que l'exploitation des résultats sont réalisées avec le logiciel Calisto 1.086 fourni avec l'appareil.



**Figure II-5 : Schéma du dispositif expérimental du four Setaram équipé du module TG**

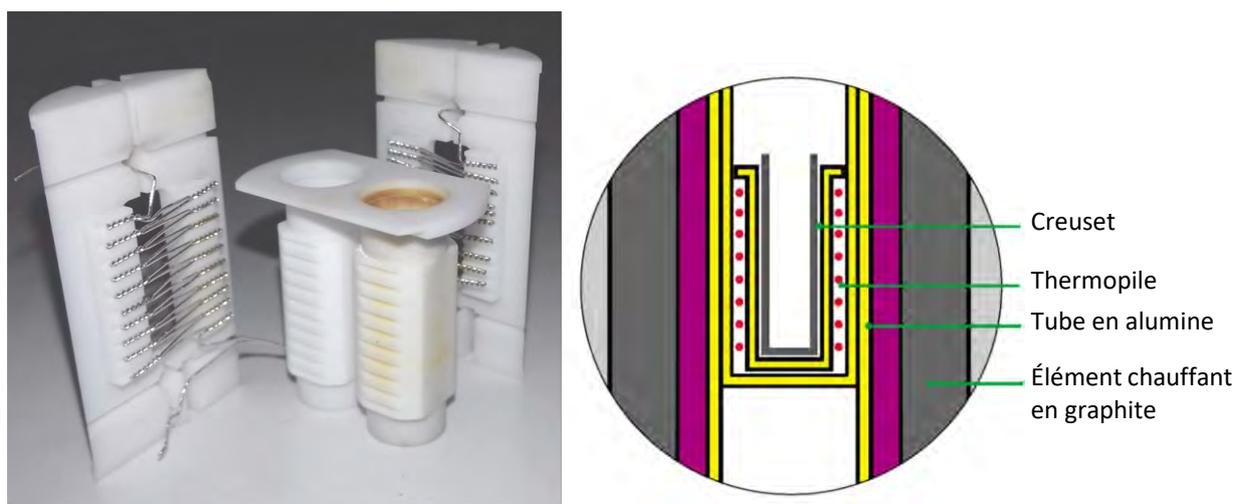
96

## II.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, ou differential scanning calorimetry (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet d'acquérir des données expérimentales pour la réalisation de diagrammes de phase [9]. Lorsqu'un échantillon est soumis à une variation de température, il s'opère des changements d'état dans la matière, appelés événements thermiques (fusion, transformation allotropique, ...), qui se traduisent par une absorption ou un dégagement de chaleur (effet endothermique ou exothermique). La DSC mesure ce flux de chaleur par comparaison à une référence en fonction de la température et/ou du temps, ce qui permet de déterminer la température des événements thermiques ainsi que l'enthalpie de la transformation associée.

L'appareil utilisé est le même que pour les analyses thermogravimétriques (ligne 96 de Setaram) dont la tête est remplacée par un module MHTC 96 hf-DSC. Il s'agit d'un module DSC à flux de chaleur comportant un capteur 3D de type quasi-Calvet schématisé à la Figure II-6, consistant en une thermopile formée de deux chaînes de thermocouples localisées de

part et d'autre des emplacements dédiés aux creusets couvrant toute la hauteur utile, et permettant de réaliser des analyses jusqu'à 1400°C. La chambre d'analyse, située au bout d'une canne qui est introduite dans le four par le haut de l'appareil, est en alumine et présente deux emplacements pour y déposer des creusets cylindriques ; un creuset vide constituant la référence et un second contenant une masse connue d'échantillon à analyser. Un thermocouple, localisé à proximité de l'échantillon, mesure sa température lors des analyses.



**Figure II-6 : Photo et schéma de coupe de la chambre d'analyse DSC**

Trois matériaux de creusets ont été utilisés selon la nature des échantillons analysés (voir Figure II-7). Les échantillons contenant des sels, chlorures et fluorures, ont été analysés dans des creusets semi-étanches en nitrure de bore (phase hexagonale de qualité AX05) dont le bouchon se visse sur le corps du creuset ( $\Phi_{\text{intérieur}} = 0,4$  cm et hauteur utile = 1,2 cm pour un volume utile de 0,15 cm<sup>3</sup>). Les échantillons contenant des oxydes ont été analysés dans des creusets en graphite (Vicarb SIGRAFINE<sup>®</sup>) ( $\Phi_{\text{intérieur}} = 0,45$  cm et hauteur utile = 1,3 cm pour un volume utile de 0,20 cm<sup>3</sup>), eux-mêmes placés dans des creusets de garde en alumine et dont les bouchons sont emboîtés dans le corps du creuset.



**Figure II-7 : Photo des différents types de creuset DSC ; creuset graphite (a), creuset de garde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), creuset nitrure de bore (c)**

Comme pour l'ATG, l'atmosphère du compartiment d'analyse est inertée à l'argon avant chaque analyse. Chaque échantillon est traité dans l'appareil en chauffant la chambre à  $400^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-2}$  mbar) pendant 1 heure. Ensuite, une étape de pré-fusion est réalisée sous atmosphère d'argon pour assurer l'homogénéité du mélange. Les analyses de DSC sont menées sous flux d'argon ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons ont été pesés avant et après analyse, et la perte de masse mesurée est négligeable ( $< 0,5 \%$  massique).

Un étalonnage de l'appareil a été réalisé en utilisant des métaux et des sels dont le point de fusion et l'enthalpie associée sont connus (cf. Tableau II-1).

Matériaux	Sn	Pb	Sb	$\text{CaCl}_2$	LiF	Ag	Au	Cu
$T^\circ_{\text{fusion}} / ^\circ\text{C}$	231,9	327,5	630,6	772	848	961,8	1064,2	1084,6
$\Delta H_{\text{fusion}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	7150	4774	19790	28050	27090	11280	12550	13050

**Tableau II-1 : Tableau de synthèse des températures de fusion et l'enthalpie associée des matériaux étalon**

Pour chaque étalon, la différence entre la température mesurée et la valeur tabulée est inférieure à 1°C pour les différents types de creuset (rampe 2°C.min<sup>-1</sup>). Les mesures ont également permis d'établir la corrélation entre l'intégration du pic ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et les enthalpies correspondantes ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

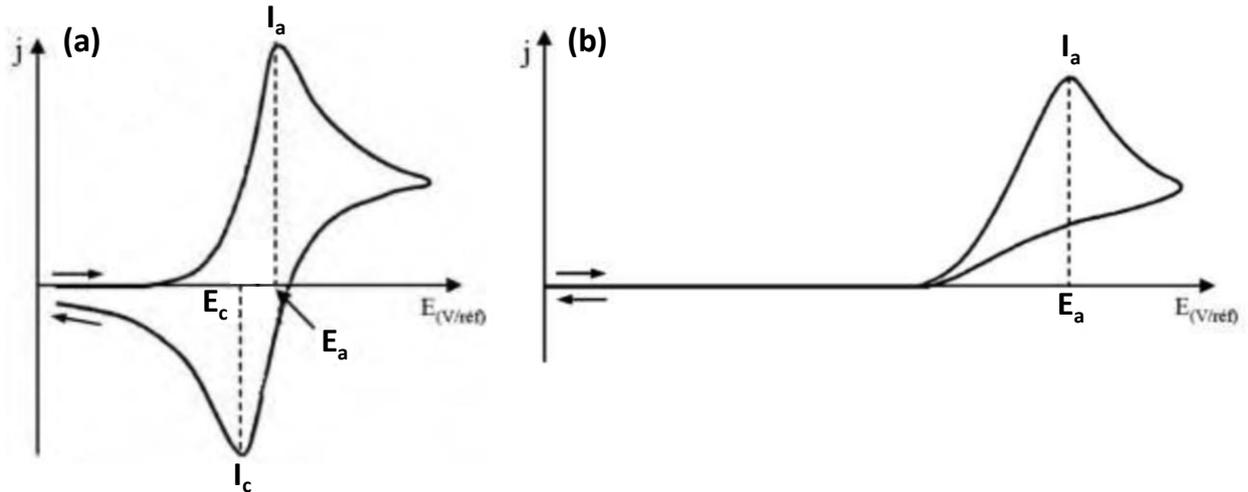
### II.3. Les techniques électrochimiques

Différentes techniques électrochimiques ont été utilisées dans cette étude. Celles-ci ont été mises en œuvre à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT30 contrôlé par le logiciel GPES 4.9 ou NOVA 2.0.

#### II.3.1. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique qui permet d'observer et d'étudier les couples électrochimiques des composés présents en solution (solutés et solvant). Elle consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de quasi-référence de manière linéaire et à relever la réponse en intensité [10]. Un voltammogramme est alors obtenu : chaque pic, palier, épaulement... présent correspond à une réaction électrochimique à l'électrode lors de laquelle un ou plusieurs électrons sont échangés. Ce nombre peut par la suite être déterminé tout comme le processus limitant la réaction ou encore la nature des produits (soluble ou insoluble).

L'allure d'un voltammogramme dépend dans un premier temps de la réversibilité du transfert électronique représentée à la Figure II-8.



**Figure II-8 : Allure d'un voltammogramme dans le cas d'un système réversible (a) et irréversible (b)**

Lorsque le système est réversible (a), le voltammogramme présente un pic  $I_a$  associé à un pic  $I_c$  et dont les potentiels de pics  $E_a$  et  $E_c$  sont proches. Ces valeurs de potentiel sont alors indépendantes de la vitesse de balayage. Dans le cas d'un système irréversible (b), le pic  $I_c$  est éloigné du pic  $I_a$  voire absent et les potentiels de pics présentent une dépendance à la vitesse de balayage. Il existe également des systèmes quasi-réversibles : ceux-ci se comportent comme des systèmes réversibles à faible vitesse de balayage. Au-delà de cette limite, les potentiels de pics deviennent dépendants de la vitesse : le système est irréversible.

Différentes relations peuvent alors être vérifiées dans le cas de systèmes réversibles ou quasi-réversibles, à condition que la réaction soit limitée par la diffusion des ions à l'électrode :

– le produit de la réaction est insoluble ; dans ce cas, la densité de courant  $J_p$  ( $A.m^{-2}$ ) varie linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage selon la relation de Berzins-Delahay [11] :

$$J_p = -0,61 n F C \sqrt{\frac{n F}{R T} D v} \quad \text{Eq. II-1}$$

avec  $n$  : nombre d'électrons échangés ( $eq.mol^{-1}$ ),

$F$  : constante de Faraday ( $96500 C.eq^{-1}$ ),

$C$  : concentration de l'espèce électroactive ( $mol.m^{-3}$ ),

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$T$  : température (K),

$v$  : vitesse de balayage ( $\text{V}.\text{s}^{-1}$ ).

– le produit de la réaction est soluble ; la variation linéaire entre la densité de courant est la racine carrée de la vitesse de balayage est alors donnée par la relation de Randles-Sevcik [12]:

$$J_p = -0,446 n F C \sqrt{\frac{n F}{R T} D v} \quad \text{Eq. II-2}$$

Le coefficient de diffusion peut être obtenu via ces équations selon la nature des produits de réaction. La variation de ce coefficient avec la température obéit à une loi de type Arrhenius :

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{Eq. II-3}$$

avec  $E_a$  : énergie d'activation ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )

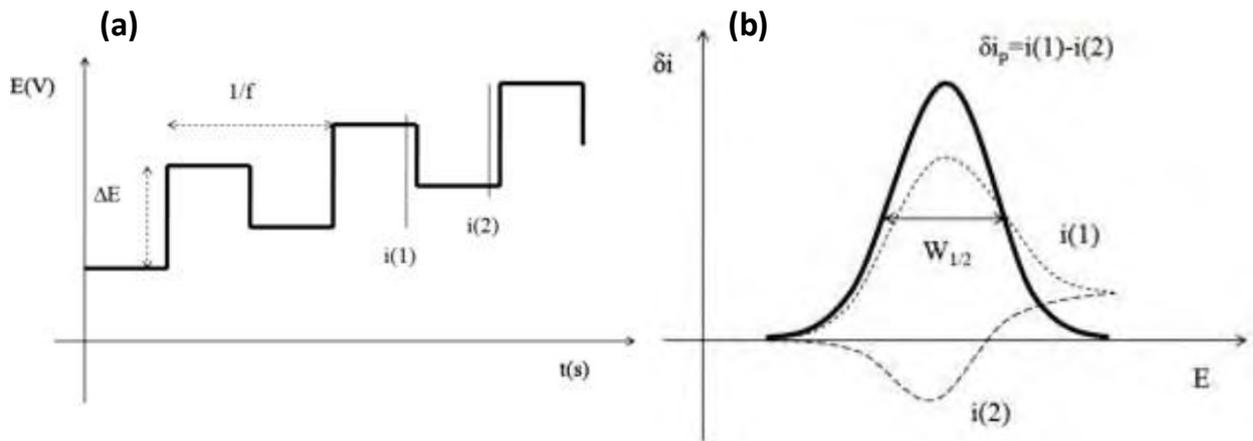
$D^0$  : facteur pré exponentiel ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Cette relation permet de déterminer le coefficient de diffusion à la température désirée.

### II.3.2. La voltammétrie à vague carrée

La voltammétrie à vague carrée est une méthode dérivée de la voltammétrie cyclique : celle-ci permet de représenter les réactions de manière affinée sous la forme de pics gaussiens après déconvolution du signal. Il est ainsi possible de séparer les réactions dont les potentiels sont proches et de s'affranchir du courant capacitif [2].

Cette technique consiste à faire varier le potentiel par palier, chacun synchronisé sur deux impulsions carrées d'amplitude et durée identique, mais de signe opposé. Le signal  $\delta i$  enregistré correspond à la différence de courant mesuré à la fin des deux impulsions successives de chaque palier comme représenté à la Figure II-9.



**Figure II-9 : Variation du potentiel en fonction du temps (a) et allure caractéristique d'un voltammogramme à vague carrée (b)**

Lorsque le système est réversible, le courant différentiel  $\delta I_p$  (A) varie linéairement en fonction de la racine carrée de la fréquence  $f$  (Hz) imposée selon l'équation établie par Ramaley et Krause [13-14] :

$$\delta I_p = n F C \frac{1 - \Omega}{1 + \Omega} \sqrt{\frac{D f}{\pi}} \quad \text{avec} \quad \Omega = \exp\left(\frac{n F \Delta E}{2 R T}\right) \quad \text{Eq. II-4}$$

avec  $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$\Delta E$  : amplitude du signal carré (V).

Lorsque ces conditions sont respectées (réversibilité du système et proportionnalité de  $\delta I_p$  avec  $f^{0,5}$ ), la forme du signal est d'allure gaussienne (Figure II-9b). Si le produit de la réaction est un composé soluble, le nombre d'électrons échangés peut être calculé à partir de la largeur à mi-hauteur  $W_{1/2}$  (V) selon la relation suivante :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{R T}{n F} \quad \text{Eq. II-5}$$

L'utilisation de cette méthode et les conditions d'application de ces équations dans les milieux alcalins fondus à haute température ont été vérifiées par Chamelot *et al.* [15].

### II.3.3. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à imposer un courant constant et à relever la variation du potentiel à l'électrode de travail au cours du temps. Lors de la polarisation, le potentiel varie rapidement jusqu'à atteindre celui du couple de l'espèce à étudier. La variation devient alors beaucoup plus lente et peut être assimilée à un « palier » : les molécules de l'espèce présentes dans la couche limite de diffusion réagissent à l'électrode. Lorsque leur concentration devient nulle, le potentiel varie à nouveau rapidement en marquant la fin du palier. Il est alors possible de déterminer le temps de transition  $\tau$  (s) défini comme étant le temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce étudiée devienne nulle au voisinage de l'électrode.

L'intensité est imposée sur un intervalle de temps court ( $< 10$  s) permettant de limiter l'étude à la couche de diffusion ; l'apport d'ions par diffusion de la solution à l'électrode ainsi que la convection thermique sont négligés. Si la diffusion des ions est linéaire, le temps de transition peut être relié à la densité de courant imposé  $j$  ( $A.m^{-2}$ ) via la loi de Sand [10] :

$$\frac{j \sqrt{\tau}}{C} = 0,5 n F \sqrt{\pi D} = \text{constante} \quad \text{Eq. II-6}$$

La vérification de cette loi montre que la réaction étudiée est limitée par un phénomène de diffusion des ions en solution. Elle permet alors de déterminer le coefficient de diffusion.

Une application dérivée de cette technique est la chronopotentiométrie inverse ; elle permet de déterminer la nature soluble ou insoluble du produit d'une réaction électrochimique. Elle consiste à imposer successivement deux courants de même intensité mais de signe opposé tout en relevant la variation de potentiel au cours du temps. Si l'inversion est réalisée au bout d'un temps  $t$  (s) compris entre  $\tau_1$  et  $1,2 \tau_1$  ( $\tau_1$  le temps de transition du 1<sup>er</sup> palier) alors le temps de transition en retour du second palier  $\tau_2$  permet de déterminer la nature du produit formé [16-17] :

- $\tau_2 = 0,33 \tau_1$  : l'espèce formée est soluble, seule une fraction du produit a pu être réoxydée, l'autre partie ayant diffusé dans la solution,
- $\tau_2 = \tau_1$  : l'espèce formée est insoluble.

#### II.4. La spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES)

Cette technique est utilisée pour l'identification d'éléments dans une solution ou leur quantification. Dans le cadre de l'étude, elle permet de connaître la concentration d'un élément dans le bain [18].

Un échantillon de sel à analyser (environ 100 mg) est prélevé à chaud puis est solubilisé dans une solution composée de 10 mL de HNO<sub>3</sub> pur et de 20 mL d'eau distillée. La solution est ensuite vaporisée dans un plasma d'argon où les éléments sont atomisés, ionisés et excités sous l'effet de la température (> 6000 K). Un photodétecteur collecte et analyse les rayonnements issus du plasma ; à chaque élément sont associées une ou plusieurs longueurs d'onde correspondant à des photons émis lors de la désexcitation de l'élément. À partir de solutions étalons, il est possible de déterminer la concentration en éléments dans la solution initiale, et donc dans le bain. L'appareil utilisé, un ICP-AES Ultima 2 de HORIBA, permet de mesurer des traces allant jusqu'à quelques ppb ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) selon l'élément à doser, ce qui en fait une technique d'analyse fiable et précise. Cependant, il est à noter qu'elle ne permet pas de doser les anions constitutifs du solvant.

#### II.5. L'analyseur d'oxygène solide (AOS)

Afin de doser l'oxygène élémentaire, l'analyseur d'oxygène solide (AOS) EMGA 820 de HORIBA a été utilisé.

L'échantillon solide de sel à analyser est finement broyé puis introduit dans une capsule en nickel (environ 100 mg) avant d'être sertie à l'aide de pinces. L'opération est réalisée en boîte à gants sous atmosphère d'argon du fait de l'hygroscopicité des produits utilisés. La capsule est introduite dans un creuset en graphite positionné dans le four étanche de l'appareil hors boîte à gants. Après un dégazage à l'hélium (hélium 4.5, Linde gas), la température est portée à plus de 3000°C par le passage d'un fort courant électrique traversant le creuset graphite qui établit un contact entre deux électrodes. L'oxygène de l'échantillon réagit alors avec le carbone du creuset pour former CO/CO<sub>2</sub> ; un système d'extraction et d'analyse des gaz par infrarouge (FTIR) permet de quantifier ces composés. Il est alors possible d'en déterminer une

concentration en oxygène élémentaire dans l'échantillon initial, jusqu'à 0,02 ppm, à partir d'un étalonnage adapté. Cette technique nécessite un étalonnage pour chaque matrice étudiée.

### II.6. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive qui permet de caractériser des solides cristallins [19] et permet l'identification de composés définis lors de la réalisation de diagrammes de phases. Celle-ci consiste en l'exposition d'un échantillon à une source ponctuelle de rayonnement X monochromatique, dont l'angle d'incidence est connu, et qui diffracte sur le réseau cristallin selon cet angle. En faisant varier l'angle du faisceau incident simultanément avec un détecteur positionné en face, il est possible d'enregistrer un diffractogramme qui indique les valeurs des angles de diffraction ainsi que l'intensité diffractée, caractéristique du réseau cristallin de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER D4-ENDEAVOR équipé d'une anode en cuivre et dont les analyses sont réalisées dans la géométrie de Bragg-Brentano. Les scans sont effectués sur les échantillons à température ambiante dans un domaine angulaire compris entre 20 et 70° par incrément de 0,016° (2 $\theta$ ) en utilisant les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du cuivre (40 kV, 40 mA). Les échantillons sont préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon ; les sels broyés ont été déposés dans le porte-échantillon et ont été recouverts d'un film Kapton afin d'éviter l'absorption d'humidité lors de l'analyse.

### III. Caractéristiques et traitements des sels/oxydes utilisés

#### III.1. Caractéristiques

Les caractéristiques des différents sels et oxydes utilisés au cours des travaux sont présentés dans le Tableau II-2.

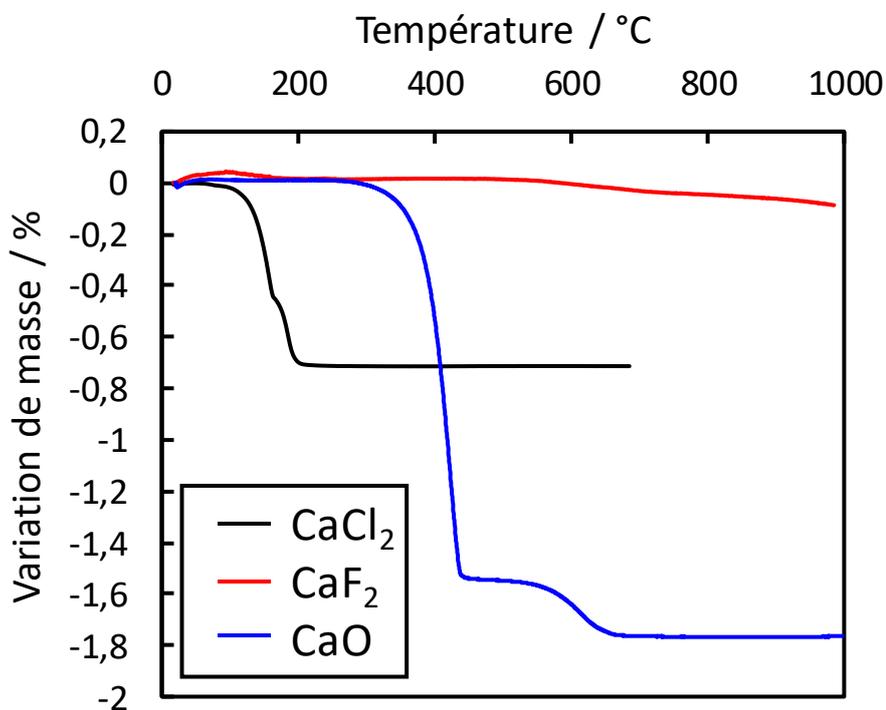
Produit	Fournisseur	Pureté	Remarques
<b>CaF<sub>2</sub></b>	Alfa Aesar	99,99 %	Ampoule sous argon.
	Fox Chemicals	99,99 %	
<b>LiF</b>	Alfa Aesar	99,99 %	Ampoule sous argon.
<b>PuF<sub>4</sub></b>	Synthétisé par fluoration directe de PuO <sub>2</sub> préalablement purifié par un procédé hydrométallurgique interne au CEA. Stocké en boîte à gants sous argon.		
<b>ZrF<sub>4</sub></b>	Alfa Aesar	99,9 %	Sensible à l'humidité, stocké en boîte à gants sous argon.
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	Fox Chemicals	99,99 %	Hygroscopique, stocké en boîte à gants sous argon.
<b>CaO</b>	Alfa Aesar	99,95 %	Sensible à l'air, stocké en boîte à gants sous argon.
<b>MgO</b>	Neyco	99,95 %	

**Tableau II-2 : Caractéristiques des sels/oxydes utilisés**

#### III.2. Traitement préliminaire des sels/oxydes seuls

Les trois corps purs les plus utilisés dans ces travaux sont CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> et CaO. Etant sensibles à l'air, leur pureté a été vérifiée par ATG afin d'identifier les différents événements thermiques et établir un protocole de traitement spécifique à chaque composé. Des ATG ont

donc été réalisées à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  sur les corps purs  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$ , et jusqu'à température de fusion pour  $\text{CaCl}_2$ . Les résultats sont présentés à la Figure II-10.



**Figure II-10 : Signaux d'ATG obtenus pour les corps purs  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$  non traités**

A partir des signaux d'ATG, il peut être observé que  $\text{CaCl}_2$  présente une perte de masse avant  $200^{\circ}\text{C}$ , pouvant être attribuée à la décomposition de  $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  [20], tandis que celle de  $\text{CaF}_2$  se situe vers  $600^{\circ}\text{C}$ . L'analyse de  $\text{CaO}$  révèle une double perte de masse, une première à environ  $400^{\circ}\text{C}$  et une seconde vers  $600^{\circ}\text{C}$  pouvant être respectivement attribuées à la déshydratation et à la décarbonatation de l'oxyde [21-22]. Le mode opératoire suivant peut alors être déduit :  $\text{CaCl}_2$  nécessite d'être traité à une température supérieure à  $200^{\circ}\text{C}$  et  $\text{CaF}_2/\text{CaO}$  à plus haute température ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ).

## Références

- [1] P. Taxil, *Dépôts électrolytiques de tantale et de niobium en milieu de sels fondus : obtention d'alliages de surface : analyse des procédés et des possibilités d'application en électrochimie*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1986).
- [2] P. Chamelot, *Dépôt électrolytique de niobium dans les sels fondus : électrocristallisation ; contrôle et conduite de procédé par les techniques électrochimiques impulsives*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1994).
- [3] L. Massot, *Elaboration de carbure de tantale par voie électrolytique en milieux fluorurés alcalins fondus*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2002).
- [4] L. Cassayre, *Mécanismes de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [5] M. Gibilaro, *Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus : application au traitement pyrochimique des effluents nucléaires*, thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2008).
- [6] V. Guetta, J. Fouletier, P. Taxil, *Sels fondus à haute température*. Aussois, France : Presses polytechniques et universitaires romandes (2009).
- [7] Y. Berghoute, A. Salmi, F. Lantelme, *Internal reference systems for fused electrolytes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 365 (1) (1994) 171-177.
- [8] E. Wirth, F. Guitteny, C. Mathonat, *Thermogravimétrie*, Techniques de l'Ingénieur, p1260 (2014).
- [9] J. Grenet, B. Legendre, *Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)*, Techniques de l'Ingénieur, p1205 (2010).
- [10] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: principles and applications*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons (2001).
- [11] T. Berzins, P. Delahay, *Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes*, Journal of the American Chemical Society, 75 (3) (1953) 555–559.
- [12] A. Sevcik, *Oscillographic polarography with periodical triangular voltage*, Collection of Czechoslovak Chemicals Communications, 13 (1948) 349–377.
- [13] L. Ramaley, M.S. Krause, *Theory of square wave voltammetry*, Analytical Chemistry, 41 (11) (1969) 1362–1365.
- [14] M.S. Krause, L. Ramaley, *Analytical application of square wave voltammetry*, Analytical Chemistry, 41 (11) (1969) 1365–1369.

- [15] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium*, *Electrochimica Acta*, 43 (5) (1998) 607–616.
- [16] T. Berzins, P. Delahay, *Theory of electrolysis at constant current in unstirred solution. II. Consecutive electrochemical reactions*, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (17) (1953) 4205–4213.
- [17] H.B. Herman, A.J. Bard, *Cyclic Chronopotentiometry: Diffusion Controlled Electrode Reaction of a Single Component System*, *Analytical Chemistry*, 35 (9) (1963) 1121–1125.
- [18] J. Frayret, J.-M. Mermet, H. Paucot, *ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique*, *Techniques de l'Ingénieur*, p2719 (2012).
- [19] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, *Techniques de l'Ingénieur*, p1080 (1996).
- [20] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 529, New York: McGraw-Hill (2003).
- [21] B. El-Jazairi, J.M. Illston, *A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes*, *Cement and Concrete Research*, 7 (3) (1977) 247–257.
- [22] Z. Mirghiasi, F. Bakhtiari, E. Darezereshki, E. Esmaeilzadeh, *Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)<sub>2</sub> by direct thermal decomposition method*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (1) (2014) 113–117.

# Chapitre III

Etude du système ternaire

$\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$



## **Chapitre III - Etude du système ternaire**

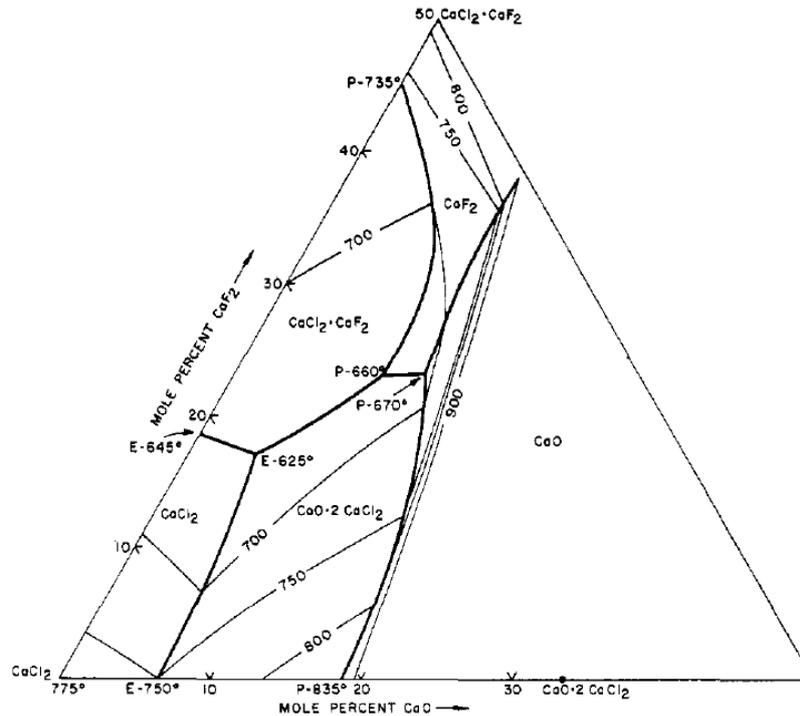
### **$\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$**

#### **I. Introduction**

##### I.1. Contexte

Afin de mettre en œuvre le procédé d'extraction du plutonium, les résidus à traiter doivent être fondus pour constituer le milieu réactionnel. Par conséquent, la matrice  $\text{CaF}_2$  contenant  $\text{CaO}$  doit être chauffée avec  $\text{CaCl}_2$ , utilisé pour limiter l'inventaire des espèces, puis fondue à une température de travail inférieure à  $1000^\circ\text{C}$ . La composition des résidus étant variable, il est nécessaire de pouvoir adapter la quantité de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter qui doit être minimale pour limiter le volume de sel après traitement. La connaissance du diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  est donc essentielle.

Dans la bibliographie, seule la partie riche en  $\text{CaCl}_2$  ( $> 50\%$  mol.) du diagramme  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  a été étudiée par Wenz *et al.* [1] à la fin des années 60 et très peu de travaux ont été publiés depuis. Le domaine de composition débute du composé pur  $\text{CaCl}_2$  et s'étend à  $50\%$  mol. en  $\text{CaF}_2$  et  $20\%$  mol. en  $\text{CaO}$ . La température de liquidus dans cette région ne dépasse pas  $900^\circ\text{C}$  d'après le diagramme présenté à la Figure III-1.



**Figure III-1 : Partie riche en  $\text{CaCl}_2$  du diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  d'après Wenz *et al.* [1]**

Ces auteurs ont montré l'existence :

- d'un eutectique à la composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (79-17-4 % mol.) à 625°C,
- de deux péritectiques respectivement aux compositions  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (67-23-10 % mol.) à 660°C et (64-23-13 % mol.) à 670°C.

La partie riche en  $\text{CaF}_2$  (> 50 % mol.  $\text{CaF}_2$ ) du diagramme de phase correspondant au domaine de composition du procédé n'est pas connue et doit être explorée. Pour cela, les diagrammes binaires constituant le ternaire,  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  et  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ , doivent être préalablement étudiés.

## I.2. Présentation de FactSage®

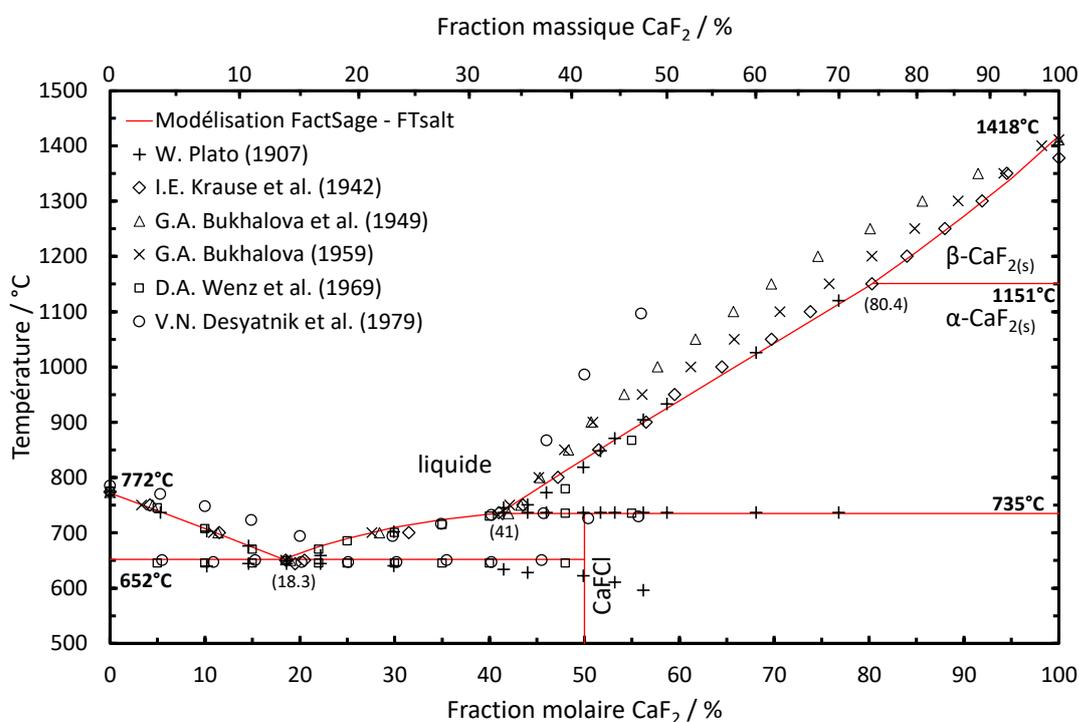
Dans ce chapitre, les différents diagrammes de phase ont été calculés à l'aide du module « Phase Diagram » du logiciel FactSage® 6.3 [2-3]. Ce module utilise un code de calcul basé sur la minimisation de l'enthalpie libre pour représenter des équilibres thermodynamiques sur

des diagrammes où les axes et les paramètres constants peuvent être fixés tels que le volume, la température, la pression, ... Dans cette étude, les bases de données FTsalt et FToxid ont été utilisées et la pression définie à 1 atmosphère.

### I.3. Etat de l'art des systèmes binaires

#### I.3.1. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$

Le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  a été étudié par plusieurs auteurs [1, 4-8] et les données sont représentées sur le diagramme calculé via le logiciel FactSage<sup>®</sup> (FTsalt) à la Figure III-2.



**Figure III-2 : Données bibliographiques rapportées sur le diagramme de phase calculé du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$**

D'après ce diagramme, il peut être observé que :

- dans la partie riche en  $\text{CaCl}_2$ , les auteurs ont montré un eutectique simple dans l'intervalle de composition 18,5-25 % mol.  $\text{CaF}_2$  à environ 650°C ainsi qu'un péritectique à 735°C proche de 41 % mol.  $\text{CaF}_2$ ,
- le système montre un composé défini  $\text{CaFCl}$  à 50 % mol. en  $\text{CaF}_2$  qui est connu pour

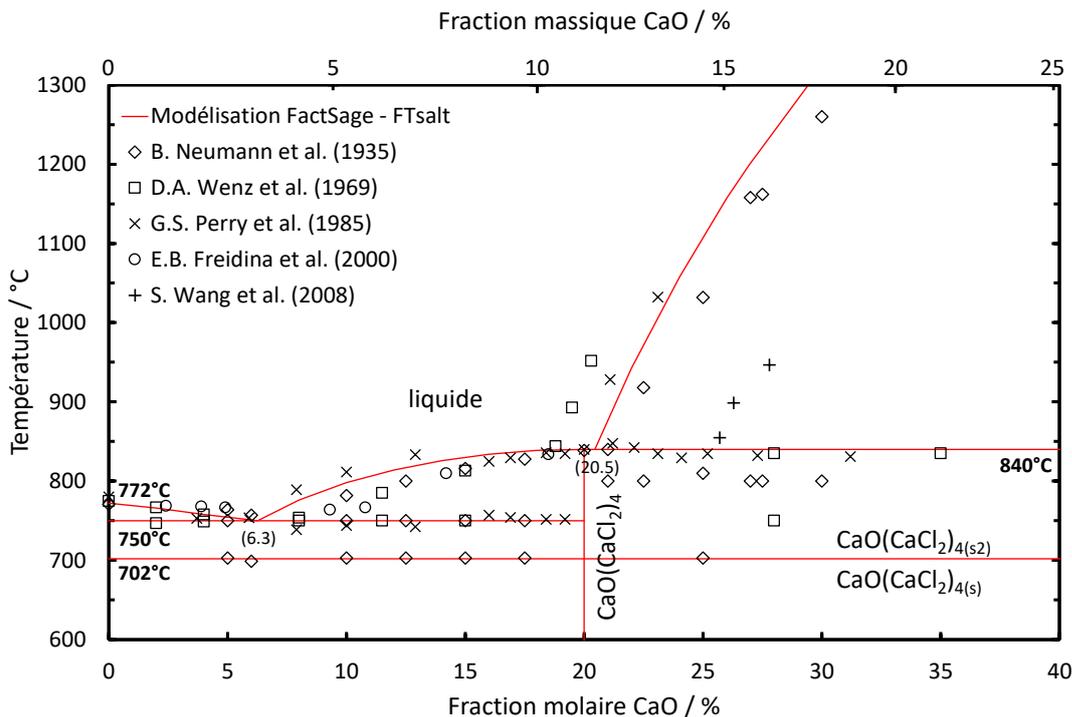
avoir un point de fusion non congruent [9]. Dans l'intervalle de composition 41-50 % mol.  $\text{CaF}_2$ , ce composé se transforme en phase  $\alpha\text{-CaF}_2$  à environ  $735^\circ\text{C}$ ,

– les données sur le liquidus sont plus dispersées dans la partie riche en  $\text{CaF}_2$  ( $> 50$  % mol.  $\text{CaF}_2$ ), attribué au manque de précision de la méthode polythermale visuelle utilisée pour l'acquisition d'une partie de ces valeurs.

D'après ces données, il est donc possible d'étudier le diagramme dans sa quasi-totalité et il est nécessaire d'affiner les valeurs clés comme la composition eutectique.

### I.3.2. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$

Le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  a uniquement été étudié dans la partie riche en  $\text{CaCl}_2$  [1, 10-12] et les données ont été compilées sur le diagramme calculé (FTsalt) dans la Figure III-3.



**Figure III-3 : Données bibliographiques rapportées sur le diagramme de phase calculé du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$**

Le diagramme met en évidence :

– un eutectique dans l'intervalle de composition 5-6,5 % mol.  $\text{CaO}$  à environ  $750^\circ\text{C}$ ,

Cependant, une composition eutectique différente a été déterminée par Threadgill (28,7 % mol.  $\text{CaO}$  et  $593^\circ\text{C}$ ) [13],

– un second eutectique a été proposé par Neumann *et al.* [11] à 21 % mol.  $\text{CaO}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Ces auteurs ont rapporté également l'existence du composé défini  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$  à 20 % mol.  $\text{CaO}$  qui fond de manière congruente à  $839^\circ\text{C}$ . Des résultats similaires ont été obtenus par Perry *et al.* [12] indiquant toutefois que la région 20-22 % mol.  $\text{CaO}$  peut présenter un péritectique à la place de l'eutectique. Quant à Wenz *et al.* [1], ils ont proposé un péritectique à 18,5 % mol.  $\text{CaO}$  et  $835^\circ\text{C}$  et le composé  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_2$  à 33 % mol.  $\text{CaO}$ ,

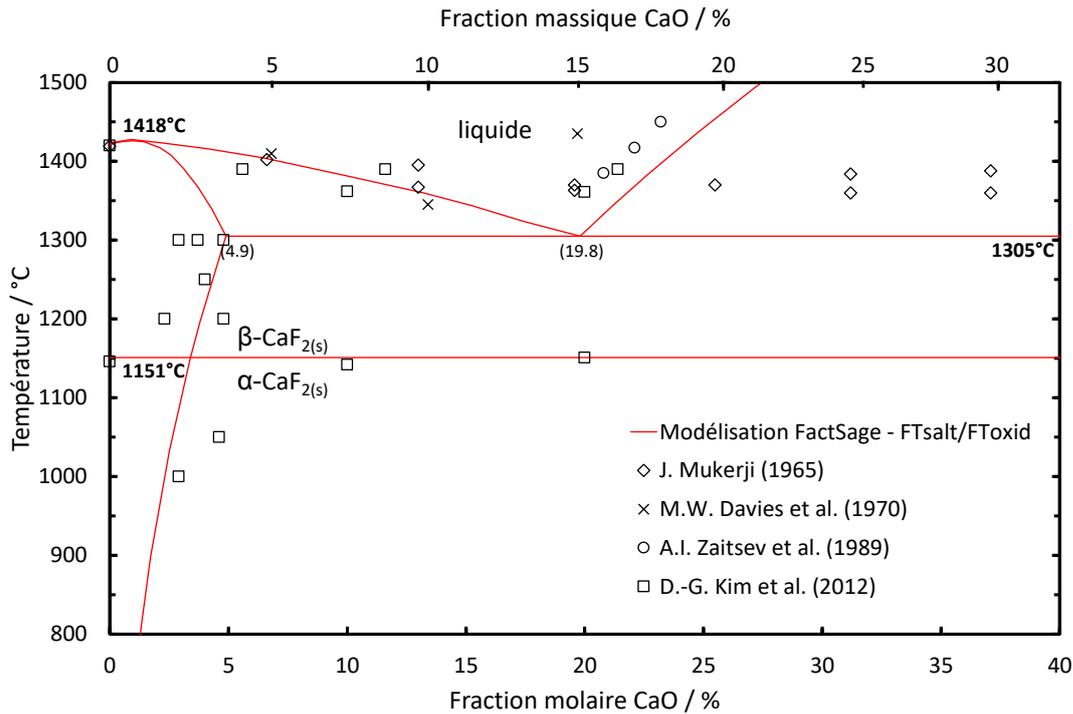
– une augmentation abrupte de la température de liquidus pour une teneur en  $\text{CaO}$  supérieure à 22 % mol. a été rapportée par tous les auteurs [1, 11-12, 14-15], mais les valeurs de liquidus sont très dispersées en raison du  $\text{CaO}$  qui ne serait pas complètement solubilisé, d'après Freidina *et al.* [14],

– Neumann *et al.* [11] ont noté un événement thermique à  $703^\circ\text{C}$  sur leurs courbes de refroidissement, attribué à la transformation de phase allotropique du  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$ .

Le diagramme peut donc être étudié expérimentalement jusqu'à approximativement 30 % mol.  $\text{CaO}$ .

### I.3.3. Le système $\text{CaF}_2\text{-CaO}$

Le diagramme de phase, représenté à la Figure III-4, a été calculé en utilisant la base de données FTsalt et a été amélioré en incluant des données supplémentaires sur  $\text{CaF}_2/\text{CaO}$  de la base FToxid.



**Figure III-4 : Données bibliographiques rapportées sur diagramme de phase calculé du système  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$**

Le système a été étudié par plusieurs auteurs [16-24] et les données expérimentales obtenues ont été rapportées sur le diagramme [16-17, 20, 23]. Il est à noter que :

- le diagramme présente une allure d'eutectique simple. Il n'existe pas de consensus sur une composition précise de l'eutectique, qui varie dans l'intervalle de composition 15-28 % mol. CaO, mais sa température est d'environ 1360°C [16, 20, 23],
- aucun composé défini n'a été mis en évidence, mais une région de solubilité de CaO dans la phase  $\text{CaF}_2$  a été identifiée par Kim *et al.* dont le maximum est d'environ 5 % mol. en CaO à la température de solidus [23]. Ces auteurs ont également rapporté la transformation de phase allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  à 1146°C sans conséquence sur la solubilité du CaO,
- Baak a proposé l'existence d'une région composée de deux liquides immiscibles dans l'intervalle de composition 0,8-10 % mol. CaO jusqu'à 1485°C [25].

En raison des hautes températures de solidus et de liquidus, supérieures à 1300°C compte tenu des très hauts points de fusion des corps purs  $\text{CaF}_2$  et CaO (respectivement 1418°C et 2572°C) [26], le système  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  ne peut pas être étudié expérimentalement avec les équipements disponibles. Toutefois, il est à noter que les valeurs de solidus et de liquidus s'éloignent du modèle lorsque la teneur en CaO est supérieure à celle de l'eutectique calculé (19,8 % mol. CaO à 1305°C), suggérant que sa composition serait plus faible en CaO.

#### I.3.4. Conclusion

En conclusion, les études sur les systèmes binaires sont relativement nombreuses contrairement au ternaire où très peu de données sont disponibles. Cependant, des incertitudes et des désaccords existent sur les diagrammes de phase binaires constituant le système ternaire. Ces écarts peuvent être attribués à différents facteurs tels que la difficulté de travailler avec des composés sensibles à l'air ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ ) et à haute température. De plus, certaines mesures ont été réalisées il y a plusieurs décennies et n'ont jamais été reproduites depuis.

La suite de ce chapitre est consacrée à la réalisation du diagramme de phase ternaire et plus particulièrement la partie riche en  $\text{CaF}_2$  ( $> 50$  % mol.  $\text{CaF}_2$ ). Le but est donc d'acquérir des données expérimentales par DSC sur les systèmes binaires  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  et  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  constituant le ternaire et de comparer ces résultats aux modèles calculés avec les bases de données FTsalt/FToxid du logiciel FactSage<sup>®</sup>. L'étape suivante consiste alors à calculer le diagramme de phase ternaire, puis à acquérir des mesures expérimentales dans le domaine de composition et de température pertinent pour le procédé et les comparer au modèle.

## II. Etude des systèmes binaires

### II.1. Procédure expérimentale

Une procédure stricte de traitement des échantillons a été mise en place pour les analyses DSC et DRX. Les composés purs  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$  ont été traités pendant plusieurs jours dans une cellule sous vide ( $< 10^{-1}$  mbar) à haute température ( $> 800^\circ\text{C}$ ).

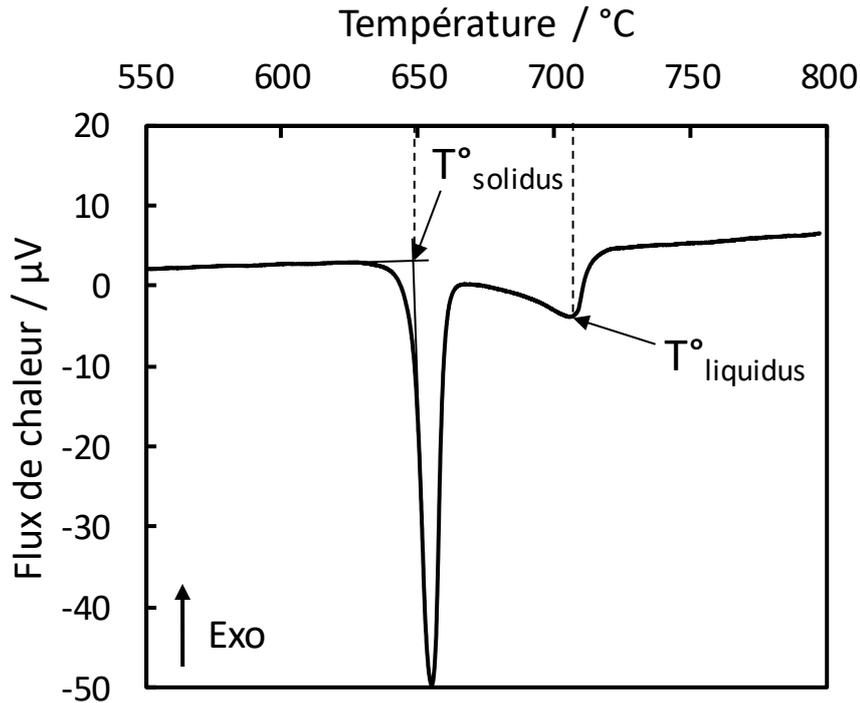
Les échantillons de DSC ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon en mélangeant les composés purs dans un mortier ( $500 < m_{\text{totale}} < 1000$  mg). Environ 150 mg ont été introduits dans un creuset, placé dans la chambre d'analyse de l'appareil où une purge a été effectuée (vide  $< 10^{-2}$  mbar puis mise sous argon). Un traitement thermique des échantillons pour éliminer l'humidité résiduelle a ensuite été réalisé dans l'appareil à  $400^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-2}$  mbar). Une première fusion a été réalisée sous atmosphère d'argon pour assurer l'homogénéité des mélanges, suivie d'un recuit afin que les échantillons soient prêts pour les analyses de DSC. Celles-ci ont été menées sous flux d'argon ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec une vitesse de chauffe de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons ont été pesés avant et après analyses, et la perte de masse liée à la déshydratation/vaporisation des espèces est négligeable ( $< 0,5$  % massique).

Les échantillons de DRX ont été réalisés en mélangeant les corps purs en boîte à gants sous argon ( $m_{\text{totale}} = 50$  g) puis traités plusieurs jours dans une cellule à  $250^\circ\text{C}$  sous vide ( $< 10^{-1}$  mbar). Les mélanges ont ensuite été fondus puis recuits lors de la cristallisation avant d'être broyés en boîte à gants ; les poudres obtenues ont été déposées dans des porte-échantillons puis recouverts d'un film Kapton<sup>®</sup> afin d'éviter l'absorption d'humidité lors des analyses.

### II.2. Résultats et discussion

#### II.2.1. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$

Un signal de DSC classique d'un échantillon binaire de composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (70-30 % mol.) est présenté à la Figure III-5.

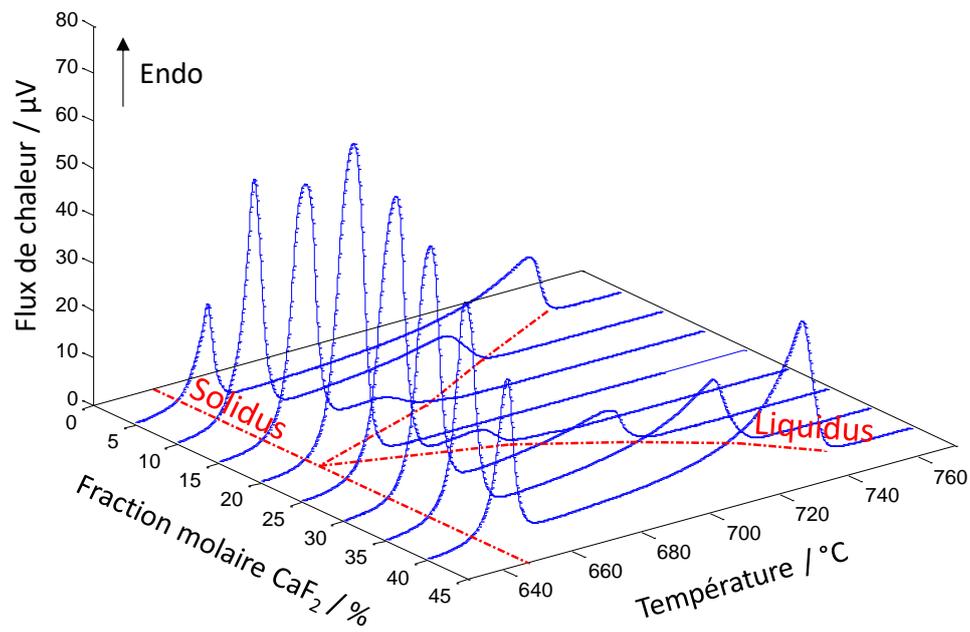


**Figure III-5 : Signal de DSC classique obtenu pour un échantillon binaire de  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (70-30 % mol.) à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$**

Ce signal montre un pic endothermique fin - solidus - suivi d'un second pic endothermique étalé - liquidus - caractéristique d'un mélange binaire. La température de solidus a été mesurée au point *onset* et celle du liquidus au sommet du pic correspondant, en accord avec Höhne *et al.* [27].

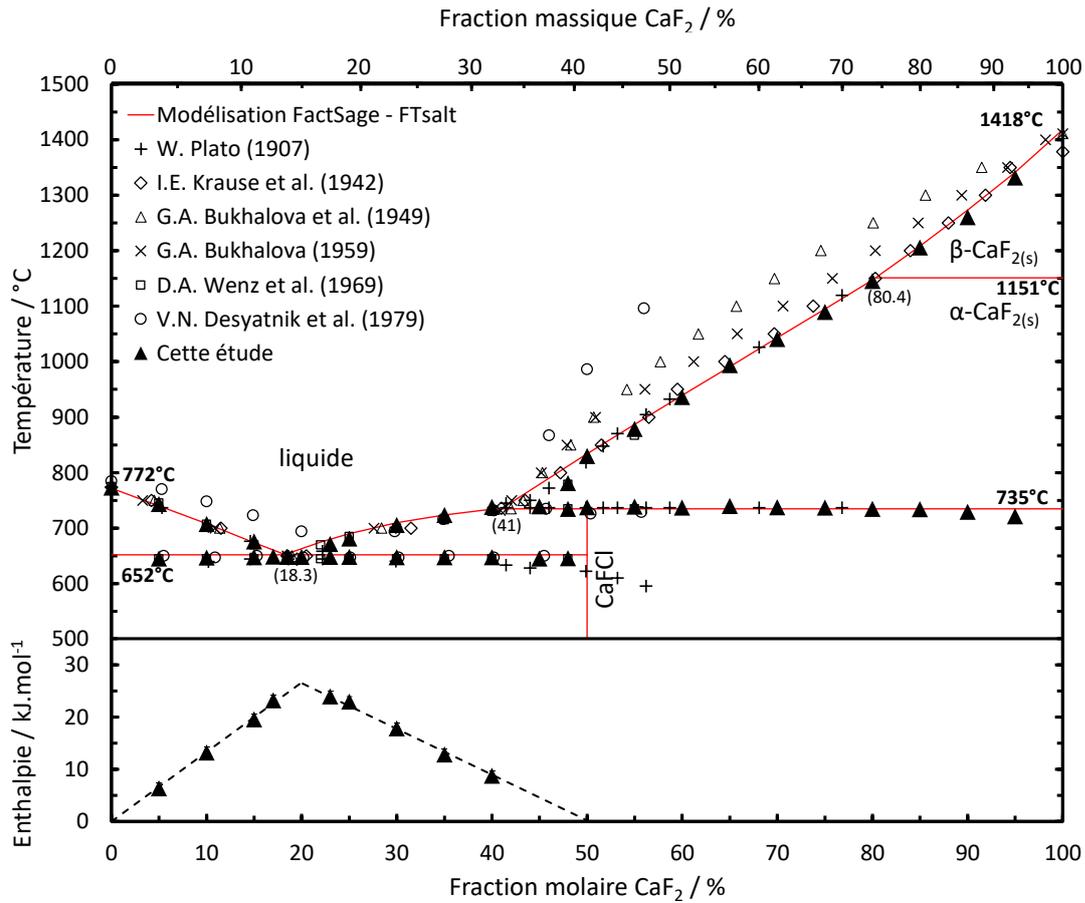
Les valeurs mesurées ont été reportées sur le diagramme de la Figure III-6 et le modèle FactSage<sup>®</sup> (FTsalt) est en accord avec ces points.





**Figure III-7 : Représentation 3D des signaux de DSC (bleu) superposés au diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (rouge) ( $< 45\%$  mol.  $\text{CaF}_2$ )**

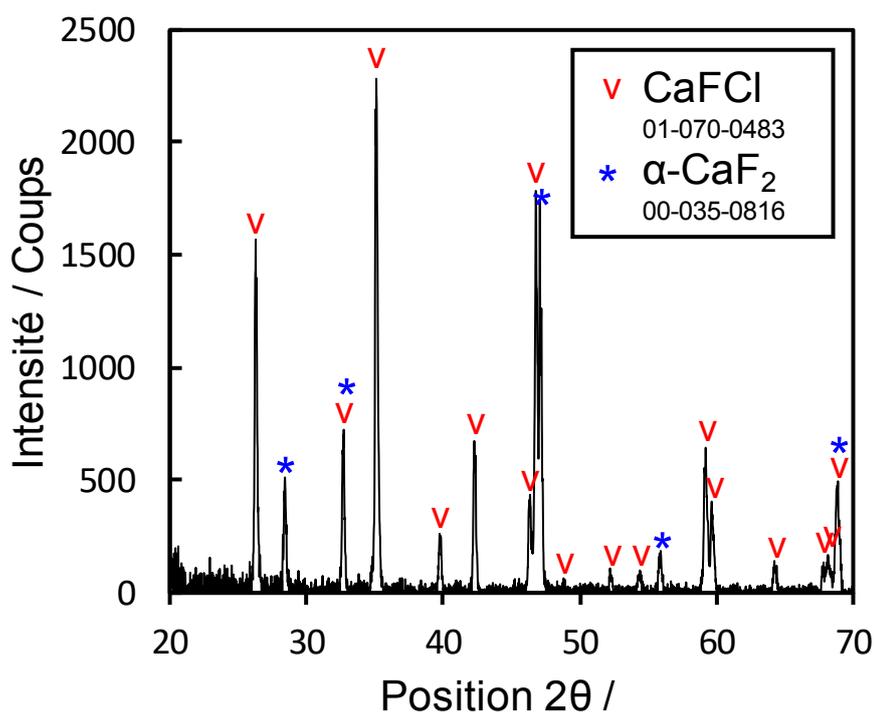
Le diagramme de Tamman obtenu est représenté sous le diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  à la Figure III-8.



**Figure III-8 : Diagramme de phase (partie haute) et de Tamman (partie basse) du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$**

Les deux extrémités de la base du triangle sont proches de 0 et 50 % mol.  $\text{CaF}_2$ , indiquant une solubilité négligeable de  $\text{CaF}_2$  dans  $\text{CaCl}_2$  et la présence d'un composé défini à l'équimolaire. Le sommet indique la composition eutectique, soit  $20,0 \pm 0,2$  % mol.  $\text{CaF}_2$  à  $647^\circ\text{C}$ , proche de la valeur calculée du modèle (18,3 % mol.  $\text{CaF}_2$  à  $652^\circ\text{C}$ ).

Pour confirmer la présence du composé défini  $\text{CaFCl}$ , un mélange de  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (40-60 % mol.) a été fondu puis recuit 72 heures à  $650^\circ\text{C}$  pour une identification des phases par analyse DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure III-9.

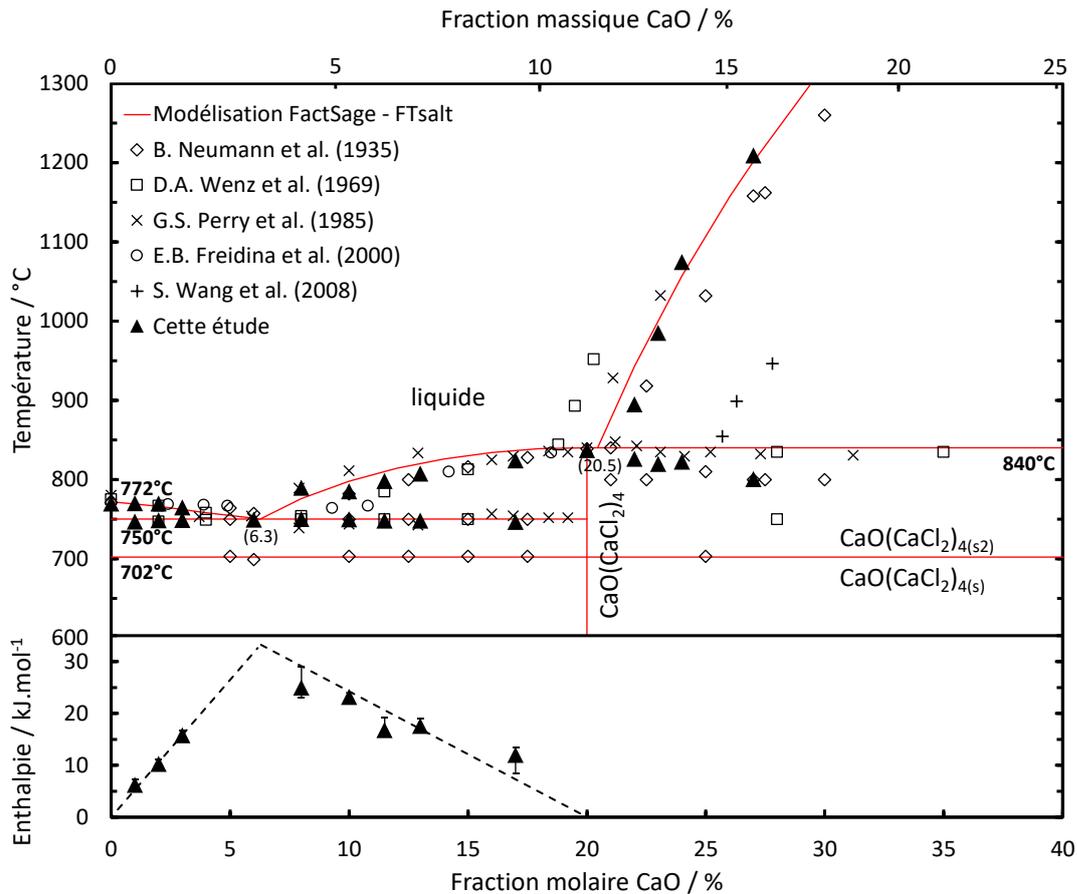


**Figure III-9 : Diffractogramme d'un échantillon de composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (40-60 % mol.)**

Comme attendu, ce diffractogramme met en évidence le composé  $\text{CaFCl}$  ainsi que l'excès de  $\text{CaF}_2$  sous la forme d'une phase  $\alpha\text{-CaF}_2$  (détectée sans aucune ségrégation). Il est à noter que tous les pics ont été indexés.

### II.2.2. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$

Le diagramme  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  n'a été étudié que dans l'intervalle de composition 0-27 % mol.  $\text{CaO}$ , la température de liquidus étant ensuite trop élevée ( $> 1200^\circ\text{C}$ ). Les valeurs mesurées sont rapportées dans le diagramme de la Figure III-10 et le modèle FactSage<sup>®</sup> calculé (base de données FTsalt) est cohérent avec ces points.



**Figure III-10 : Diagramme de phase (partie haute) et de Tamman (partie basse) du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$**

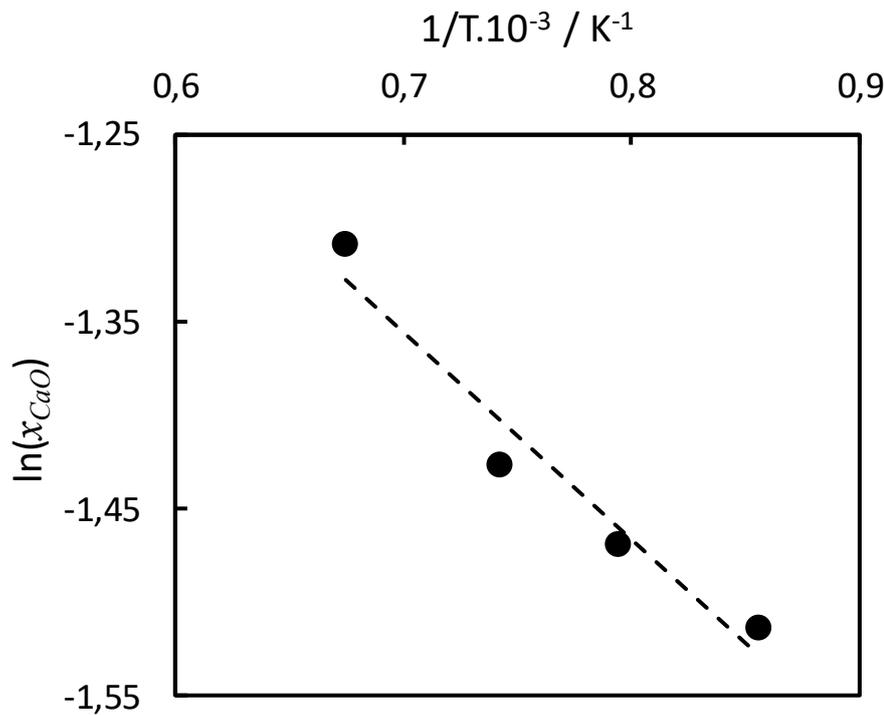
Comme expliqué précédemment, la composition eutectique a été déterminée par un diagramme de Tamman en utilisant l'enthalpie du solidus dans l'intervalle de composition 1-17 % mol. CaO à 750°C. L'intersection des côtés avec la base du triangle a été fixée selon les hypothèses suivantes :

- une solubilité dans  $\text{CaCl}_2$  solide négligeable en raison de l'absence de signal pouvant y être attribué dans la partie faible en CaO,
- la présence d'un composé défini  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$  (20 % mol. CaO) compte tenu des données bibliographiques les plus cohérentes avec les mesures [11-12].

La base du triangle de Tamman a donc été fixée à 0 et 20 % mol. CaO ; la composition eutectique ainsi déterminée est de 6,3 % mol. CaO, en accord avec la valeur calculée dans le modèle et les données bibliographiques [1, 11-12, 14].

La présence d'un second eutectique autour de 21 % mol. CaO, mentionnée par Neumann *et al.* [11], n'a pu être clairement identifiée en raison d'un intervalle de composition trop étroit. Comme dans les autres études [11-12], une élévation rapide de la température de liquidus est observée dans la partie riche en CaO du diagramme (> 20 % mol. CaO) : de 900°C à 22 % mol. CaO jusqu'à 1200 °C à 27 % mol. CaO. Une différence de seulement 2 points peut être notée avec les travaux de Wenz *et al.* [1] et 4 points avec les données de Wang *et al.* [15].

La seule valeur de solubilité de CaO dans CaCl<sub>2</sub> disponible à haute température est issue d'une étude réalisée par Sano *et al.* [32] : la valeur déterminée est d'environ 32 % mol. CaO à 1400°C. Une extrapolation des valeurs présentées à la Figure III-10 à 1400°C est nécessaire pour pouvoir effectuer une comparaison. Le logarithme de la solubilité de CaO ( $x_{CaO}$ ) a donc été tracé en fonction de l'inverse de la température absolue et la relation obtenue est représentée à la Figure III-11 ( $x_{CaO} \geq 22\%$  mol.).



**Figure III-11 : Variation du logarithme de la solubilité de CaO dans CaCl<sub>2</sub> en fonction de l'inverse de la température absolue pour  $x_{CaO} \geq 22\%$  mol.**

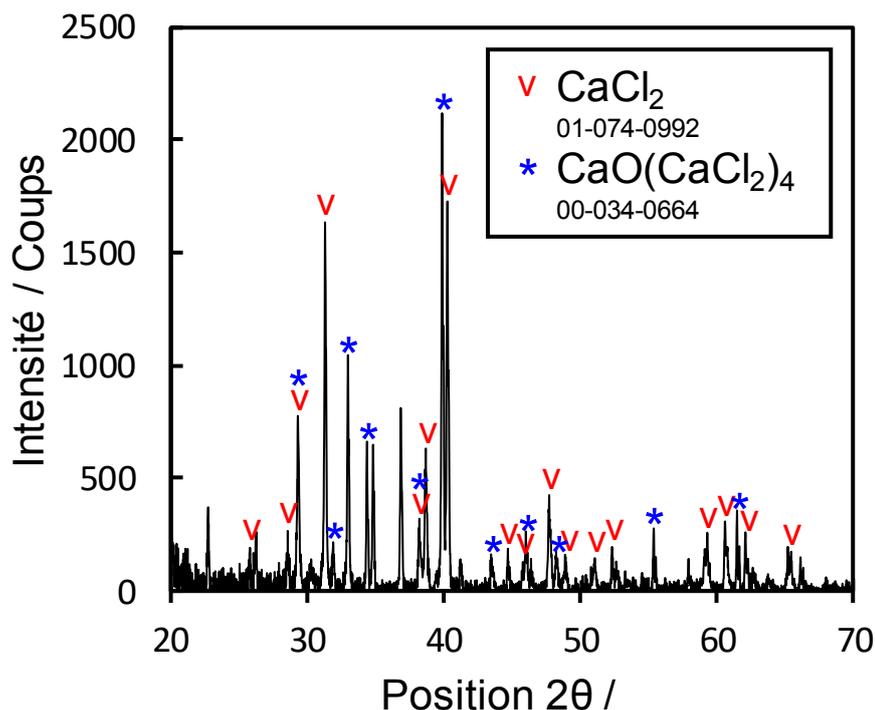
Une relation linéaire est alors obtenue :

$$\ln(x_{CaO}) = \frac{-1109,6}{T (K)} - 0,5791$$

**Eq. III-1**

La valeur calculée à  $1400^\circ\text{C}$  est 28,9 % mol.  $\text{CaO}$  et est légèrement inférieure à celle déterminée par Sano *et al.* [32], mais du même ordre de grandeur.

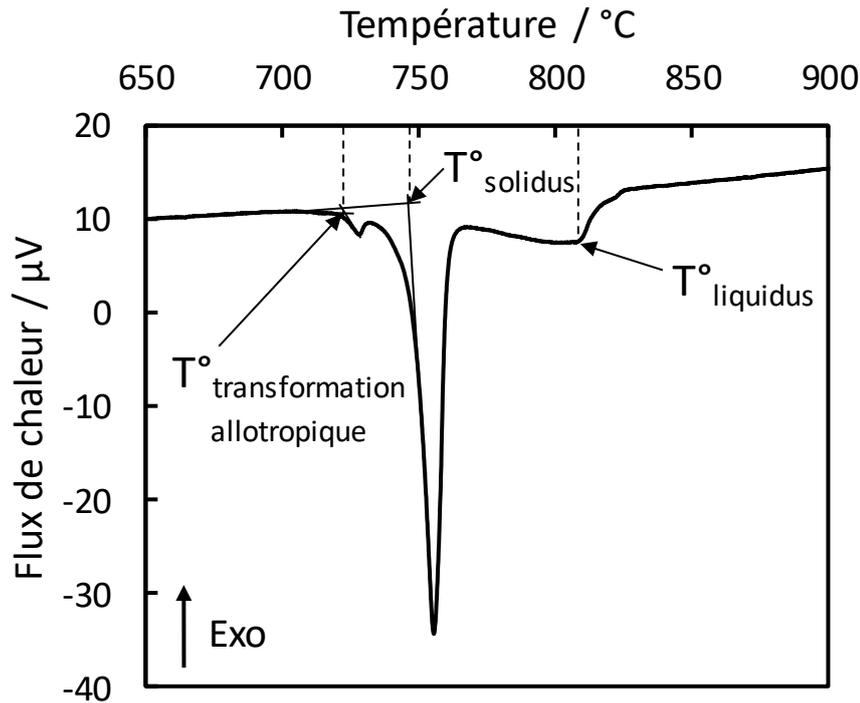
Pour démontrer la présence d'un composé défini dans le système binaire, un mélange de  $\text{CaCl}_2$  contenant 13 % mol.  $\text{CaO}$  a été fondu, recuit pendant 48 heures à  $650^\circ\text{C}$  avant d'être caractérisé par DRX : le diffractogramme est présenté à la Figure III-12.



**Figure III-12 : Diffractogramme d'un échantillon de composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  (87-13 % mol.)**

L'analyse révèle la présence de  $\text{CaCl}_2$  et du composé défini  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$ , confirmant l'hypothèse précédente ainsi que les travaux de Neumann *et al.* [11] et Perry *et al.* [12]. Sur le diffractogramme, seuls trois pics n'ont pas pu être attribués.

Sur les signaux de DSC, un faible pic endothermique a été observé à environ  $715\text{-}720^\circ\text{C}$  pour chaque échantillon comme indiqué à la Figure III-13.



**Figure III-13 : Signal de DSC classique obtenu pour un échantillon binaire de  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  (87-13 % mol.) à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$**

Ce signal évolue de manière similaire à l'évènement thermique rapporté par Neumann *et al.* [11] à  $703^\circ\text{C}$  sur les courbes de refroidissement : le pic est plus important à mesure que la composition de l'échantillon est proche de celle du composé défini et peut être attribué à la transformation de phase allotropique du composé défini  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$ .

### II.2.3. Le système $\text{CaF}_2\text{-CaO}$

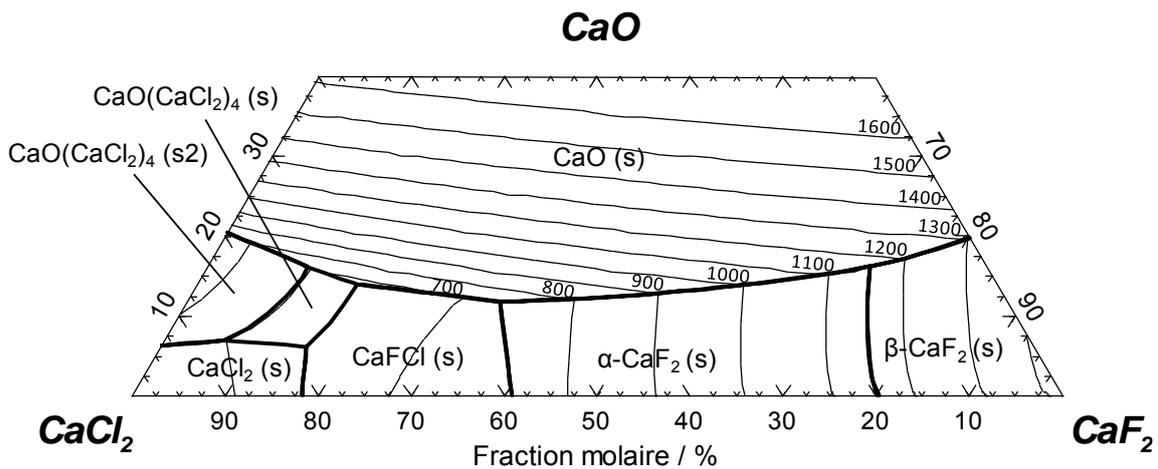
Compte tenu des hautes températures de liquidus supérieures à  $1300^\circ\text{C}$ , le système  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  n'a pas pu être étudié expérimentalement par DSC comme expliqué au paragraphe I.3.3.

### III. Etude du système ternaire

Pour la suite de l'étude, le diagramme ternaire a été calculé puis comparé à des mesures expérimentales afin d'être discuté.

#### III.1. Modélisation du ternaire

Pour construire le diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ , les trois diagrammes binaires constituant le système ternaire ont été utilisés. Le modèle a été calculé jusqu'à 40 % mol.  $\text{CaO}$  en utilisant la base de données FTsalt complétée par des données sur  $\text{CaF}_2/\text{CaO}$  de la base FToxid. Le diagramme est présenté sur la Figure III-14.



**Figure III-14 : Diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  calculé via FactSage® (FTsalt/FToxid)**

Le diagramme montre un eutectique à la composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (78,2-15,7-6,1 % mol.) à 637°C, similaire à celui du diagramme de Wenz *et al.* [1]. Cinq péritectiques sont également identifiés dont quatre dans la partie riche en  $\text{CaCl}_2$ , contrairement à Wenz *et al.* qui n'en ont identifié que deux [1] ; les caractéristiques des points invariants sont rapportées dans le Tableau III-1.

Point invariant	Température / °C	Fraction molaire / %		
		CaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaO
Eutectique	637	78,2	15,7	6,1
Péritectique	650	68,8	17,3	13,9
Péritectique	702	86,7	6,4	6,9
Péritectique	702	73,0	10,9	16,1
Péritectique	709	54,6	33,7	11,7
Péritectique	1151	12,5	71,4	16,1

**Tableau III-1 : Température et composition des points invariants**

### III.2. Procédure expérimentale

La température de liquidus étant un paramètre clé du procédé, deux techniques ont été utilisées pour l'acquisition des mesures : l'analyseur d'oxygène solide (AOS) et la DSC.

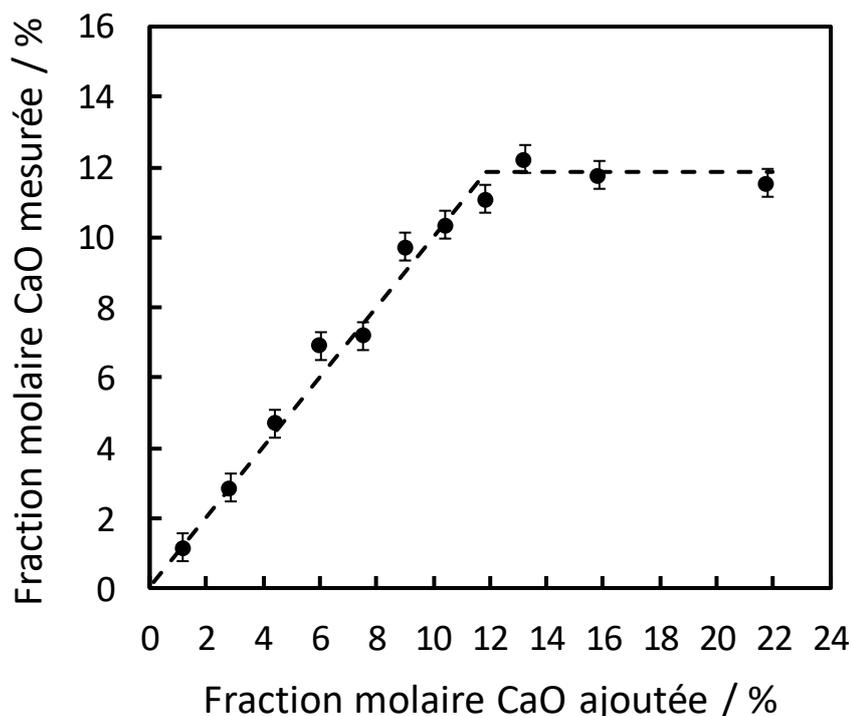
L'AOS permet de déterminer à partir de quelle quantité de CaO ajoutée la teneur en ions oxyde ne varie plus dans le sel, signifiant que la solubilité est atteinte (= liquidus). Un mélange de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$  traité a donc été préparé en boîte à gants ( $m_{\text{totale}} = 200$  g) et introduit dans un creuset en carbone vitreux, puis traité plusieurs jours à  $250^\circ\text{C}$  sous vide ( $< 10^{-1}$  mbar). Le mélange a ensuite été fondu à  $900^\circ\text{C}$  et des ajouts de CaO préalablement traité ont été réalisés dans le milieu. Après chaque ajout, du sel surnageant a été prélevé, encapsulé en boîte à gants puis dosé à l'analyseur d'oxygène solide (cinq capsules analysées par prélèvement).

La méthode par DSC consiste à déterminer la concentration en CaO pour laquelle la température de liquidus est égale à  $900^\circ\text{C}$ . Pour cela, des mélanges  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  ont été préparés en boîte à gants ( $m_{\text{totale}} = 50$  g) puis traités plusieurs jours à  $250^\circ\text{C}$  sous vide ( $< 10^{-1}$  mbar). Ils ont ensuite été fondus puis recuits 72 heures à  $650^\circ\text{C}$  afin d'obtenir une composition homogène. Pour chaque mélange, une quantité définie de CaO traité a été ajoutée. Cette méthode a permis d'augmenter la masse d'échantillon à analyser par creuset ( $> 200$  mg) pour augmenter

l'intensité du signal. Seul le mélange  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (30-70 % mol.) n'a pas pu être traité de cette manière en raison de la température de liquidus trop élevée, les échantillons ont donc été préparés de manière identique aux systèmes binaires en mélangeant les trois corps purs.

### III.3. Résultats et discussions

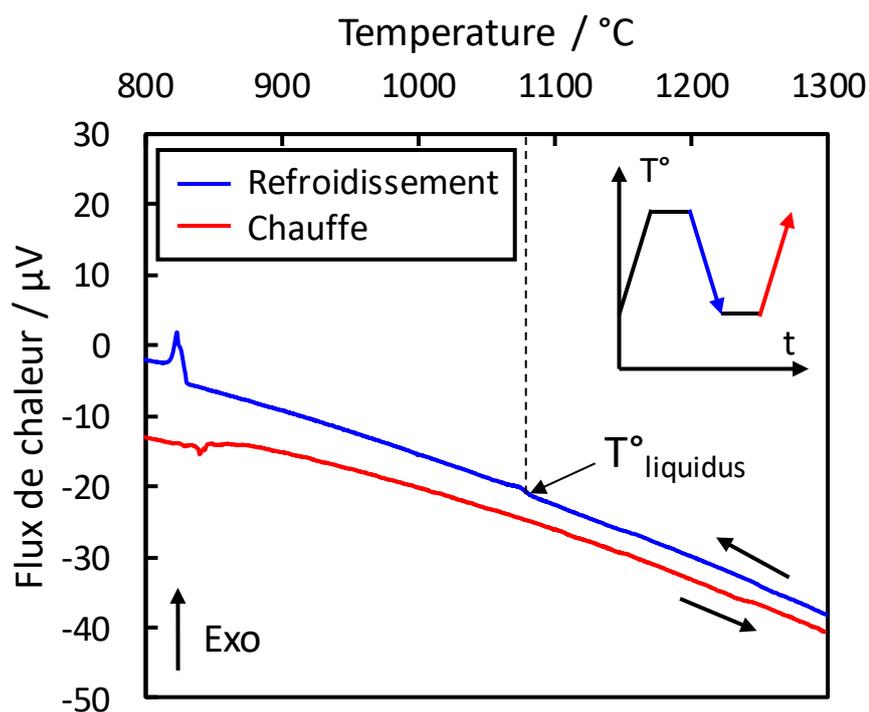
Dans un premier temps, la solubilité de  $\text{CaO}$  a été déterminée par les deux techniques expérimentales, AOS et DSC, dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) à  $900^\circ\text{C}$ . Pour la première technique, la concentration en oxyde dissous a été suivie après chaque ajout de  $\text{CaO}$  jusqu'à 22 % mol. afin d'observer la saturation, comme observé à la Figure III-15.



**Figure III-15 : Fraction molaire de  $\text{CaO}$  mesurée par AOS en fonction de la fraction molaire de  $\text{CaO}$  ajoutée dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) à  $900^\circ\text{C}$**

Une première partie de 0 à 12 % mol.  $\text{CaO}$  montre une relation linéaire entre les quantités d'oxydes ajoutées et mesurées ; elle correspond au domaine de concentration dans lequel  $\text{CaO}$  est solubilisé. Une deuxième partie supérieure à 12 % mol.  $\text{CaO}$  indique une fraction molaire en oxydes constante. La limite de solubilité est donc atteinte à l'intersection des deux droites, soit  $11,8 \pm 0,4$  % mol.  $\text{CaO}$ .

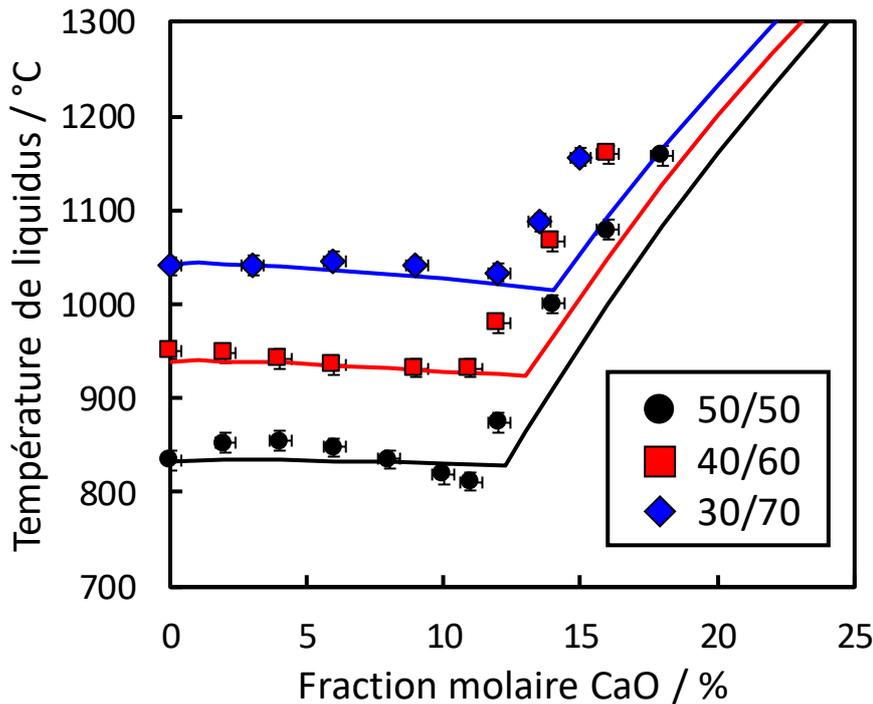
Concernant la deuxième technique, les analyses par DSC ont révélé que, pour une concentration en  $\text{CaO}$  supérieure à 11 % mol., aucun signal correspondant au liquidus n'a pu être détecté lors de la chauffe (cycle classique) en raison d'un évènement thermique trop faible. Pour les hautes concentrations en  $\text{CaO}$  ( $> 11$  % mol.), la température de liquidus a donc été mesurée au refroidissement ( $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) après la première fusion d'homogénéisation, comme indiqué sur la Figure III-16. De cette manière, la solubilité déterminée par DSC est de  $12,5 \pm 0,4$  % mol.  $\text{CaO}$  à  $900^\circ\text{C}$  dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.).



**Figure III-16 : Signaux de DSC d'un échantillon de  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) avec 16 % mol.  $\text{CaO}$  obtenus au refroidissement (bleu) et en chauffe (rouge) à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$**

Les valeurs de solubilité déterminées par les deux techniques sont similaires, soit environ  $12,2 \pm 0,4$  % mol.  $\text{CaO}$  dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) à  $900^\circ\text{C}$ . L'étude du système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  a été poursuivie par DSC, plus simple à mettre en œuvre.

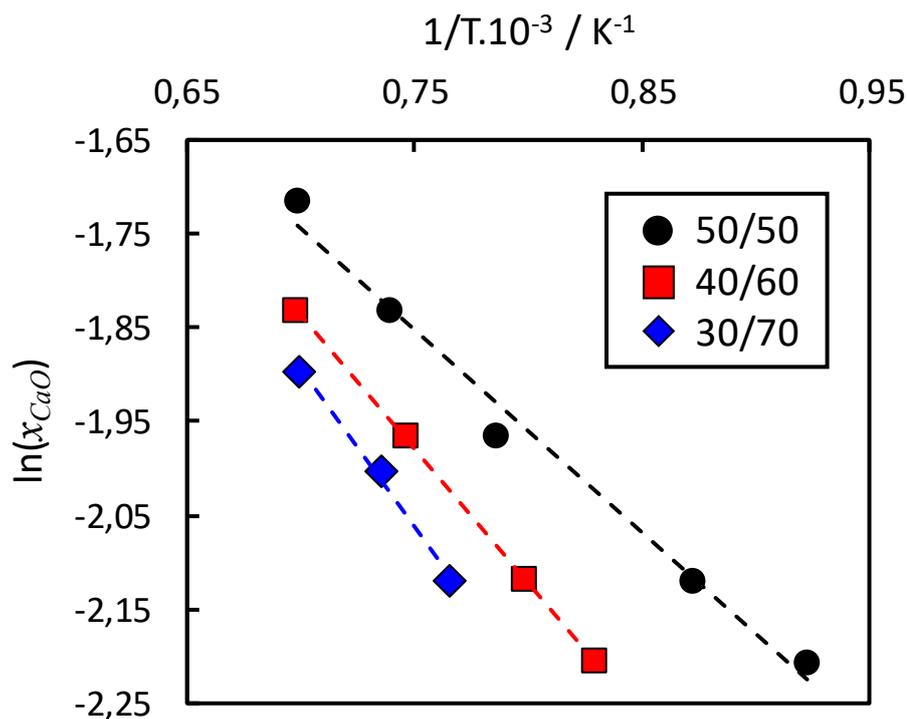
Trois coupes transversales ont ensuite été étudiées ; pour chacune, une composition en  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50, 40-60 et 30-70 % mol.) a été fixée et la teneur en oxydes a été incrémentée jusqu'à 18 % mol.  $\text{CaO}$ . Seuls les évènements thermiques attribués au liquidus ont été relevés, les autres ne pouvant être interprétés. Les résultats obtenus sont présentés Figure III-17.



**Figure III-17 : Variation de la température de liquidus déterminée par DSC en fonction de la teneur en CaO pour trois coupes transversales du diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (les lignes pleines correspondent aux calculs FactSage®)**

Le graphe montre que l'allure générale des températures de liquidus et du modèles sont en accord pour chaque coupe transversale : un plateau jusqu'à une composition seuil d'environ 11 % mol. CaO suivie d'une augmentation rapide de la température. Cependant, il existe un écart entre les mesures et le modèle sur la composition seuil : environ 1 % mol. CaO pour le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) et plus de 2 % mol. CaO pour le milieu (30-70 % mol.). Cet écart pourrait être attribué à des incertitudes sur les données utilisées pour calculer le diagramme de phase  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  comme mentionné précédemment.

A température constante, il est observé que la solubilité de CaO augmente à mesure que la proportion de  $\text{CaCl}_2$  dans le mélange devient plus importante ; cette variation est identique à celle observée par Sano *et al.* [32]. Afin de comparer avec leurs données obtenues à plus haute température et supérieures à 11 % mol. CaO, la même méthode qu'au paragraphe II.2.2 a été utilisée et les résultats sont présentés à la Figure III-18.



**Figure III-18 : Variation du logarithme de la solubilité de CaO dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> en fonction de l'inverse de la température absolue pour  $x_{CaO} \geq 11$  % mol.**

Une relation linéaire a été obtenue pour chaque composition et les équations ont été extrapolées à 1400°C pour estimer la solubilité de CaO (Tableau III-2).

Fraction de CaCl <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> / % mol.	Equation	Solubilité de CaO extrapolée à 1400°C / % mol.	Solubilité de CaO [32] / % mol.
50-50	$\ln(x_{CaO}) = \frac{-2166,2}{T (K)} - 0,23$	21,8	26,0
40-60	$\ln(x_{CaO}) = \frac{-2861,9}{T (K)} + 0,17$	21,4	24,0
30-70	$\ln(x_{CaO}) = \frac{-3378,8}{T (K)} + 0,47$	21,3	23,0

**Tableau III-2 : Equations de régression linéaire du logarithme de la solubilité de CaO en fonction de l'inverse de la température absolue et valeurs de solubilité de CaO à 1400°C pour trois compositions de sels**

Les valeurs de solubilité de  $\text{CaO}$  calculées à  $1400^\circ\text{C}$  sont légèrement inférieures à celles déterminées par Sano *et al.* [32] mais restent du même ordre de grandeur : l'estimation réalisée par extrapolation est donc cohérente pour une comparaison à  $1400^\circ\text{C}$ .

### III.4. Application au procédé

Cette étude a permis d'acquérir des connaissances sur les propriétés du système ternaire  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ . Il est alors possible de déterminer la quantité minimale de  $\text{CaCl}_2$  nécessaire à la fusion des résidus.

Par exemple, pour une teneur en  $\text{CaO}$  fixée à 10 % massique dans le résidu et en négligeant la faible contribution des actinides,  $\text{CaF}_2$  représente 90 % massique. Pour faire fondre cette matrice à une température inférieure à  $1000^\circ\text{C}$ , les résultats obtenus dans ce chapitre montrent qu'un ratio  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (40-60 % mol.) soit environ (50-50 % mas.) est nécessaire pour obtenir la fusion à cette température ( $T^\circ_{\text{liquidus}} = 950^\circ\text{C}$ ).  $\text{CaO}$  représente alors approximativement 5 % massique dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ , soit 8 % molaire. D'après la Figure III-17, la température de liquidus est stable jusqu'à la valeur seuil de 11 % mol.  $\text{CaO}$  ; ces oxydes seront donc solubilisés sans augmenter la température de fusion du bain. Toutefois, dans le cas de résidus fortement concentrés en  $\text{CaO}$  dépassant la valeur seuil, un ajout supplémentaire de  $\text{CaCl}_2$  sera nécessaire pour solubiliser l'excès, en accord avec les résultats précédents.

## Conclusions

Dans cette étude, les diagrammes binaires et ternaire constituant le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  ont été étudiés dans la partie faible en  $\text{CaO}$  ( $< 40$  % mol.  $\text{CaO}$ ), correspondant au domaine de composition du procédé, par DSC/AOS et calculs thermodynamiques (FactSage<sup>®</sup> - base de données FTsalt/FToxid) :

- le diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  montre un eutectique à 20 % mol.  $\text{CaF}_2$  et  $647^\circ\text{C}$ , un péritectique à environ 41 % mol.  $\text{CaF}_2$  et  $735^\circ\text{C}$  et le composé défini  $\text{CaFCl}$  a été identifié par DRX,
- le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  présente un eutectique à 6,3 % mol.  $\text{CaO}$  et  $750^\circ\text{C}$ , un second point invariant dont la nature n'a pas pu être identifiée dans l'intervalle de composition 20-22 % mol.  $\text{CaO}$  et le composé défini  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$ . Une augmentation rapide de la température de liquidus a été observée à plus forte teneur en  $\text{CaO}$ ,
- le diagramme de phase  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  a été calculé montrant un eutectique à 19,8 % mol.  $\text{CaO}$  et  $1305^\circ\text{C}$  avec un domaine de solubilité de  $\text{CaO}$  dans  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{CaF}_2$ .

Ensuite, le diagramme de phase ternaire a été calculé en utilisant la base de données FTsalt complétée par des données de la base FToxid. Le diagramme ainsi réalisé montre un eutectique à la composition  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  (78,2-15,7-6,1 % mol.) et  $637^\circ\text{C}$  ainsi que cinq péritectiques.

Des analyses thermiques de coupes transversales ont été réalisées pour trois compositions en  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50, 40-60 et 30-70 % mol.) jusqu'à 18 % mol.  $\text{CaO}$ . Chaque section montre la même allure : un plateau jusqu'à environ 11 % mol.  $\text{CaO}$  puis une augmentation rapide de la température de liquidus. Les mesures montrent également que la solubilité de  $\text{CaO}$  augmente lorsque  $\text{CaCl}_2$  est ajouté au mélange dans cette région du diagramme.

Les données acquises ont donc permis de vérifier les diagrammes de phase calculés avec les bases de données thermodynamiques FTsalt et FToxid. Elles permettent également la mise en œuvre de l'étape de fusion des résidus. Les quantités de  $\text{CaCl}_2$  nécessaires peuvent être déterminées en fonction de la teneur en  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$  qui correspond au domaine de composition étudié expérimentalement.

## Références

- [1] D.A. Wenz, I. Johnson, R.D. Wolson, *CaCl<sub>2</sub>-rich region of the CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO system*, Journal of Chemical and Engineering Data, 14 (2) (1969) 250-252.
- [2] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, *FactSage thermochemical software and databases*, Calphad, 26 (2) (2002) 189-228.
- [3] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Dechterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, *FactSage thermochemical software and databases - recent developments*, Calphad, 33 (2) (2009) 295-311.
- [4] W. Plato, *Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. II*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 58U (1) (1907) 350-372.
- [5] I.E. Krause, A.G. Bergman, *Singular Irreversible-Reciprocal Systems without Separation into Layers from Potassium and Calcium and Calcium Chlorides and Fluorides, and Sodium and Calcium Chlorides and Fluorides*, Doklady Akademii Nauk SSSR, 35 (1) (1942) 20-24.
- [6] G.A. Bukhalova, A.G. Bergman, *Troinaya vzaimnaya sistema iz fluoridov i khloridov litiya i kaltsiya*, Doklady Akademii Nauk SSSR, 66 (1) (1949) 67-70.
- [7] G.A. Bukhalova, *The Ternary Reciprocal System Formed by Fluorides and Chlorides of Sodium and Calcium*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 4 (1) (1959) 47-49.
- [8] V.N. Desyatnik, N.N. Kurbatov, V.A. Strel'ov, V.V. Shchhavelevc, *Melting point diagrams of systems containing potassium and calcium fluoride*, Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, 4 (1979) 65-68.
- [9] C.E. Messer, *Hydrides versus fluorides: Structural comparisons*, Journal of Solid State Chemistry, 2 (2) (1970) 144-155.
- [10] K. Arndt, W. Loewenstein, *Über Lösungen von Kalk und Kieselsäure in geschmolzenem Chlorcalcium*, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 15 (20) (1909) 784-790.
- [11] B. Neumann, C. Kröger, H. Jüttner, *Die Systeme Erdalkalichlorid-Erdalkalioxyd und die Zersetzung der Erdalkalichloride durch Wasserdampf*, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 41 (10) (1935) 725-736.
- [12] G.S. Perry, L.G. Macdonald, *Role of CaCl<sub>2</sub> in the reduction of PuO<sub>2</sub>*, Journal of Nuclear Materials, 130 (1985) 234-241.

- [13] W.D. Threadgill, *The Calcium Chloride-Calcium Oxide Fused Salt Electrolytic System: Solubilities, Metal Contents, and Freezing Points*, Journal of The Electrochemical Society, 112 (6) (1965) 632-633.
- [14] E.B. Freidina, D.J. Fray, *Study of the ternary system  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-CaO}$  by DSC*, Thermochemica Acta, 356 (1) (2000) 97-100.
- [15] S. Wang, F. Zhang, X. Liu, L. Zhang, *CaO solubility and activity coefficient in molten salts  $\text{CaCl}_{2-x}$  ( $x=0, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$  and  $\text{LiCl}$ )*, Thermochemica Acta, 470 (1) (2008) 105-107.
- [16] J. Mukerji, *Phase Equilibrium Diagram  $\text{CaO-CaF}_2\text{-2CaO.SiO}_2$* , Journal of the American Ceramic Society, 48 (4) (1965) 210-213.
- [17] M.W. Davies, F.A. Wright, *Viscosity of calcium fluoride-based slags*, Chemistry and Industry, 11 (1970) 359-363.
- [18] A.K. Chatterjee, G.I. Zhmoidin, *The phase equilibrium diagram of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$* , Journal of Materials Science, 7 (1) (1972) 93-97.
- [19] R. Ries, K. Schwerdtfeger, *Contribution to the phase diagram  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$* , Archiv für das Eisenhüttenwesen, 51 (4) (1980) 123-129.
- [20] A.I. Zaitsev, N.V. Korolyov, B.M. Mogutnov, *Thermodynamic properties of calcium fluoride - calcium oxide slags*, Rasplavy, 3 (1989) 58-64.
- [21] A.I. Zaitsev, M.A. Zemchenko, A.D. Litvina, B.M. Mogutnov, *Thermodynamic calculation of phase equilibria in the  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  system*, Journal of Materials Chemistry, 3 (5) (1993) 541-546.
- [22] W.-G. Seo, D. Zhou, F. Tsukihashi, *Calculation of Thermodynamic Properties and Phase Diagrams for the  $\text{CaO-CaF}_2$ ,  $\text{BaO-CaO}$  and  $\text{BaO-CaF}_2$  Systems by Molecular Dynamics Simulation*, Materials Transactions, 46 (3) (2005) 643-650.
- [23] D.-G. Kim, C. van Hoek, C. Liebske, S. van der Laan, P. Hudon, I.-H. Jung, *Phase Diagram Study of the  $\text{CaO-CaF}_2$  System*, ISIJ International, 52 (11) (2012) 1945-1950.
- [24] D.-G. Kim, M.-A. van Ende, C. van Hoek, C. Liebske, S. van der Laan, I.-H. Jung, *A Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the  $\text{CaO-CaF}_2$  System*, Metallurgical and Materials Transactions B, 43 (6) (2012) 1315-1325.
- [25] T. Baak, *The System  $\text{CaO-CaF}_2$* , Acta Chemica Scandinavica, 8 (9) (1954) 1727.
- [26] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 529, New York : McGraw-Hill (2003).
- [27] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Berlin, Heidelberg : Springer (1996).

- [28] G. Tammann, *Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse*, Zeitschrift für Anorganische Chemie, 37 (1) (1903) 303-313.
- [29] J.-M. Guenet, *Contributions of phase diagrams to the understanding of organized polymer-solvent systems*, Thermochemica Acta, 284 (1) (1996) 67-83.
- [30] L. Rycerz, *Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 113 (1) (2013) 231-238.
- [31] J. Hertz, *Diagrammes d'équilibre - Alliages binaires*, Techniques de l'Ingénieur, m70 (1999).
- [32] N. Sano, F. Tsukihashi, A. Tagaya, *Thermodynamics of Phosphorus in  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{CaO-CaF}_2\text{-CaCl}_2$  Melts Saturated with  $\text{CaO}$* , ISIJ International, 31 (11) (1991) 1345-1347.

# Chapitre IV

## Vérification des conditions d'application du procédé



# **Chapitre IV - Vérification des conditions d'application du procédé**

## **I. Introduction**

Il a été montré dans le chapitre précédent que l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  aux résidus (matrice  $\text{CaF}_2$  contenant  $\text{CaO}$ ) permet d'obtenir un milieu fondu à  $T < 1000^\circ\text{C}$ . Cette opération pourrait être réalisée dans des creusets en  $\text{MgO}$ . Cependant, le milieu fondu comporte des ions fluorures, connus pour solubiliser significativement les oxydes en comparaison des chlorures [1]. Pour qualifier le matériau de creuset, une étude de la solubilité de  $\text{MgO}$  dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  est donc nécessaire et fait l'objet de la première partie de ce chapitre.

Après fusion de la phase saline, du calcium métallique est ajouté afin de réduire les différentes espèces de plutonium sous forme métallique. Le plutonium, liquide à la température de travail ( $T_{\text{fusion}} = 639^\circ\text{C}$ ) et dont la solubilité est négligeable dans le milieu réactionnel [2], décante et coalesce au fond du creuset pour être collecté après refroidissement et solidification. Pour optimiser le procédé et réduire toutes les espèces du plutonium, la connaissance du comportement électrochimique du plutonium est essentielle. Toutefois, ce milieu réactionnel ( $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ ) est peu connu. Une première étape consiste donc à étudier le comportement du plutonium dans les milieux simplifiés qui composent le chloro-fluorure, respectivement chlorures et fluorures. Les données en milieux chlorures étant disponibles, l'étude a été réalisée en milieu de fluorures purs fondus. L'étape suivante a consisté à caractériser le solvant  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  et à estimer par des calculs thermodynamiques la faisabilité du procédé ; les résultats obtenus sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

## II. Qualification du matériau de creuset MgO

### II.1. Bibliographie

Quelques études ont déjà été menées sur la solubilité de MgO dans les milieux chlorures, fluorures et chloro-fluorures et sont présentées ci-dessous.

Martin *et al.* ont déterminé la solubilité de MgO dans différents mélanges de chlorures, fluorures et d'oxydes par la méthode visuelle polythermale [3], déjà mentionnée au chapitre III. Leurs résultats indiquent que la solubilité dans CaCl<sub>2</sub> à 870°C est très faible (0,14 % mol.) et augmente à 0,19 % mol. à 1000°C d'après Fischer [4]. Plus récemment, Ito *et al.* ont confirmé ces ordres de grandeur [5]. La relation entre la température et le produit de solubilité  $K_{sp}$ , défini comme étant le produit de la fraction molaire de Mg<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>, a ainsi été proposée entre 950 et 1250°C :

$$\ln K_{sp}(\text{MgO}) = -\frac{10400}{T} - 2,44 \quad \text{Eq. IV-1}$$

avec  $T$  la température en K.

Pour les fluorures, la solubilité a été déterminée à 935°C dans NaF-CaF<sub>2</sub> (67,1-32,9 % mol.) et vaut 0,07 % mol. [3]. Cette valeur est inférieure à celle obtenue dans CaCl<sub>2</sub> à 870°C.

En milieu chloro-fluorures fondus, l'influence de plusieurs fluorures (CaF<sub>2</sub>, NaF et MgF<sub>2</sub>) sur la solubilité de MgO dans MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub> a été étudiée par Li *et al.* [6] (les données sont uniquement disponibles en pourcentage massique). L'addition de 13 % mas. CaF<sub>2</sub> dans le mélange de sels à 810°C augmente sa solubilité de 0,013 à 0,081 % mas., alors que l'addition de NaF ou MgF<sub>2</sub> se traduit par une plus faible augmentation (respectivement 0,064 et 0,047 % mas. MgO). La présence des fluorures augmente donc la solubilité de MgO, le maximum étant observé avec CaF<sub>2</sub>. Toutefois ces valeurs restent faibles.

La solubilité de MgO dans les sels à base de CaCl<sub>2</sub> ou CaF<sub>2</sub> est donc faible dans le domaine de température de l'étude (< 1 % mol.) et aucune donnée n'est disponible dans les milieux chloro-fluorés à forte teneur en CaF<sub>2</sub> (> 50 % mol.).

Les données bibliographiques n'étant pas suffisantes pour qualifier le matériau de creuset pour le traitement des résidus, il est donc nécessaire de déterminer la solubilité de MgO à différentes températures (850-1000°C) et compositions envisagées pour le procédé (CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> : 50-50 et 40-60 % mol.).

## II.2. Procédure expérimentale

La solubilité de MgO a été déterminée par ICP-AES par dosage de Mg dans les milieux CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) de 850 à 1000°C et (40-60 % mol.) à 1000°C, ainsi que dans (40-60 % mol.) contenant 8 % mol. CaO à 1000°C.

Les valeurs indiquées dans la bibliographie pour la solubilité de MgO dans les différents milieux étant faibles (< 1 % mol.), un protocole expérimental précis a été établi. Des mélanges de CaCl<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> préalablement traité (environ 6 g) ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon puis placés dans un creuset en carbone vitreux à 250°C sous vide (< 10<sup>-1</sup> mbar) pendant plusieurs jours avant d'être fondus. Des pastilles de MgO (0,7 à 1,5 g), étuvées plusieurs jours à 120°C pour éliminer l'humidité, ont ensuite été ajoutées au milieu fondu et la température de travail a été maintenue constante pendant 48 heures. Enfin, les mélanges ont subi une trempe pour ensuite être analysés par ICP-AES conformément au protocole de dissolution du chapitre II.

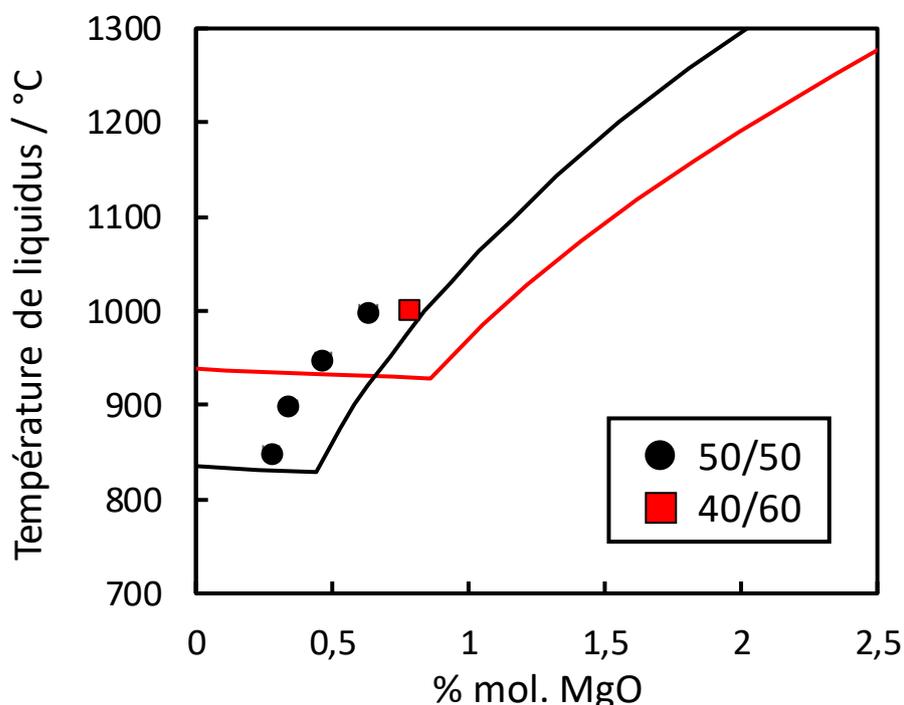
## II.2. Résultats

Les résultats expérimentaux à différentes températures et compositions sont compilés dans le Tableau IV-1.

Température / °C	Composition CaCl <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> / % mol.		
	50/50	40/60	40/60 + CaO
850	0,28 ± 0,03		
900	0,34 ± 0,03		
950	0,46 ± 0,03		
1000	0,63 ± 0,03	0,75 ± 0,03	0,18 ± 0,03

**Tableau IV-1 : Solubilité de MgO (% mol.) dans différents milieux de CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> déterminées par ICP-AES à plusieurs températures**

Les résultats sont également présentés à la Figure IV-1 et superposés aux calculs FactSage® (FTsalt) sous la forme de coupes transversales du système ternaire CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgO, la composition en CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> étant fixée.



**Figure IV-1 : Variation de la température de liquidus déterminée par ICP-AES en fonction de la teneur en MgO dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) (noir) et (40-60 % mol.) (rouge) (les lignes pleines correspondent aux calculs FactSage®)**

L'allure générale des courbes issues des calculs FactSage® présente un plateau jusqu'à une valeur seuil, puis une augmentation rapide de la température de liquidus.

Un écart entre les valeurs expérimentales et les calculs FactSage® est constaté ; à 1000°C, cet écart est de 0,20 % mol. MgO pour le mélange CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) et 0,33 % mol. MgO pour le mélange (40-60 % mol.). Il peut être attribué à des incertitudes sur les données de MgO. Cependant, les calculs et les valeurs de solubilité expérimentales présentent la même allure.

La valeur mesurée à 1000°C dans le mélange CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) est de 0,63 % mol. MgO, plus faible que la solubilité dans le mélange (40-60 % mol.) qui est de 0,75 % mol. MgO. A température constante, la solubilité de MgO augmente donc avec la teneur en CaF<sub>2</sub>, comme observé par Li *et al.* dans les milieux chloro-fluorés [6]. Ces valeurs, du même ordre de grandeur que la bibliographie, sont faibles dans l'intervalle de température 850-1000°C (< 1 % mol.).

Afin de se rapprocher des conditions expérimentales du procédé, la solubilité de MgO a été déterminée dans un mélange  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (40-60 % mol.) contenant 8 % mol. CaO. La valeur mesurée est de 0,18 % mol. MgO, donc plus faible qu'en absence de CaO. La solubilité apparaissant comme négligeable dans le mélange simulant les conditions opératoires (< 0,2 % mol.), MgO peut être envisagé comme creuset pour le traitement des résidus.

### II.3. Conclusion

La solubilité de MgO a été déterminée par ICP-AES dans les milieux  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  à différentes compositions et températures. Les valeurs obtenues, cohérentes avec la bibliographie, indiquent que cette solubilité est faible quel que soit le milieu et augmente lorsque la quantité de  $\text{CaF}_2$  est plus élevée à une température donnée. Elle est aussi plus faible dans un milieu contenant CaO qui se rapproche des conditions expérimentales du procédé. D'après ces résultats, il apparaît que la magnésie est compatible avec le milieu chloro-fluorure fondu et peut être utilisée comme matériau de creuset.

### III. Comportement électrochimique du plutonium

Les milieux chloro-fluorés étant peu connus, la suite de ce chapitre s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique du plutonium dans les milieux simplifiés chlorures puis fluorures fondus. Enfin, la caractérisation du solvant chloro-fluoré est présentée en fin de chapitre avec une évaluation thermodynamique du rendement d'extraction du procédé.

#### III.1. En milieu de chlorures fondus

##### III.1.1. Bibliographie

Plusieurs études électrochimiques ont été menées sur  $\text{PuCl}_4$  et  $\text{PuCl}_3$  en milieu de chlorures fondus. Dans  $\text{LiCl-KCl}$ , les auteurs s'accordent sur le mécanisme de réduction de  $\text{Pu(IV)}$  en deux étapes :  $\text{Pu(IV)}$  en  $\text{Pu(III)}$ , puis  $\text{Pu(III)}$  en  $\text{Pu}$  [7-13]. Shirai *et al.* et Serp *et al.* ont déterminé que la réduction de  $\text{Pu(III)}$  est quasi-réversible et limitée par la diffusion [11-13]. D'après Serp *et al.*, le potentiel standard du couple  $\text{Pu(III)/Pu}$  à  $460^\circ\text{C}$  est de  $-2,796\text{ V}$  vs.  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$  et le coefficient de diffusion de  $\text{Pu(III)}$  est égal à  $1,6 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [13]. Cette valeur est cohérente avec celle de Martinot *et al.* où  $D$  vaut  $4,8 \cdot 10^{-6}$  à  $400^\circ\text{C}$  et  $2,76 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $650^\circ\text{C}$  [9]. Burris *et al.* dans l'intervalle de température  $452\text{-}520^\circ\text{C}$  ont obtenu des valeurs significativement plus faibles ( $2,4$  à  $5,4 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [10].

Le comportement de  $\text{Pu(III)}$  a également été étudié à  $800^\circ\text{C}$  dans l'équimolaire  $\text{NaCl-KCl}$  ainsi que dans  $\text{CaCl}_2$  par Lambertin *et al.* où la réduction s'effectue en une étape via un échange de 3 électrons [14]. Le potentiel standard apparent du couple  $\text{Pu(III)/Pu}$  déterminé à cette température est  $-2,54\text{ V}$  vs.  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$  dans  $\text{NaCl-KCl}$  et  $-2,51\text{ V}$  vs.  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$  dans  $\text{CaCl}_2$ .

Le comportement du plutonium a donc été étudié dans plusieurs solvants chlorés et le mécanisme de réduction en deux étapes est identique quel que soit le milieu :



## III.2. En milieu de fluorures fondus

### III.2.1. Bibliographie

Contrairement aux milieux chlorures, très peu d'études sont disponibles dans les milieux fluorures. Une étude électrochimique sur  $\text{PuF}_3$  dans  $\text{LiF-NaF-BeF}_2$  a été réalisée à  $620^\circ\text{C}$  par Zakirov *et al.* [15]. Un seul système a été détecté à environ  $0,1\text{ V}$  vs.  $\text{Be(II)/Be}$  et attribué à la réduction de  $\text{Pu(III)}$  en  $\text{Pu}$ . Le comportement de  $\text{PuF}_3$  a aussi été étudié par Hamel *et al.* dans  $\text{LiF-CaF}_2$  à  $810^\circ\text{C}$  [16]. Cependant, en raison de la présence d'ions oxyde, les auteurs ont uniquement pu proposer l'existence de plusieurs espèces d'oxyfluorures de plutonium. Le coefficient de diffusion de  $\text{Pu(III)}$  a été calculé par simulation de dynamique moléculaire dans  $\text{LiF-NaF}$  et  $\text{LiF-CaF}_2$  de  $727^\circ\text{C}$  à  $1327^\circ\text{C}$  par Buz'ko *et al.* [17].

Pour compléter ces données, une étude sur le comportement du plutonium dans les milieux fluorures fondus a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

### III.2.2. Discussions préliminaires

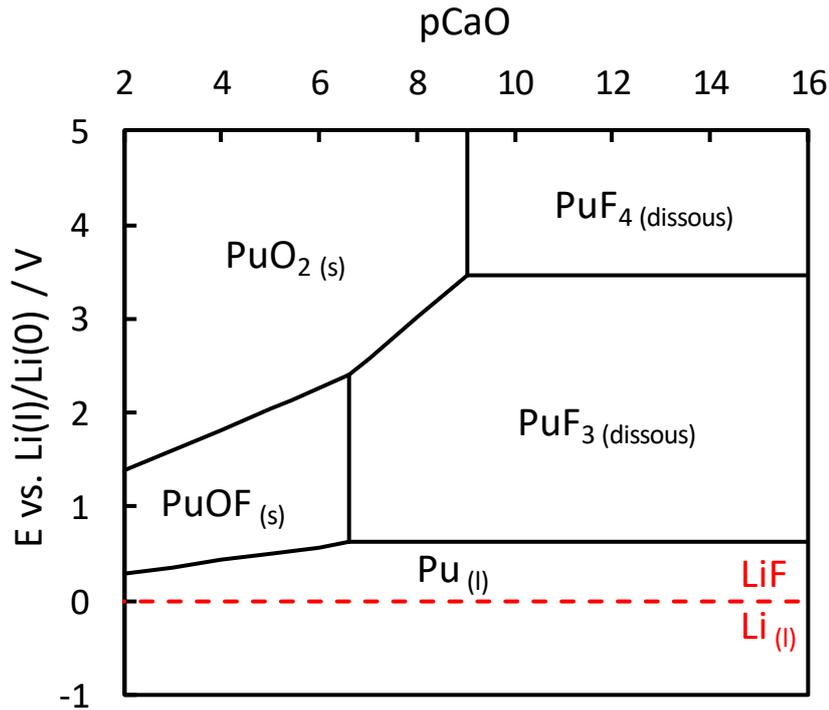
L'étude devrait être menée dans le solvant  $\text{CaF}_2$ , sel constituant la matrice des résidus. Cependant, la très haute température de fusion de ce sel ( $T^\circ_{\text{fusion}} = 1418^\circ\text{C}$  [18]) ne peut être atteinte avec les moyens expérimentaux disponibles. Afin d'abaisser la température de travail ( $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ ), des mélanges binaires à base  $\text{CaF}_2$  peuvent être utilisés. Le mélange sélectionné doit posséder une température de fusion la plus basse possible et le potentiel de réduction du solvant doit être plus faible que celui de  $\text{Pu(III)/Pu}$ . Pour cela, les caractéristiques de plusieurs mélanges ont été répertoriées dans le Tableau IV-2 : la température de fusion des eutectiques été calculée via le logiciel FactSage<sup>®</sup> (FTsalt) et les potentiels de réduction correspondant à la limite cathodique du domaine d'électroinactivité ainsi que celui de  $\text{Pu(III)}$  en utilisant le logiciel HSC<sup>®</sup> 6.1 (les activités de  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$  et  $\text{LiF}$  ont été calculées via FactSage<sup>®</sup> et celle de  $\text{Pu(III)}$  considérée égale à 0,1).

<b>Solvant</b>	<b>Composition eutectique</b> / % mol.	<b>Température de fusion</b> / °C	<b>Système red/ox limitant</b>	<b>Activité</b>	<b>Potentiel du système Pu(III)/Pu</b> / V (réf. solvant)
<b>KF-CaF<sub>2</sub></b>	85,5-14,5	783	KF/K	0,82	0,06
<b>NaF-CaF<sub>2</sub></b>	69,0-31,0	816	NaF/Na	0,62	0,14
<b>LiF-CaF<sub>2</sub></b>	79,2-20,8	767	LiF/Li	0,80	0,62

**Tableau IV-2 : Caractéristiques de différents mélanges de sels fluorés à 840°C**

Les caractéristiques présentées indiquent que la réduction de Pu(III) dans les milieux KF-CaF<sub>2</sub> et NaF-CaF<sub>2</sub> pourrait théoriquement être étudiée, toutefois son potentiel de réduction est très proche de celui des solvants, respectivement 0,06 V et 0,14 V, pouvant perturber les mesures. Le mélange LiF-CaF<sub>2</sub> est celui qui présente la plus grande différence de potentiel entre la réduction du solvant et celle de Pu(III) (0,62 V). C'est également le mélange qui possède la température de fusion la plus basse ( $T^{\circ}_{\text{fusion}} = 767^{\circ}\text{C}$ ). L'eutectique LiF-CaF<sub>2</sub> a donc été sélectionné.

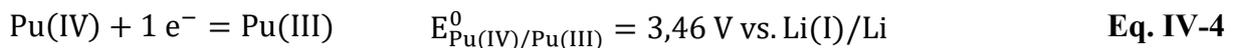
Le diagramme  $E-pCaO$  du plutonium présenté à la Figure IV-2, aussi appelé diagramme potentiel-oxoacidité, a également été construit à partir des données disponibles dans la base de données du logiciel HSC<sup>®</sup> 6.1.



**Figure IV-2 : Diagramme  $E$ - $pCaO$  théorique des différentes espèces du plutonium dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> à 840°C**

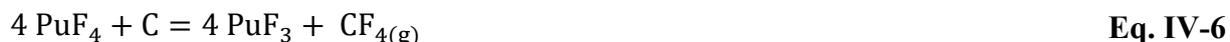
Le diagramme montre les domaines de prédominance théoriques des différentes espèces de plutonium en milieu de fluorures fondus à 840°. Ces domaines sont représentés sur une échelle de potentiels vs. Li(I)/Li, correspondant au potentiel de réduction du solvant, et varient en fonction de la teneur en ions oxyde définie comme  $pCaO = -\log(a_{CaO})$ . Les activités des espèces solubles, PuF<sub>3</sub> et PuF<sub>4</sub>, ont été choisies égales à 0,1.

Le diagramme indique que pour une concentration en oxydes telle que  $pCaO < 9$ , les espèces de plutonium stables sont PuO<sub>2</sub>, PuOF et Pu tandis qu'à une concentration telle que  $pCaO > 9$ , les espèces stables sont PuF<sub>4</sub>, PuF<sub>3</sub> et Pu. La teneur en oxydes dans le bain doit être aussi faible que possible pour pouvoir étudier le comportement des espèces de fluorures de plutonium dans le bain. En accord avec ce diagramme, la réduction de Pu(IV) en Pu s'effectue en deux étapes :



Cependant, la stabilité des espèces peut également dépendre du matériau du creuset contenant le milieu réactionnel, ici le carbone. Comme les ions plutonium sont introduits sous

la forme de PuF<sub>4</sub> dans un creuset en carbone, une réaction de carboréduction pourrait avoir lieu, sous la forme :



A 840°C, l'enthalpie libre et la constante d'équilibre associées à la réaction de l'Eq. IV-6 sont calculées à partir de la base de données disponible dans le logiciel HSC<sup>®</sup> 6.1. Elles sont respectivement de -54,209 kJ et 350, indiquant que la carboréduction de PuF<sub>4</sub> est une réaction spontanée et totale : seul Pu(III) doit être stable dans le milieu. D'après le diagramme *E-pCaO* du plutonium de la Figure IV-2, un seul signal doit être observé correspondant à la réduction de Pu(III) en Pu selon la réaction de l'Eq. IV-5.

### III.2.3. Etude du mécanisme de réduction du fluorure de plutonium

Afin de vérifier ces calculs thermodynamiques et acquérir des données physico-chimiques sur le comportement du plutonium dans les milieux fluorures fondus, une étude a été réalisée par la mise en œuvre de techniques électrochimiques classiques : voltammétrie à vague carrée, chronopotentiométrie et voltammétrie cyclique.

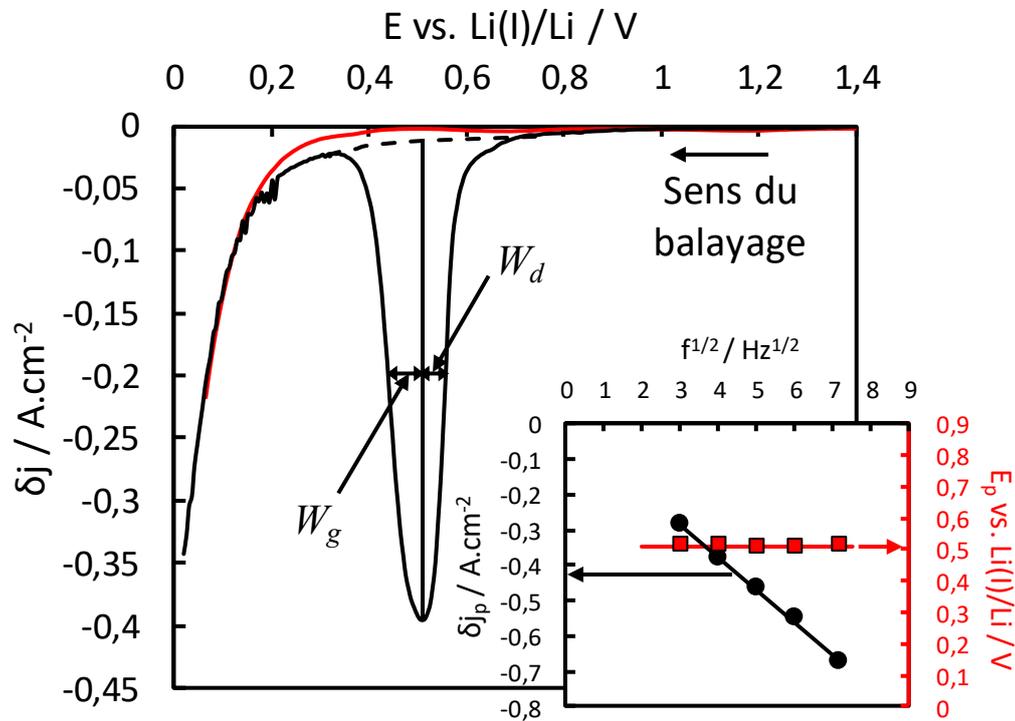
#### III.2.3.1. Procédure expérimentale

L'étude a été réalisée au CEA Valduc avec l'équipement décrit au chapitre II. Le solvant a été préparé en mélangeant les sels LiF et CaF<sub>2</sub> en boîte à gants inertée sous argon puis traité en chauffant à 1°C.min<sup>-1</sup> jusqu'au point de fusion. Les ions plutonium ont été introduits dans le solvant sous la forme de poudre de PuF<sub>4</sub>.

#### III.2.3.2. Vérification des prévisions thermodynamiques

Pour vérifier la réduction spontanée de Pu(IV) en Pu(III) par le carbone du creuset, la voltammétrie à vague carrée a été utilisée dans LiF-CaF<sub>2</sub> sur électrode de tungstène à 16 Hz et

840°C avant et après ajout de PuF<sub>4</sub> (0,086 mol.kg<sup>-1</sup>). Les voltammogrammes correspondants sont représentés à la Figure IV-3.



**Figure IV-3 :** Voltammogrammes à vague carrée réalisés sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> sans soluté (rouge) et après ajout de PuF<sub>4</sub> (0,086 mol.kg<sup>-1</sup>) à 16 Hz et 840°C. El. de travail : W (S = 0,25 cm<sup>2</sup>), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt

**Insert :** Variation de la densité de courant du pic (noir) et du potentiel du pic de réduction (rouge) en fonction de la racine carrée de la fréquence

Comme attendu, après ajout de PuF<sub>4</sub>, un pic unique est observé autour de 0,5 V vs. Li(I)/Li avant la réduction du solvant en accord avec le diagramme de la Figure IV-2. La forme du pic est de type bigaussienne, pouvant être attribuée à une surtension de nucléation lors de la réduction. Elle est caractéristique du dépôt d'une phase insoluble de nature différente de l'électrode de travail supposant la formation de Pu. Le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction peut donc être calculé à partir de la largeur à mi-hauteur  $W_{1/2}$  du pic dont l'équation est la suivante :

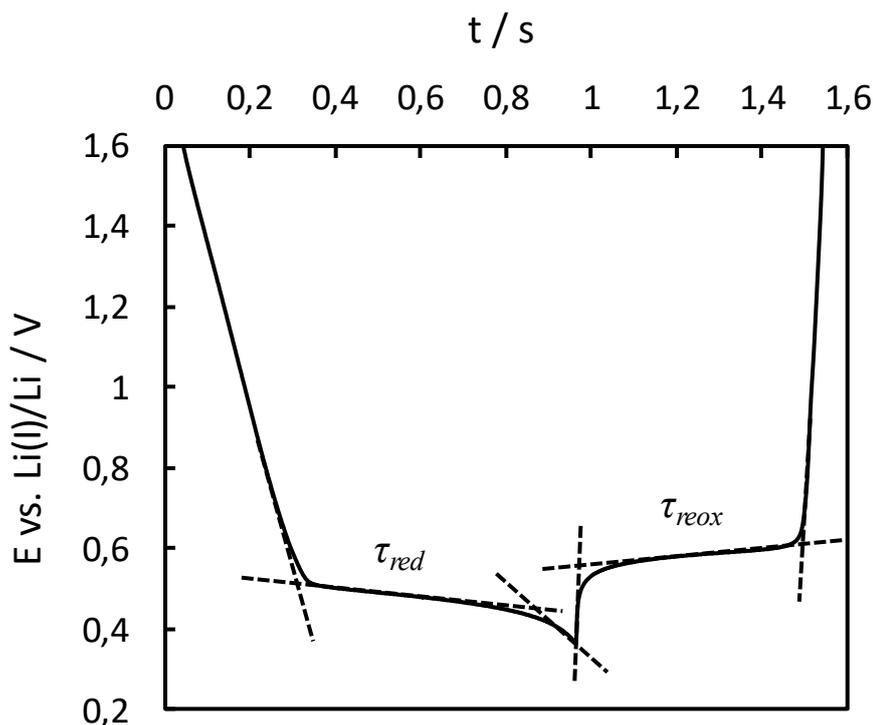
$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad \text{Eq. IV-7}$$

Cette équation n'est applicable que lorsque le système étudié présente un comportement réversible dans les conditions d'étude. Comme le potentiel de réduction du pic ( $E_p$ ) représenté dans l'insert de la Figure IV-3 est indépendant de la fréquence, la réaction est quasi-réversible. La validité de l'Eq. IV-7 est également vérifiée dans l'intervalle de fréquence 9-51 Hz par la relation linéaire entre la densité de courant du pic ( $\delta j_p$ ) et la racine carrée de la fréquence. Dans ce cas, la méthode pour déterminer la largeur à mi-hauteur ( $W_{1/2}$ ) a été décrite par Hamel *et al.* avec  $W_{1/2} = 2 \times W_g$  [19]. Le nombre d'électrons échangés déterminé est  $3,0 \pm 0,1$ . La surtension de nucléation ( $\eta$ ) a également été déterminée selon la relation de l'Eq. IV-8 décrite par Nourry *et al.* [20] :

$$\eta = 2 (W_g - W_a) \quad \text{Eq. IV-8}$$

La valeur ainsi calculée est  $37 \pm 3$  mV et est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Nourry *et al.* pour Gd(III) en milieu de fluorures fondus ( $90 \pm 5$  mV) [20].

Pour confirmer le dépôt de Pu à la surface de l'électrode de travail, un chronopotentiogramme inverse a été réalisé à  $\pm 100$  mA et  $840^\circ\text{C}$  ( $m_{\text{Pu(III)}} = 0,086 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) et le signal obtenu est représenté à la Figure IV-4.



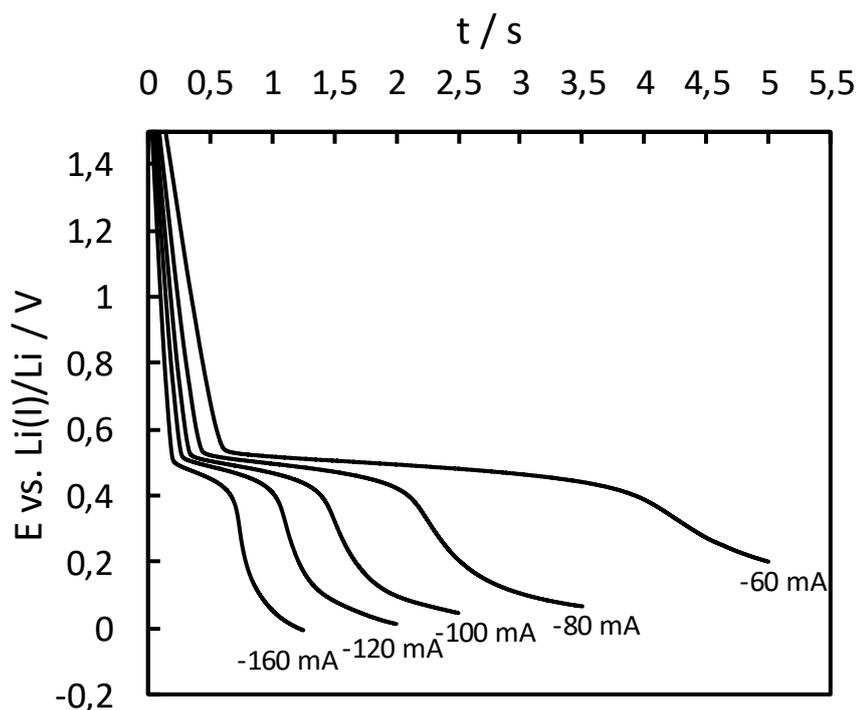
**Figure IV-4 : Chronopotentiogramme inverse réalisé sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> après ajout de PuF<sub>4</sub> (0,086 mol.kg<sup>-1</sup>) à ±100 mA et 840°C. El. de travail : W (S = 0,25 cm<sup>2</sup>), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

Le temps de transition anodique ( $\tau_{reox}$ ) mesuré est égal au temps de transition cathodique ( $\tau_{red}$ ) soit 0,54 s, caractéristique de la formation d'une espèce insoluble à l'électrode de travail [21] : ce résultat confirme le dépôt de Pu à l'électrode.

Pu sous forme métallique est obtenu via un échange de 3 électrons, dont le seul précurseur possible en milieu de fluorures fondus en l'absence d'ions oxyde est Pu(III), en accord avec les calculs thermodynamiques : comme attendu, PuF<sub>4</sub> ajouté est spontanément réduit en PuF<sub>3</sub> par le carbone (creuset). Comme la réaction de l'Eq. IV-6 est stœchiométrique avec les espèces de plutonium, la molalité de PuF<sub>3</sub> est identique à celle de PuF<sub>4</sub>. L'espèce en solution considérée dans la suite de cette étude après ajout de PuF<sub>4</sub> est donc Pu(III). Ces observations montrent également que Pu(III) est réduit en Pu via un processus en une étape, et sont en accord avec les résultats de Zakirov *et al.* dans le milieu LiF-NaF-BeF<sub>2</sub> à 620°C [15].

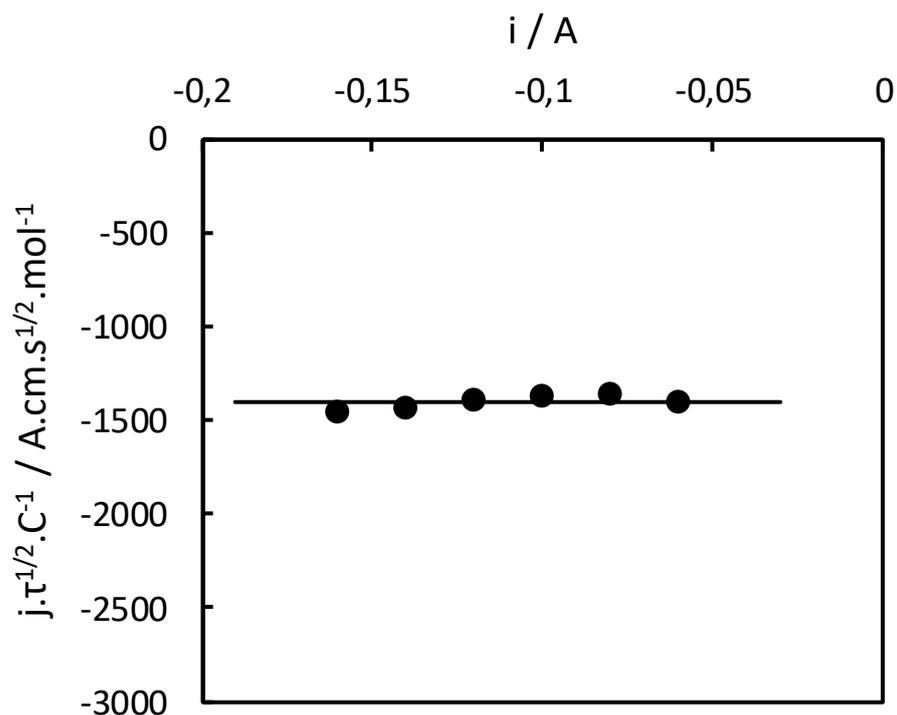
## III.2.3.3. Détermination du processus limitant la réduction de Pu(III)

Pour identifier le processus limitant la réduction électrochimique de Pu(III), une étude par chronopotentiométrie a été réalisée sur W pour des intensités comprises entre -60 à -160 mA à 820°C ( $m_{\text{Pu(III)}} = 0,086 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Les chronopotentiogrammes obtenus sont présentés à la Figure IV-5.



**Figure IV-5 : Chronopotentiogrammes réalisés sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> après ajout de PuF<sub>4</sub> (0,086 mol.kg<sup>-1</sup>) de -60 à -160 mA et 820°C. El. de travail : W (S = 0,44 cm<sup>2</sup>), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

Les chronopotentiogrammes montrent un unique palier à environ 0,5 V vs. Li(I)/Li, correspondant au potentiel de réduction de Pu(III) observé en voltammétrie à vague carrée. Le produit  $j \cdot \tau^{1/2} \cdot C^{-1}$  a ensuite été calculé pour chaque intensité imposée, et les résultats sont présentés à la Figure IV-6 en fonction de l'intensité imposée  $i$ .



**Figure IV-6 : Variation de  $j \cdot \tau^{1/2}$  en fonction de l'intensité imposée à 820°C. El. de travail : W ( $S = 0,44 \text{ cm}^2$ ), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

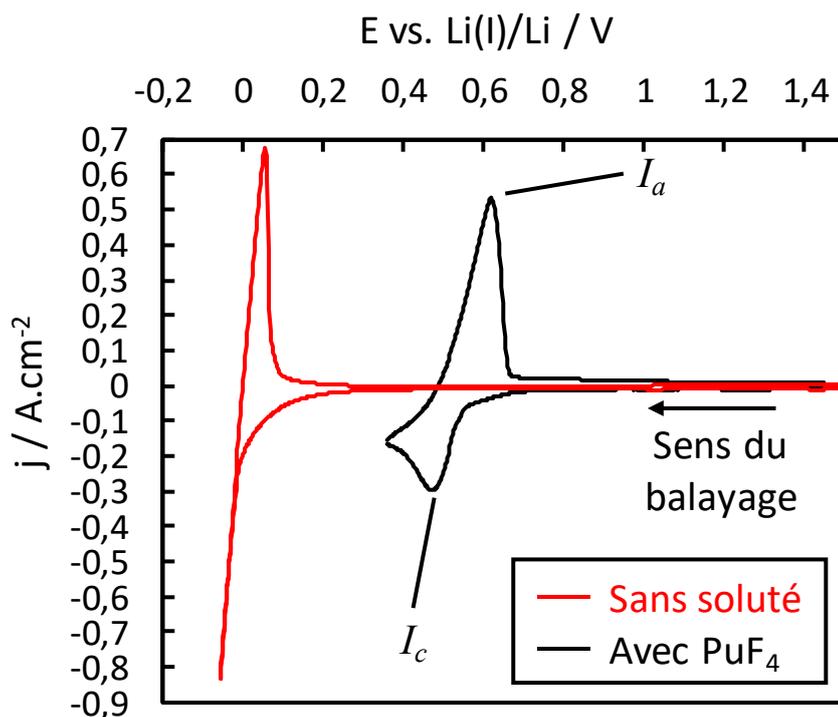
Ce graphe montre que la valeur de  $j \cdot \tau^{1/2} \cdot C^{-1}$  à 820°C est indépendante de l'intensité imposée. Cette observation est en accord avec la loi de Sand [22] :

$$\frac{j \sqrt{\tau}}{C} = 0,5 n F \sqrt{\pi D} = \text{constante} = -1401 \pm 12 \text{ A} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Eq. IV-9}$$

La vérification de la loi de Sand indique que la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion des ions Pu(III) dans le solvant comme en milieu de chlorures fondus [11-13].

#### III.2.3.4. Etude par voltammétrie cyclique

Des voltammogrammes cycliques ont été réalisés sur une électrode inerte en tungstène dans  $\text{LiF-CaF}_2$  à  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et 840°C avec et sans soluté. Ils sont présentés à la Figure IV-7.

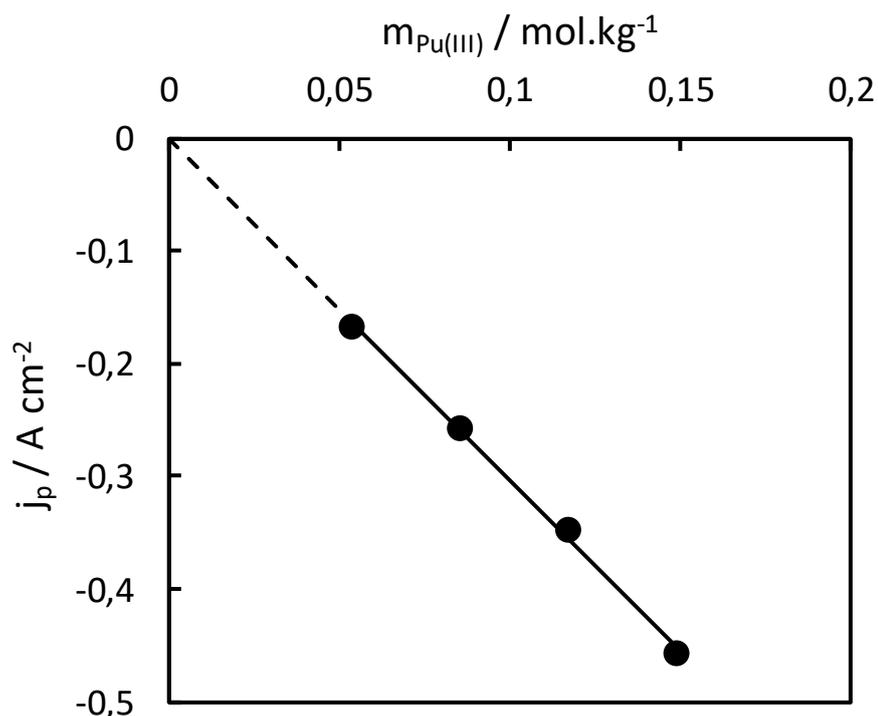


**Figure IV-7 : Voltammogrammes cycliques réalisés sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> sans soluté (rouge) et après ajout de PuF<sub>4</sub> (0,086 mol.kg<sup>-1</sup>) à 100 mV.s<sup>-1</sup> et 840°C. El. de travail : W (S = 0,25 cm<sup>2</sup>), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

La limite cathodique correspond à la réduction du solvant (Li(I)). Après ajout de PuF<sub>4</sub>, un seul système redox est observé confirmant les résultats obtenus par voltammétrie à vague carrée.

Un pic unique ( $I_c$ ) est observé au cours du balayage en potentiel cathodique à environ 0,47 V vs. Li(I)/Li. Il est associé à un pic anodique ( $I_a$ ) lors du balayage en potentiel retour à environ 0,62 V vs. Li(I)/Li. Ce pic anodique présente une diminution rapide de la densité de courant, caractéristique de la réoxydation d'un composé solide et insoluble à l'électrode (pic de stripping), et donc de la formation de Pu comme montré au paragraphe III.2.3.2.

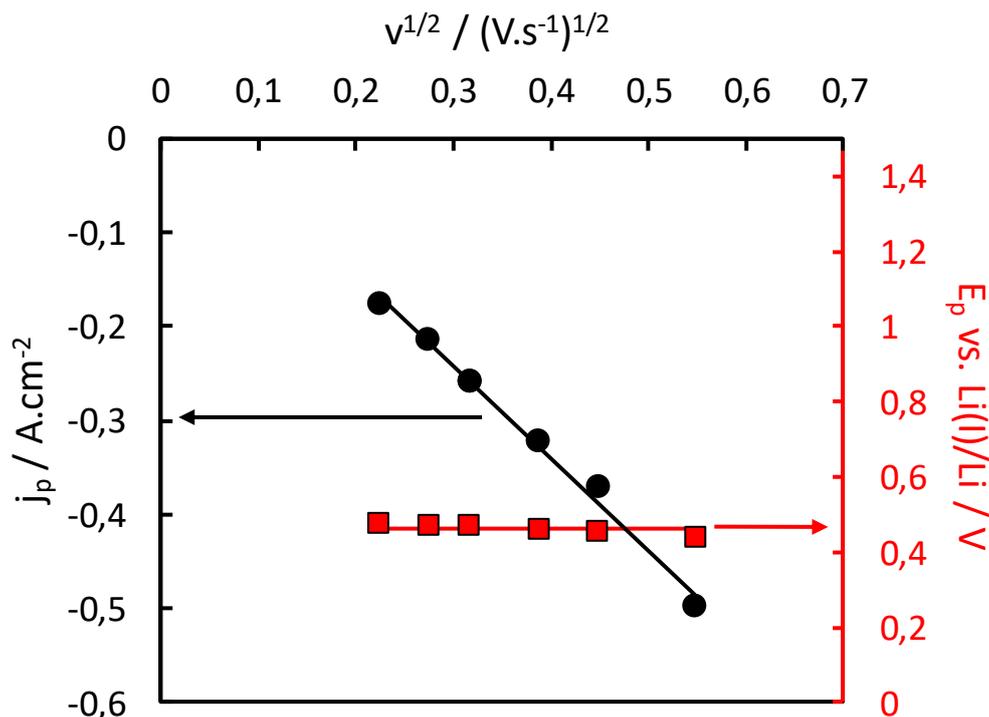
A la Figure IV-8 est présentée la variation de l'intensité du pic ( $I_c$ ) en fonction de la molalité de Pu(III).



**Figure IV-8 : Relation linéaire entre la densité de courant du pic cathodique et la molalité en Pu(III) dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> sur électrode inerte (W) à 100 mV.s<sup>-1</sup> et 840°C. El. de travail : W, auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

Une relation linéaire est obtenue et permet de vérifier que ce pic ( $I_c$ ) est corrélé à la réduction de Pu(III) ajouté en solution. La pente de la droite obtenue peut être utilisée comme étalonnage pour déterminer la molalité de Pu(III) en solution :  $-3,02 \pm 0,07 \text{ A.kg.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  pour les mêmes conditions d'obtention des voltammogrammes cycliques.

Afin de vérifier que la diffusion est le processus limitant et pour déterminer le coefficient de diffusion ( $D$ ) de Pu(III), l'influence de la vitesse de balayage en potentiel sur la densité de courant du pic de réduction de Pu(III) ( $j_p$ ) a été étudiée pour une température de 840°C. La réversibilité de la réaction a également été vérifiée à partir de la variation du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage en potentiel. Ces résultats sont présentés à la Figure IV-9.



**Figure IV-9 : Variation de la densité de courant du pic (noir) et potentiel de réduction du pic (rouge) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur W dans l'eutectique du système LiF-CaF<sub>2</sub> après un ajout de PuF<sub>4</sub> (0,086 mol.kg<sup>-1</sup>) à 840°C. El. de travail : W (S = 0,25 cm<sup>2</sup>), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

La densité de courant du pic ( $j_p$ ) augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui signifie que la réduction électrochimique de Pu(III) est bien contrôlée par la diffusion. De plus, le potentiel de pic ( $E_p$ ) est indépendant de la vitesse de balayage confirmant que le système est quasi-réversible. La relation de Berzins-Delahay, valable pour un système réversible soluble/insoluble, peut être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion de Pu(III) [23] :

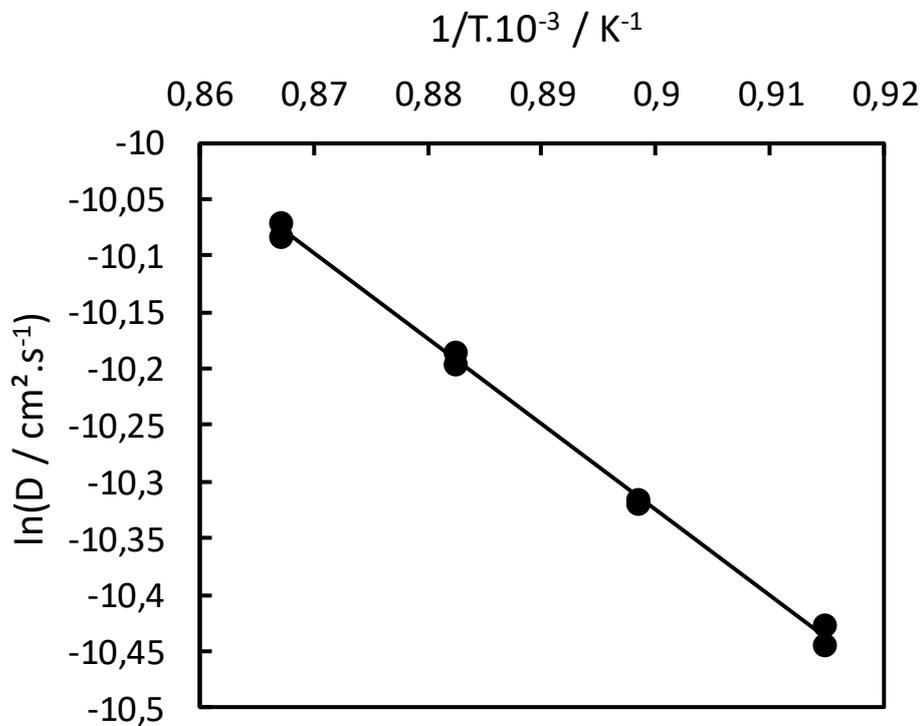
$$J_p = -0,61 n F C \sqrt{\frac{n F}{R T} D v} \quad \text{Eq. IV-10}$$

La valeur obtenue avec les données expérimentales à 840°C pour déterminer le coefficient de diffusion de Pu(III) est :

$$\frac{J_p}{\sqrt{v}} = 0,98 \pm 0,01 A.s^{1/2}.V^{-1/2}.cm^{-2} \quad \text{Eq. IV-11}$$

La valeur du coefficient de diffusion ( $D$ ) de Pu(III) calculée à 840°C ( $m_{\text{Pu(III)}} = 0,086 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) est  $(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Elle est du même ordre de grandeur que celle calculée par Buz'ko *et al.* à 840°C dont la valeur est  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [17]. En comparaison avec le cérium, habituellement utilisé comme simulant du plutonium [24], le coefficient de diffusion de Ce(III) déterminé par Gibilaro *et al.* dans LiF-CaF<sub>2</sub> à 840°C est  $(2,64 \pm 0,43) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [25], soit du même ordre de grandeur également.

Le coefficient de diffusion de Pu(III) a ensuite été déterminé dans l'intervalle de température 820-880°C par voltammétrie cyclique en utilisant l'Eq. IV-10. L'influence de la température sur le coefficient de diffusion est présentée à la Figure IV-10 en représentant  $\ln(D)$  en fonction de l'inverse de la température absolue.



**Figure IV-10 : Variation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue**

Une relation linéaire est obtenue et montre que la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température obéit à une loi de type Arrhenius :

$$\ln(D) = -3,5 (\pm 0,3) - \frac{7600 (\pm 300)}{T} \quad \text{Eq. IV-12}$$

A partir de la relation de l'Eq. IV-12, l'énergie d'activation est calculée. Elle est de  $63 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , valeur du même ordre de grandeur que celle calculée dans la littérature ( $50,7 \pm 0,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [17] et celle obtenue pour le cérium dans des conditions similaires ( $50 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [25].

#### III.2.4. Détermination du potentiel standard apparent du couple Pu(III)/Pu et du coefficient d'activité de Pu(III)

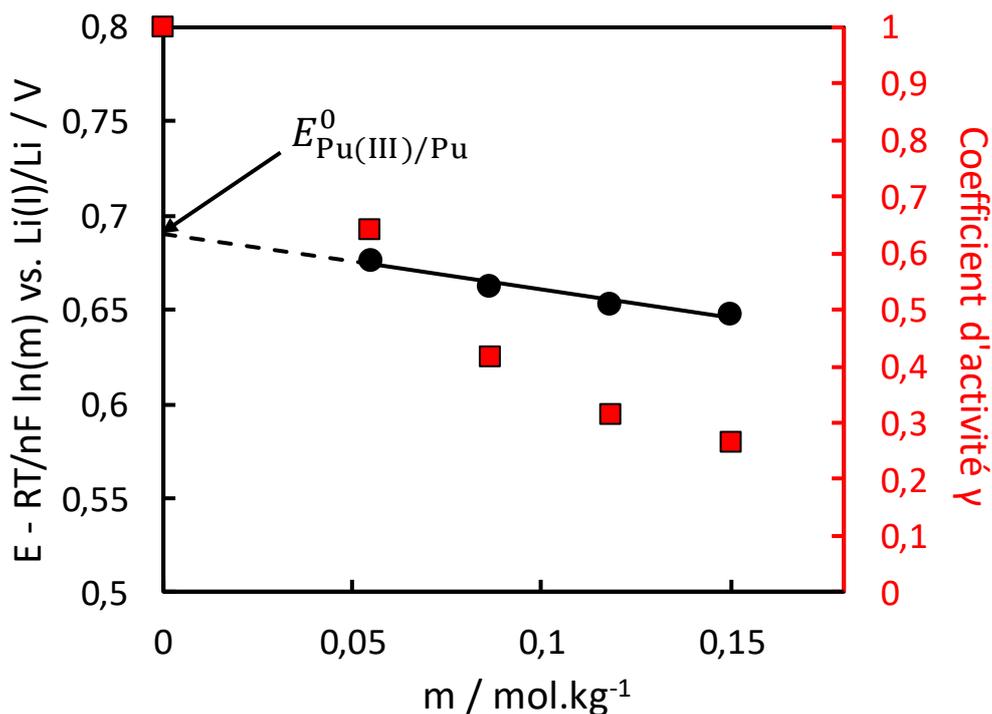
Des données thermodynamiques telles que le potentiel standard apparent du couple Pu(III)/Pu et les coefficients d'activité de Pu(III) ont été calculées à  $840^\circ\text{C}$  selon la méthode décrite par C. Nourry *et al.* [20]. Le potentiel standard  $E_{\text{Pu(III)/Pu}}^0$ , à température donnée est, déterminé à partir de l'exploitation du potentiel expérimental du système Pu(III)/Pu et de l'équation de Nernst :

$$E_{\text{Pu(III)/Pu}} = E_{\text{Pu(III)/Pu}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \gamma_{\text{Pu(III)}} + \frac{RT}{3F} \ln m_{\text{Pu(III)}} \quad \text{Eq. IV-13}$$

avec  $E_{\text{Pu(III)/Pu}}$  le potentiel expérimental du couple Pu(III)/Pu,  $\gamma_{\text{Pu(III)}}$  le coefficient d'activité de Pu(III) et  $m_{\text{Pu(III)}}$  la molalité de Pu(III). L'Eq. IV-13 peut aussi être écrite de la manière suivante :

$$E_{\text{Pu(III)/Pu}} - \frac{RT}{3F} \ln m_{\text{Pu(III)}} = E_{\text{Pu(III)/Pu}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \gamma_{\text{Pu(III)}} \quad \text{Eq. IV-14}$$

Les valeurs expérimentales du terme  $E_{\text{Pu(III)/Pu}} - (RT/3F) \ln m_{\text{Pu(III)}}$ , corrigées de la surtension de nucléation, ont été représentées en fonction de la molalité à la Figure IV-11.



**Figure IV-11 : Relation entre  $E - RT/3F \ln(m)$  (noir) et les coefficients d'activité  $\gamma$  de Pu(III) (rouge) en fonction de la molalité  $m$  à 840°C**

Par extrapolation à dilution infinie ( $\gamma_{Pu(III)} = 1$ ), la valeur de  $E_{Pu(III)/Pu}^0$  obtenue est 0,69 V vs. Li(I)/Li. Cette valeur est identique à celle calculée à l'aide de la base de données du logiciel HSC® 6.1. Le coefficient d'activité a ensuite été calculé jusqu'à  $m_{Pu(III)} = 0,150$  mol.kg<sup>-1</sup> à 840°C selon la relation suivante :

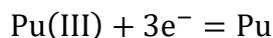
$$\gamma_{Pu(III)} = e^{\frac{3F}{RT}(E_{Pu(III)/Pu} - E_{Pu(III)/Pu}^0 - \frac{RT}{3F} \ln m_{Pu(III)})} \quad \text{Eq. IV-15}$$

Les résultats sont présentés Figure IV-11 et montrent une diminution de  $\gamma_{Pu(III)}$  lorsque la molalité augmente, ce qui est cohérent avec la théorie de la dilution infinie. Le comportement de Pu(III) s'écarte de l'idéalité lorsque sa concentration augmente.

### III.2.5. Conclusion

Le comportement électrochimique du plutonium en milieu de fluorures fondus a été étudié. Dans les conditions expérimentales de l'étude, Pu(IV) est spontanément réduit par le carbone constituant le creuset pour former Pu(III) stable en solution. Il a été montré que la

réduction de Pu(III) est un processus en une étape échangeant trois électrons et contrôlé par la diffusion des ions Pu(III) :



Le coefficient de diffusion de Pu(III) a été calculé dans l'intervalle de température 820-880°C et suit une loi de type Arrhenius :

$$\ln(D) = -3,5 (\pm 0,3) - \frac{7600 (\pm 300)}{T}$$

Le potentiel standard expérimental du couple Pu(III)/Pu a été déterminé à 840°C, et la valeur obtenue est 0,69 V vs. Li(I)/Li. Le coefficient d'activité de Pu(III) a été calculé jusqu'à  $m_{\text{Pu(III)}} = 0,150 \text{ mol.kg}^{-1}$  à la même température et il est observé qu'il diminue lorsque la molalité de Pu(III) augmente.

### III.3. En milieu de chloro-fluorures fondus

Le comportement du plutonium étant désormais connu dans les milieux de chlorures et fluorures fondus, le milieu mixte de chloro-fluorures fondus doit être étudié expérimentalement. A ce jour, l'étude expérimentale du comportement du plutonium dans ce milieu n'a pu être réalisée et aucune donnée n'est disponible dans la bibliographie. Afin de prévoir le comportement de Pu en milieu chloro-fluorure, le solvant  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  a donc été caractérisé, puis une étude préliminaire couplant des calculs thermodynamiques à un système de référence Zr(IV)/Zr a été menée. Ce système présente des caractéristiques adaptées en raison de son mécanisme de réduction en une étape et de son domaine de potentiel de réduction supérieur à celui du solvant. Les résultats obtenus à partir de cette étude ont ensuite été utilisés pour évaluer le domaine de potentiel de réduction de Pu(III) ainsi que le rendement d'extraction.

#### III.3.1. Procédure expérimentale

Les composés purs,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$  préalablement traité, ont été mélangés en boîte à gants sous atmosphère d'argon ( $m_{\text{totale}} = 200 \text{ g}$ ) puis purifiés plusieurs jours dans une cellule à

250°C sous vide ( $< 10^{-1}$  mbar). Le mélange a ensuite été fondu à 900°C sous atmosphère d'argon afin d'être caractérisé à l'aide de techniques électrochimiques, voltammétrie cyclique et voltammétrie à vague carrée, sur électrode de molybdène et de carbone vitreux.

### III.3.2. Caractérisation du solvant

Le domaine d'électroinactivité du solvant a été calculé en utilisant les données thermodynamiques de HSC<sup>®</sup> 6.1 à 900°C. Le solvant étant un mélange CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) plusieurs hypothèses ont été considérées :

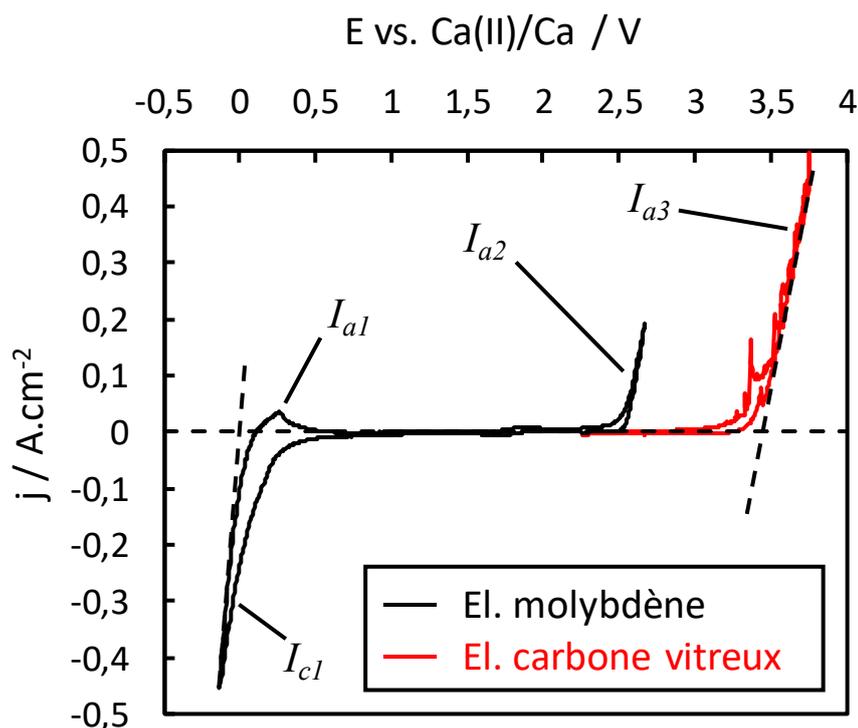
- la limite cathodique correspond à la réduction de l'espèce la moins stable déterminée selon l'équilibre  $\text{CaCl}_{2(l)} + \text{F}_{2(g)} = \text{CaF}_2 + \text{Cl}_{2(g)}$  à 900°C ( $\Delta_r G^\circ = -337,337$  kJ), soit CaCl<sub>2</sub>,
- la limite anodique correspond à l'oxydation des ions chlorure issus du composé le moins stable (CaCl<sub>2</sub>).

La réaction globale permettant de calculer la fenêtre électrochimique est donc la décomposition de CaCl<sub>2</sub> :



L'activité de CaCl<sub>2</sub> a été déterminée via la base de données disponible dans le logiciel FactSage<sup>®</sup> pour le mélange CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) à 900°C ( $a_{\text{CaCl}_2} = 0,23779$ ) et l'activité prise à 1 pour Ca<sub>(l)</sub> et Cl<sub>2(g)</sub> : le domaine d'électroinactivité calculé est de 3,53 V.

Ce solvant a été caractérisé par voltammétrie cyclique sur électrodes de molybdène et de carbone vitreux à 100 mV.s<sup>-1</sup> et 900°C. Les voltammogrammes obtenus sont représentés à la Figure IV-12.



**Figure IV-12 : Voltammogrammes cycliques réalisés sur Mo (noir) et carbone vitreux (rouge) dans le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $900^\circ\text{C}$ . El. de travail : Mo ( $S = 0,35 \text{ cm}^2$ ) et carbone vitreux ( $S = 0,26 \text{ cm}^2$ ), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence : Pt**

Sur électrode de Mo, un système ( $I_{c1}$ ) est observé lors du balayage dans le sens cathodique. Il peut être attribué à la réduction du solvant soit la formation de calcium. Sur le voltammogramme, le pic de ré-oxydation de Ca déposé ( $I_{a1}$ ) est faible et indique que le calcium est partiellement soluble dans le milieu. Ces résultats sont cohérents avec les études qui indiquent que Ca est soluble dans  $\text{CaCl}_2$  (2 à 5 % mol. entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$ ) [26-29]. Une seconde possibilité pour expliquer la faible intensité du pic de ré-oxydation est que Ca n'adhère pas à l'électrode. La limite anodique observée pour ce voltammogramme sur électrode de Mo correspond à sa propre oxydation ( $I_{a2}$ ) à un potentiel d'environ  $2,55 \text{ V vs. Ca(II)/Ca}$ .

L'oxydation sur électrode de carbone vitreux, quant à elle, montre un système différent ( $I_{a3}$ ) à un potentiel beaucoup plus grand,  $3,45 \text{ V vs. Ca(II)/Ca}$ . L'aspect bruité observé sur la variation du courant est caractéristique d'un dégagement gazeux : cette réaction est attribuée à la formation de  $\text{Cl}_{2(g)}$ .

Le domaine d'électroinactivité du solvant  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) déterminé à  $900^\circ\text{C}$  est donc d'environ 3,45 V. Il est proche de la valeur calculée précédemment (3,53 V). Cette différence peut s'expliquer par des incertitudes sur les hypothèses retenues concernant les activités ou sur la mesure expérimentale du domaine d'électroinactivité du solvant.

Pour comparer cette valeur avec celles des solvants purs,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$ , le domaine d'électroinactivité théorique de ces milieux a été calculé sur la base des données disponibles dans le logiciel HSC<sup>®</sup> 6.1. Les valeurs sont présentées dans le Tableau IV-3.

	<b><math>\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2</math></b>	<b><math>\text{CaCl}_2</math></b>	<b><math>\text{CaF}_2</math></b>
	<b>(expérimental)</b>	<b>(théorique)</b>	<b>(théorique)</b>
<b>Domaine d'électroinactivité / V</b>	3,45	3,46	5,21

**Tableau IV-3 : Domaines d'électroinactivité expérimental du milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) et théoriques des solvants purs  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$  à  $900^\circ\text{C}$**

Il apparaît que le domaine d'électroinactivité expérimental de  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) de 3,45 V est très proche de la valeur théorique d'un chlorure pur (3,46 V) et ne correspond pas à celle d'un fluorure pur (5,21 V). Compte tenu de ces résultats, le solvant semble adopter un comportement caractéristique d'un milieu de chlorures fondus avec la décomposition de  $\text{CaCl}_2$ .

### III.3.3. Evaluation thermodynamique du rendement d'extraction du plutonium

Il a été montré précédemment que le précurseur au dépôt de Pu est Pu(III) en milieux de chlorures et fluorures fondus : un système identique est donc attendu en chloro-fluorures fondus. L'évaluation thermodynamique du potentiel de réduction de Pu(III) est impossible théoriquement :

- la spéciation de Pu(III) nécessaire aux calculs thermodynamiques n'est pas connue ( $\text{PuF}_3$ ,  $\text{PuCl}_3$ ,  $\text{PuCl}_x\text{F}_y$ ),
- les échelles de potentiel des chlorures et fluorures ne peuvent être reliées faute d'une référence commune.

L'évaluation du potentiel de Pu(III)/Pu a donc été réalisée par comparaison avec un système connu dans les deux milieux de chlorure et fluorure purs : le système Zr(IV)/Zr.

Une analyse bibliographique sur le comportement de Zr(IV) montre que :

– suivant les milieux chlorures fondus étudiés, la réduction de Zr(IV) s'opère généralement soit en une étape, soit en deux étapes selon les mécanismes suivants [30-32] :



ou

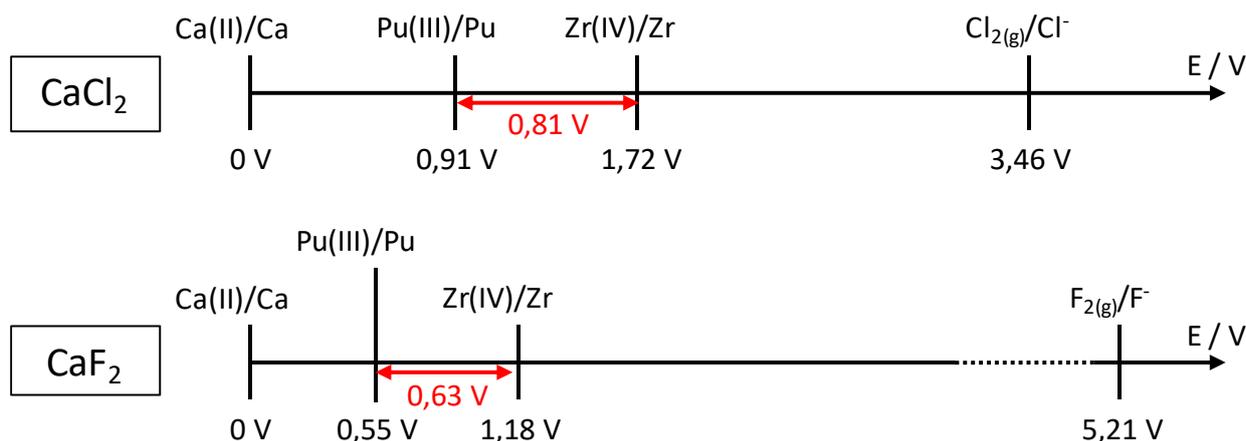


Dans le cas de CaCl<sub>2</sub> pour lequel peu d'études sont présentes dans la bibliographie, la réduction de Zr(IV) s'opère en une seule étape selon l'Eq. IV-17 d'après le diagramme potentiel-oxoacidité calculé par Katasho *et al.* à 850°C [33],

– en fluorures fondus, Zr(IV) est réduit sous forme métallique en une étape [34-35].

L'objectif est donc de calculer la différence de potentiel théorique entre les systèmes Zr(IV)/Zr et Pu(III)/Pu dans les solvants purs CaCl<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> à 900°C, puis de rapporter cette différence par rapport au système Zr(IV)/Zr déterminé expérimentalement à la même température dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> : un domaine de réduction de Pu(III) peut alors être estimé en milieu chloro-fluorures fondus.

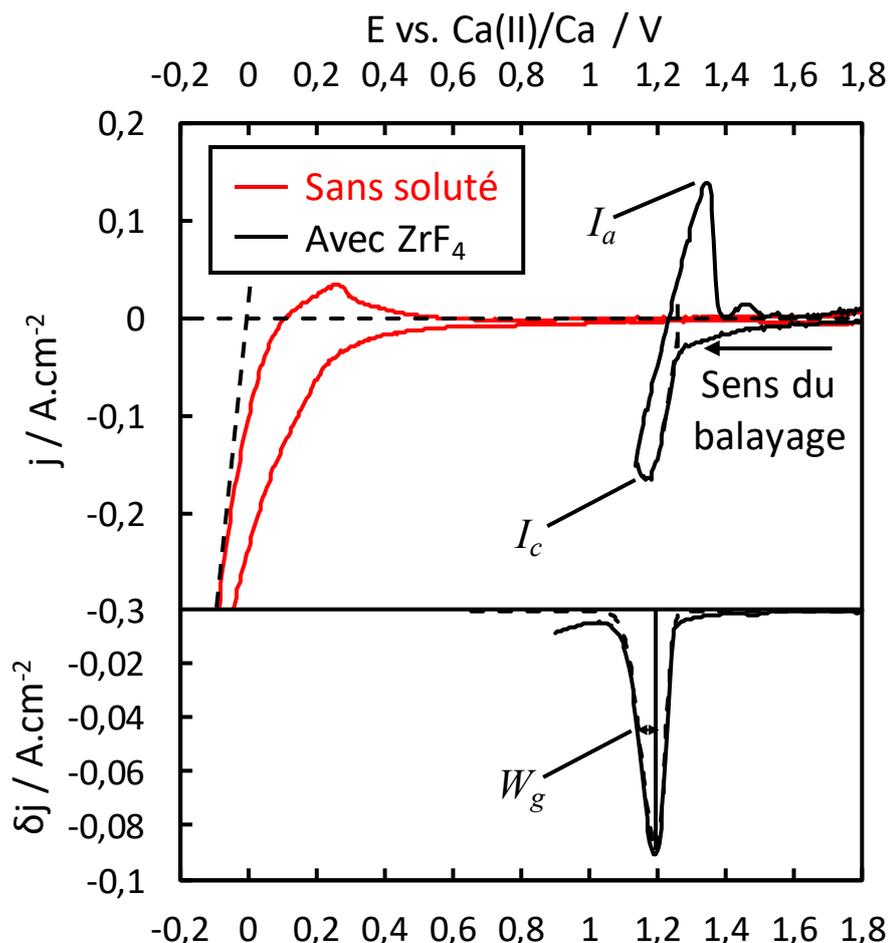
Dans un premier temps, les potentiels des systèmes Pu(III)/Pu et Zr(IV)/Zr ont été calculés par rapport à Ca(II)/Ca en utilisant les données disponibles dans le logiciel HSC<sup>®</sup> 6.1 en considérant les solvants purs avec  $a_{\text{CaCl}_2} = a_{\text{CaF}_2} = 1$  et  $a_{\text{Pu(III)}} = a_{\text{Zr(IV)}} = 0,06$ . Les valeurs sont rapportées sur leur échelle respective à la Figure IV-13.



**Figure IV-13 : Représentation théorique des systèmes Pu(III)/Pu et Zr(IV)/Zr sur les échelles de potentiel dans  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$  à  $900^\circ\text{C}$**

En milieu chlorures, les réductions de Pu(III) et Zr(IV) dans  $\text{CaCl}_2$  ont lieu respectivement à 0,91 et 1,72 V par rapport à Ca(II)/Ca. La différence entre les deux systèmes est donc de 0,81 V. Dans  $\text{CaF}_2$ , les potentiels des couples Pu(III)/Pu et Zr(IV)/Zr sont plus proches de la réduction de Ca(II), respectivement 0,55 et 1,18 V : la différence est alors de 0,63 V.

Les différences de potentiel entre les deux systèmes dans les solvants purs étant connues, le potentiel de réduction expérimental de Zr(IV)/Zr a été déterminé par voltammétrie cyclique et voltammétrie à vague carrée dans  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$  (50-50 % mol.) après ajout de  $\text{ZrF}_4$  dans le milieu ( $m_{\text{Zr(IV)}} = 0,060 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Les voltammogrammes correspondants sont présentés à la Figure IV-14.

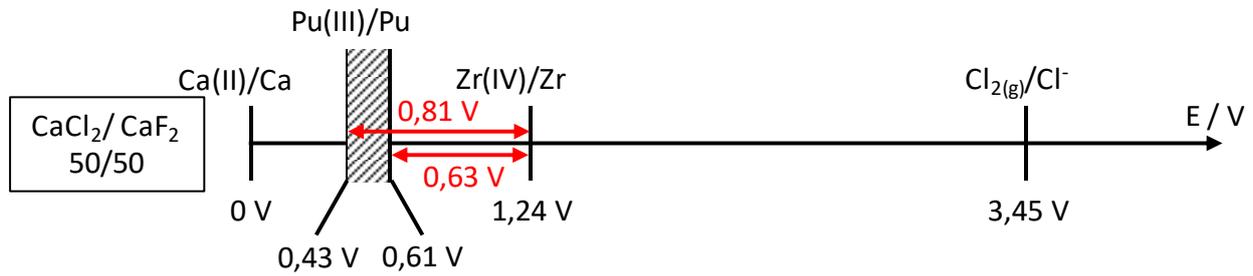


**Figure IV-14 : Voltammogrammes cycliques à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (partie haute) et à vague carrée (partie basse) à  $16 \text{ Hz}$  réalisés sur  $\text{Mo}$  dans le système  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.) sans soluté (rouge) et après ajout de  $\text{ZrF}_4$  (noir) ( $m_{\text{ZrF}_4} = 0,060 \text{ mol. kg}^{-1}$ ) et  $900^\circ\text{C}$ . El. de travail :  $\text{Mo}$  ( $S = 0,35 \text{ cm}^2$ ), auxiliaire : carbone vitreux, quasi-référence :  $\text{Pt}$**

Un seul système est observé sur le voltammogramme cyclique, composé d'un pic de réduction  $I_c$  à  $1,24 \text{ V vs. Ca(II)/Ca}$  associé à un pic anodique  $I_a$  dont l'allure est caractéristique de la réoxydation d'une phase insoluble (stripping) :  $\text{Zr}$  a donc bien été déposé à l'électrode lors du balayage cathodique. Ce résultat est confirmé par l'allure du voltammogramme à vague carrée qui présente une forme bigaussienne (surtension de nucléation liée au dépôt de zirconium métal). Le nombre d'électrons échangés a été déterminé en utilisant la demi-largeur à mi-hauteur  $W_g$  et l'Eq. IV-7 : la valeur obtenue est  $4,0 \pm 0,1$  indiquant que ce système correspond bien au couple  $\text{Zr(IV)/Zr}$ .

L'échelle de potentiel en milieu chloro-fluorure a donc pu être établie à partir des données expérimentales de  $\text{Zr(IV)/Zr}$  et des différences de potentiel calculées entre  $\text{Pu(III)/Pu}$

et Zr(IV)/Zr dans les solvants purs, 0,81 V dans CaCl<sub>2</sub> et 0,63 V dans CaF<sub>2</sub> : elle est représentée à la Figure IV-15.



**Figure IV-15 : Représentation théorique du système Pu(III)/Pu et expérimentale du système Zr(IV)/Zr sur l'échelle de potentiel dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) à 900°C**

D'après cette échelle, Pu(III) est susceptible de se réduire avant le solvant dans un domaine de potentiel compris entre 0,43 et 0,61 V par rapport à Ca(II)/Ca : la réduction de Pu(III) est donc thermodynamiquement favorable. Sur la base de ces données, il est possible d'estimer un rendement d'extraction et le cas le moins avantageux a été considéré avec la réduction de Pu(III) à 0,43 V de Ca(II)/Ca :

- le rendement d'extraction  $X$  est défini selon la relation suivante :

$$X = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Eq. IV-20}$$

avec  $m_i$  : la molalité initiale en Pu(III) (mol.kg<sup>-1</sup>),

$m_f$  : la molalité finale en Pu(III) (mol.kg<sup>-1</sup>),

- soient  $E_{i \text{ Pu(III)/Pu}}$  et  $E_{f \text{ Pu(III)/Pu}}$  les potentiels initial et final du système Pu(III)/Pu définis tels que :

$$E_{i \text{ Pu(III)/Pu}} = E_{\text{Pu(III)/Pu}}^0 + \frac{R T}{n F} \ln(\gamma_i m_i) \quad \text{Eq. IV-21}$$

$$E_{f \text{ Pu(III)/Pu}} = E_{\text{Pu(III)/Pu}}^0 + \frac{R T}{n F} \ln(\gamma_f m_f) \quad \text{Eq. IV-22}$$

En considérant  $\gamma_i \approx \gamma_f$  et en combinant les deux équations précédentes, on obtient :

$$E_{i \text{ Pu(III)/Pu}} - \frac{R T}{n F} \ln(m_i) = E_{f \text{ Pu(III)/Pu}} - \frac{R T}{n F} \ln(m_f) \quad \text{Eq. IV-23}$$

Le potentiel de réduction de Pu(III) varie selon la loi de Nernst en fonction de l'activité de Pu(III) et donc de sa molalité. Comme celle-ci diminue en fonction de l'avancement de la réaction de calciothermie, la réaction se termine lorsque Ca n'est plus en capacité de réduire Pu(III), c'est-à-dire quand  $E_{f \text{ Pu(III)/Pu}} = E_{\text{Ca(II)/Ca}} = 0 \text{ V}$ . L'équation pour déterminer le rendement d'extraction est donc :

$$X = 1 - e^{\left(\frac{-n F E_{i \text{ Pu(III)/Pu}}}{R T}\right)} \quad \text{Eq. IV-24}$$

Le rendement d'extraction calculé à 900°C, avec  $n = 3$ , dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) est supérieur à 99,9997 % : l'extraction du plutonium par calciothermie est donc théoriquement totale.

### III.3.4. Conclusion

Le solvant CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) a d'abord été caractérisé à 900°C par voltammétrie cyclique sur électrodes de molybdène et carbone vitreux. Les résultats indiquent que les limites du domaine d'électroinactivité correspondent au dépôt de Ca (cathodique) et à la formation de Cl<sub>2(g)</sub> (anodique) à l'électrode de travail. L'intervalle de potentiel entre ces deux limites (3,45 V) est similaire à celle calculée avec les données thermodynamiques de HSC<sup>®</sup> 6.1 et FactSage<sup>®</sup> (3,53 V).

Le domaine du potentiel de réduction de Pu(III) ainsi que le rendement d'extraction théorique ont été estimés à 900°C. Pour cela, le potentiel du système Pu(III)/Pu a été calculé en utilisant HSC<sup>®</sup> 6.1 dans CaCl<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> purs, puis comparé à un système de référence : Zr(IV)/Zr. Ce dernier système a été étudié en milieu CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 % mol.) à 900°C sur électrode de Mo permettant d'y reporter les écarts de potentiel théoriques entre Pu(III)/Pu et Zr(IV)/Zr en chlorures et fluorures : un domaine de potentiel de réduction de Pu(III) a été défini et est compris entre 0,43 et 0,61 V par rapport à Ca(II)/Ca. A partir de la valeur du potentiel de réduction de Pu la moins favorable, le rendement d'extraction théorique a été estimé : il est supérieur à 99,9997 % laissant présager une très grande efficacité du procédé de calciothermie en milieu chloro-fluorures fondus.

## Conclusions

Dans une première partie, le matériau de creuset a été qualifié au travers d'une étude de solubilité de MgO dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> par ICP. Les valeurs obtenues sont faibles, en accord avec les données bibliographiques (< 1 % mol.). Il a été montré que dans des conditions isothermes, la solubilité de MgO est plus importante lorsque la teneur en CaF<sub>2</sub> augmente, mais diminue lorsque CaO est présent dans le milieu. La solubilité étant négligeable dans un solvant simulant le milieu réactionnel (< 0,2 % mol.), les creusets pourront donc être utilisés pour la mise en œuvre du procédé.

Dans une deuxième partie, le comportement du plutonium a été étudié pour évaluer la faisabilité du procédé. Toutefois, les milieux chloro-fluorures étant peu connus, il a été nécessaire d'acquérir dans un premier temps les données dans les milieux simplifiés, chlorures et fluorures :

– en milieu de chlorures fondus, les données sont disponibles et les auteurs indiquent une réduction de Pu(IV) en deux étapes : Pu(IV) en Pu(III) suivie de Pu(III) en Pu,

– en milieu de fluorures fondus, les données sont incomplètes et une étude détaillée a donc été réalisée. Elle a permis de montrer que Pu(IV) n'est pas stable en présence de carbone et se réduit en Pu(III). L'étude a aussi permis de montrer que la réduction de Pu(III) en Pu s'effectue en une étape, quasi-réversible et limitée par la diffusion. Le coefficient de diffusion de Pu(III) a été déterminé dans le domaine de température compris entre 820 et 880°C. La relation donnant la valeur du coefficient de diffusion de Pu(III) en fonction de la température est précisée ci-dessous :

$$\ln(D) = -3,5 (\pm 0,3) - \frac{7600 (\pm 300)}{T}$$

Le potentiel standard du système Pu(III)/Pu a été déterminé à 840°C (0,69 V vs. Li(I)/Li) ainsi que le coefficient d'activité de Pu(III) dans l'intervalle de composition compris entre 0 et 0,150 mol.kg<sup>-1</sup> qui diminue lorsque la molalité augmente.

Le comportement de Pu(III) étant connu dans les milieux simplifiés, le solvant CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> a été caractérisé. Il présente un domaine d'électroinactivité de 3,45 V proche d'un milieu de chlorure fondu pur. Une approche thermodynamique a permis d'estimer le potentiel de réduction de Pu(III), dans le cas le moins favorable, de l'ordre de 0,43 V par rapport à la

réduction du solvant. Ce résultat permet d'estimer un rendement d'extraction de Pu supérieur à 99,9997 % ; l'extraction par calciothermie devrait donc être totale.

## Références

- [1] D.J. Fray, *Emerging molten salt technologies for metals production*, JOM, 53 (10) (2001) 27-31.
- [2] K.M. Axler, D.E. Peterson, *The Ca-Pu (Calcium-Plutonium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10 (4) (1989) 472-473.
- [3] R.L. Martin, J.B. West, *Solubility of magnesium oxide in molten salts*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 24 (1) (1962) 105-111.
- [4] W. Fischer, *Aus der Chemie der Metallchloride bei hohen und niedrigen Temperaturen*, Angewandte Chemie, 75 (3) (1963) 173.
- [5] M. Ito, K. Morita, *The Solubility of MgO in Molten MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> Salt*, Materials Transactions, 45 (8) (2004) 2712-2718.
- [6] B. Li, J. Li, J. Chen, J. Yu, *Solubility of MgO in Chloride Melts Containing NdCl<sub>3</sub> or LaCl<sub>3</sub>*, Natural Resources and Environmental Issues, 15 (43) (2009) 209-213.
- [7] L. Martinot, G. Duyckaerts, *Chronopotentiometric study of the reaction Pu(IV) + e → Pu(III) in molten LiCl-KCl eutectic*, Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 6 (6) (1970) 587-593.
- [8] D.A. Nissen, *Electrochemistry of plutonium (III) in molten alkali chlorides*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28 (8) (1966) 1740-1743.
- [9] L. Martinot, G. Duyckaerts, *Electrochemistry of Pu(III) in Molten LiCl-KCl Eutectic*, Analytical Letters, 4 (1) (1971) 1-11.
- [10] L. Burris, R.K. Steunenberg, W.E. Miller, *The application of electrorefining for recovery and purification of fuel discharged from the Integral Fast Reactor*, Rapport du Laboratoire National d'Argonne, CONF-861146-14 (1986).
- [11] O. Shirai, T. Iwai, Y. Suzuki, Y. Sakamura, H. Tanaka, *Electrochemical behavior of actinide ions in LiCl-KCl eutectic melts*, Journal of Alloys and Compounds, 271-273 (1998) 685-688.
- [12] O. Shirai, M. Iizuka, T. Iwai, Y. Arai, *Electrode Reaction of Pu<sup>3+</sup>/Pu Couple in LiCl-KCl Eutectic Melts: Comparison of the Electrode Reaction at the Surface of Liquid Bi with That at a Solid Mo Electrode*, Analytical Sciences, 17 (1) (2001) 51-57.
- [13] J. Serp, R.J.M. Konings, R. Malmbeck, J. Rebizant, C. Scheppler, J.-P. Glatz, *Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 561 (2004) 143-148.

- [14] D. Lambertin, S. Ched'homme, G. Bourgès, S. Sanchez, G. Picard, *Plutonium chemical properties in NaCl-KCl and CaCl<sub>2</sub> at 1073K*, Journal of Nuclear Materials, 341 (2) (2005) 124-130.
- [15] R. Zakirov, V. Ignatiev, V. Subbotin, A. Toropov, *Electrochemical Properties of Zirconium, Plutonium and Lanthanides in Fluoride Melts*, Conférence Atalante 2004, Nîmes, France (2004).
- [16] C. Hamel, *Séparation actinides-lanthanides (néodyme) par extraction électrolytique en milieux fluorures fondus*, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2005).
- [17] V.Y. Buz'ko, G.Y. Chuiko, A.A. Polushin, K.B. Kushkhov, *Diffusion characteristics of U(IV) and Pu(III) ions in eutectic melts LiF-NaF and LiF-CaF<sub>2</sub> according to molecular dynamics calculations*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 59 (10) (2014) 1149-1151.
- [18] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 529, New York : McGraw-Hill (2003).
- [19] C. Hamel, P. Chamelot, P. Taxil, *Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides*, Electrochimica Acta, 49 (25) (2004) 4467-4476.
- [20] C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, *Data acquisition in thermodynamic and electrochemical reduction in a Gd(III)/Gd system in LiF-CaF<sub>2</sub> media*, Electrochimica Acta, 53 (5) (2008) 2650-2655.
- [21] H.B. Herman, A.J. Bard, *Cyclic Chronopotentiometry - Diffusion Controlled Electrode Reaction of a Single Component System*, Analytical Chemistry, 35 (9) (1963) 1121-1125.
- [22] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: principles and applications*, New York : John Wiley & Sons (2001).
- [23] T. Berzins, P. Delahay, *Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes*, Journal of the American Chemical Society, 75 (3) (1953) 555-559.
- [24] B. Claux, *Etude de la réduction électrochimique d'oxydes d'actinides en milieu de sels fondus*, Université de Grenoble, Grenoble, France (2011).
- [25] M. Gibilaro, *Co-réduction électrochimique de l'aluminium et des lanthanides en milieu fluorures fondus*, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (2008).
- [26] W.Z. Wade, T. Wolf, *The production of plutonium metal by direct reduction of the oxide*, Rapport de l'Université de Californie, UCRL-50403 (1968).
- [27] K.M. Axler, G.L. DePoorter, *Solubility Studies of the Ca-CaO-CaCl<sub>2</sub> System*, Materials Science Forum, 73-75 (1991) 19-24.

- [28] J.M. Matta Machado Paixão, R. Combes, *Calcium Solubility in Molten Calcium Chloride*, ECS Proceedings Volumes, 1994 (1994) 156-163.
- [29] S. Shaw, R. Watson, *Solubility of Calcium in  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$* , ECS Transactions, 16 (49) (2009) 301-308.
- [30] F. Basile, E. Chassaing, G. Lorthioir, *Electrochemical reduction of  $\text{ZrCl}_4$  in molten  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$  and  $\text{KCl-LiCl}$  and chemical reactions coupled to the electrodeposition of zirconium*, Journal of Applied Electrochemistry, 11 (5) (1981) 645-651.
- [31] L.P. Polyakova, P.T. Stangrit, *Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium*, Electrochimica Acta, 27 (11) (1982) 1641-1645.
- [32] C. Guang-Sen, M. Okido, T. Oki, *Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts*, Journal of Applied Electrochemistry, 20 (1) (1990) 77-84.
- [33] Y. Katasho, K. Yasuda, T. Nohira, *Electrochemical reduction behavior of simplified simulants of vitrified radioactive waste in molten  $\text{CaCl}_2$* , Journal of Nuclear Materials, 503 (2018) 290-303.
- [34] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil, *Investigation of  $\text{Zr(IV)}$  in  $\text{LiF-CaF}_2$ : Stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes*, Electrochimica Acta, 95 (2013) 185-191.
- [35] D. Quaranta, L. Massot, M. Gibilaro, E. Mendes, J. Serp, P. Chamelot, *Zirconium(IV) electrochemical behavior in molten  $\text{LiF-NaF}$* , Electrochimica Acta, 265 (2018) 586-593.



# Conclusion générale et perspectives



## **Conclusion générale et perspectives**

### **I. Conclusion générale**

Cette thèse s'est intéressée au développement d'un procédé de traitement par voie pyrochimique de résidus contaminés, constitués d'une matrice  $\text{CaF}_2$ , d'une quantité significative de  $\text{CaO}$  et de plutonium présent sous différentes formes (métal, oxydes, fluorures, oxyfluorures). Ces résidus nécessitent une décontamination qui doit conduire à une diminution de leur activité résiduelle afin d'être évacuables vers les exutoires dédiés aux déchets nucléaires de l'ANDRA. Le choix s'est porté sur un procédé pyrochimique qui doit répondre aux critères suivants :

- permettre une décontamination élevée de la matrice,
- récupérer le plutonium sous une forme métallique, facilement séparable de la phase saline,
- être opéré à une température compatible avec une mise en œuvre en enceinte de confinement ( $< 1000^\circ\text{C}$ ),
- limiter le volume de déchets en sortie de procédé,
- minimiser le nombre d'étapes et l'inventaire en éléments chimiques,
- utiliser des creusets en matériaux compatibles avec les milieux rencontrés et disponibles commercialement ( $\text{MgO}$ ).

Le procédé consiste à fondre dans un creuset en  $\text{MgO}$  les résidus à matrice  $\text{CaF}_2$  ( $T > 1400^\circ\text{C}$ ) mélangés à  $\text{CaCl}_2$  pour en abaisser la température de fusion en-dessous de  $1000^\circ\text{C}$ . Une fois le milieu réactionnel fondu (majoritairement constitué de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$ ), du calcium est ajouté pour réduire toutes les espèces de plutonium sous forme de métal qui décante et coalesce au fond du creuset. La phase métallique peut alors être dissociée de la phase saline après refroidissement et solidification, permettant d'évacuer le sel.

Deux principaux axes d'études ont été définis afin de comprendre les interactions physico-chimiques mises en jeu pour optimiser le procédé. Le premier axe a concerné la diminution de la température de fusion de la matrice et l'optimisation de la quantité de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter au mélange en fonction de la composition de chaque résidu, le but étant de limiter le

volume de déchets après traitement : ces données sont disponibles dans un diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  représentant la température de fusion en fonction de la composition. Le deuxième axe s'est intéressé à l'acquisition de données sur la compatibilité du matériau de creuset envisagé,  $\text{MgO}$ , avec le milieu fondu, la stabilité du solvant et les propriétés physico-chimiques des espèces fluorées du plutonium.

Une première partie a donc été consacrée à l'influence de la composition du mélange sur le point de fusion dans la région inférieure à 40 % mol.  $\text{CaO}$  du diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ . Pour cela, les systèmes binaires  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  et  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  ont été étudiés par DSC pour déterminer les températures caractéristiques des systèmes (solidus, liquidus, transformations allotropiques, ...) et par DRX pour l'identification des composés définis. La méthode de Tamman a également été employée pour une détermination précise des compositions eutectiques. Il a été montré que :

- le diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  présente un eutectique de composition 20 % mol.  $\text{CaF}_2$  à  $647^\circ\text{C}$ , un péritectique à environ 41 % mol.  $\text{CaF}_2$  et  $735^\circ\text{C}$  ainsi que le composé défini  $\text{CaFCl}$ ,
- le diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$  montre un eutectique à 6,3 % mol.  $\text{CaO}$  et  $750^\circ\text{C}$ , un second point invariant dans l'intervalle de composition 20-22 % mol.  $\text{CaO}$  dont la nature n'a pas pu être déterminée et la présence du composé défini  $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$ .

Toutes ces données ont ensuite été confrontées à celles disponibles dans la base de données FTsalt du logiciel FactSage<sup>®</sup> et ont montré une très bonne cohérence. Comme les températures de transformation de phase du dernier système binaire  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  ne sont pas accessibles avec le matériel disponible au laboratoire, sa construction a été réalisée à partir de la base de données FTsalt combinée à FToxid. Le diagramme de phase  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  calculé montre un eutectique à la composition 19,8 % mol.  $\text{CaO}$  et  $1305^\circ\text{C}$  ainsi qu'un domaine de solubilité de  $\text{CaO}$  dans  $\text{CaF}_2$  solide dont la valeur maximale est 4,9 % mol.  $\text{CaO}$  à la même température.

Le diagramme de phase du système ternaire  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  a ensuite été calculé à partir du logiciel FactSage<sup>®</sup> (FTsalt/FToxid). Des mesures expérimentales par DSC et AOS ont été réalisées pour trois coupes transversales, en incrémentant la teneur en  $\text{CaO}$  dans trois mélanges de composition initiale en  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50, 40-60 et 30-70 % mol.) jusqu'à 18 % mol.  $\text{CaO}$ , ce qui correspond au domaine de composition du procédé. Un faible écart entre le modèle et les mesures a été mis en évidence, mais qui devient significatif lorsque la composition

du mélange se rapproche du système  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ . Ce dernier résultat suggère que les données du diagramme de phase  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  dans le logiciel FactSage<sup>®</sup> nécessitent d'être optimisées. Toutefois, les résultats obtenus ont permis de montrer que :

- les coupes transversales montrent une température de liquidus constante jusqu'à une valeur seuil en CaO (environ 11 % mol.) suivie d'une augmentation rapide,
- à température constante, la solubilité de CaO augmente lorsque la teneur en  $\text{CaCl}_2$  est plus importante.

Ces résultats indiquent que pour une teneur représentative en CaO fixée à 10 % mas. dans la matrice  $\text{CaF}_2$ , la quantité minimale de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter pour réaliser la fusion dans les conditions du procédé ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) est de 50 % massique ( $T = 950^\circ\text{C}$ ). Tout excès significatif de CaO dans la matrice peut être solubilisé avec un ajout supplémentaire de  $\text{CaCl}_2$ .

La deuxième partie s'est intéressée dans un premier temps à la compatibilité entre le milieu réactionnel et la magnésie envisagée comme matériau de creuset. Pour cela, une étude de solubilité de MgO dans le milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  a été menée par une double approche expérimentale et théorique. Elle a consisté à suivre par mesure ICP-AES la concentration en Mg dans le sel provenant de la dissolution de MgO immergé dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  puis dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ . Les résultats obtenus présentent un faible écart avec l'approche thermodynamique, attribué à des incertitudes sur les données de MgO dans la base FTsalt du logiciel FactSage<sup>®</sup>. De plus, les mesures à  $1000^\circ\text{C}$  indiquent que la solubilité dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  est plus importante lorsque la teneur en  $\text{CaF}_2$  augmente. Toutefois, les valeurs sont très faibles ( $< 1\%$  mol. MgO) et diminuent significativement après ajout de CaO ( $< 0,2\%$  mol. MgO). Ces résultats montrent que les interactions chimiques solvant/magnésie sont négligeables et confirment donc la compatibilité du creuset en MgO avec le milieu réactionnel pour le traitement des résidus.

Dans un second temps, le comportement électrochimique du plutonium a été étudié pour évaluer le rendement du procédé d'extraction par calciothermie. La première étape a consisté à l'étudier dans les milieux simplifiés, chlorures et fluorures. Les données étant disponibles en chlorures purs, seule l'étude en milieu fluorures dans  $\text{LiF-CaF}_2$  en l'absence d'oxydes a été réalisée. Ces résultats ont montré que, dans les conditions expérimentales, Pu(IV) initialement ajouté est réduit par le carbone du creuset en Pu(III), en accord avec les données thermodynamiques de HSC<sup>®</sup> 6.1. Celui-ci est réduit en Pu en une étape limitée par la diffusion et présentant un comportement quasi-réversible. Plusieurs données physico-chimiques ont ensuite été obtenues telles que le potentiel standard apparent du couple Pu(III)/Pu (0,69 V vs.

Li(I)/Li), le coefficient d'activité de Pu(III) à 840°C ainsi que le coefficient de diffusion de Pu(III) dans l'intervalle de température compris entre 820 et 880°C.

Le solvant chloro-fluoré  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ , dans lequel la récupération du plutonium est opérée, a également été caractérisé par des techniques électrochimiques. Il a été montré à 900°C que ce milieu présente un comportement proche d'un solvant de  $\text{CaCl}_2$  pur en raison de son domaine d'électroinactivité de 3,45 V (3,46 V pour  $\text{CaCl}_2$  pur et 5,21 V pour  $\text{CaF}_2$  pur d'après HSC<sup>®</sup> 6.1). Les limites de ce domaine correspondent donc à la réduction de Ca(II) en Ca et à l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  en  $\text{Cl}_2$ .

Pour évaluer le rendement d'extraction dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ , l'étape suivante consiste à déterminer le comportement électrochimique du plutonium dans ce milieu chloro-fluoré. Toutefois, l'étude expérimentale n'a pas pu être réalisée. Le domaine de potentiel de réduction de Pu(III) en Pu a donc été estimé en couplant les résultats précédents à des calculs thermodynamiques (HSC<sup>®</sup> 6.1). Comme il n'existe aucune référence commune entre les milieux chlorures, fluorures et chloro-fluorures, le potentiel théorique du couple Pu(III)/Pu a d'abord été calculé dans  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$  purs par rapport à un système de comparaison : le couple Zr(IV)/Zr. Le potentiel de réduction de Zr(IV) a ensuite été déterminé expérimentalement dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  (50-50 % mol.), puis, à partir de ces données et des différences de potentiel calculées entre Pu(III)/Pu et Zr(IV)/Zr dans les solvants purs, le domaine de potentiel de réduction de Pu(III) dans  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  a pu être estimé : il est compris entre 0,43 et 0,61 V par rapport au couple Ca(II)/Ca à 900°C. Dans le cas le plus défavorable, le rendement d'extraction théorique du plutonium calculé est alors de 99,9997%, indiquant une extraction totale du fluorure de plutonium par calciothermie.

## II. Perspectives

Les perspectives envisagées à ces travaux de thèse portent sur plusieurs points permettant d'acquérir une connaissance approfondie du milieu réactionnel mais également sur la conduite du procédé de calciothermie dans les conditions d'exploitation.

Concernant la connaissance du milieu réactionnel, l'étude réalisée sur le diagramme ternaire  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  a montré que les mesures réalisées par DSC présentent un écart significatif par rapport au modèle FactSage<sup>®</sup> lorsque la composition du mélange se rapproche du système  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ . Afin d'optimiser le modèle du diagramme ternaire, il serait judicieux de réaliser l'étude expérimentale du système  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  avec un équipement ATD/DSC adapté, jusqu'à 1600°C. Les valeurs acquises, couplées à la méthode de Tamman, permettront de compléter la base de données FTsalt du logiciel FactSage<sup>®</sup> afin de recalculer le diagramme de phase  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  et ainsi obtenir une meilleure correspondance entre le modèle ternaire et les données expérimentales.

Dans cette thèse, le milieu réactionnel a été simplifié en ne considérant que les trois composés majoritaires  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaO}$ . Il est nécessaire d'intégrer le calcium ajouté pour la réduction des différentes espèces de plutonium afin de se rapprocher du procédé.

L'influence de la composition du milieu  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  sur la solubilité du calcium devra d'abord être étudiée. La méthodologie pourrait consister à ajouter Ca en excès dans un solvant  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  de composition définie à une température donnée, puis de réaliser un prélèvement du sel. Dans cet échantillon, le calcium solubilisé pourra, par exemple, être dosé par la méthode de Bund, qui consiste à dissoudre le sel dans un milieu aqueux acide et à doser l'hydrogène issu de la réaction d'oxydation du métal ( $\text{Ca} + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$ ). Pour vérifier une éventuelle influence du calcium sur la solubilité de  $\text{CaO}$ , la teneur en oxydes de ce même échantillon pourra être analysée par AOS. Il conviendra ensuite de s'assurer de la compatibilité du creuset en magnésie avec  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO-Ca}$  en observant, par exemple, la pénétration du calcium sur une coupe du creuset au microscope optique ou au Microscope Electronique à Balayage (MEB) à différents temps d'exposition.

Pour évaluer l'extraction du plutonium de ce milieu par calciothermie, il est nécessaire de connaître son comportement électrochimique dans le milieu chloro-fluoruré, dans un premier temps en l'absence d'oxydes. Pour cela, des techniques électrochimiques telles que la

voltammétrie cyclique, la voltammétrie à vague carrée ou encore la chronopotentiométrie seront utilisées pour déterminer le mécanisme de réduction de Pu(IV) dans le milieu ainsi que les données physico-chimiques correspondantes. Dans un second temps, des ajouts dosés de CaO seront réalisés afin d'étudier l'influence des ions oxyde sur le comportement des espèces de plutonium (oxydes, fluorures, chlorures, oxyfluorures, oxychlorures, oxychlorofluorures, ...). Selon les résultats, il pourrait être nécessaire de répéter cette étude dans les milieux simplifiés ou de déterminer la spéciation des espèces stables du plutonium dans les solvants par spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS, par exemple sur la ligne Mars du Synchrotron SOLEIL) pour arriver à l'interprétation des observations.

Afin de vérifier la conduite du procédé (fusion, réduction et séparation des phases), des essais dans des creusets en MgO effectués sur des simulants non radiotoxiques devraient être réalisés dans CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO. Ceux-ci doivent contenir une espèce qui peut être réduite par du calcium en un métal plus dense que le sel dans les conditions opératoires (Zr, Ce, ...). Ces essais permettraient d'étudier la mise en place d'un système d'agitation par convection forcée ainsi que les différents paramètres associés (forme, vitesse, ...) afin :

- d'assurer la mise en contact du calcium avec la totalité des espèces à réduire, solubles et insolubles, dans le milieu réactionnel,
- de favoriser la coalescence des billes de métal liquide sous la forme d'une phase unique où la viscosité du solvant pourrait être un facteur limitant.

Ils permettraient également de vérifier si, en fin de procédé, les phases métallique et saline obtenues sont distinctes et peuvent être séparées mécaniquement.

Enfin, l'objectif du procédé étant avant tout la diminution de l'activité résiduelle de la matrice CaF<sub>2</sub>, la réalisation d'un inventaire des simulants dans la phase saline permettrait de conclure sur la performance de décontamination du procédé.

# Actinides behavior in CaF<sub>2</sub>-based molten salts: application to waste treatment

## Abstract:

---

This thesis aims to develop a pyrochemical process to treat contaminated by-products composed of a CaF<sub>2</sub> matrix with a significant CaO amount and Pu inclusions (oxides, fluorides, oxi-fluorides, ...). The process feature consists in extracting Pu by metallothermic reduction with Ca addition in a molten medium made from the by-product. Plutonium, reduced in a metallic liquid form, settles and coalesces before being separated from the matrix after cooling and solidification. As a result, the clean salt, meeting the radiological requirements of the France's National Radioactive Waste Management Agency (ANDRA), could be discarded to the dedicated way.

As the melting point of the matrix is higher than 1400°C, the selected approach is to lower the temperature at around 1000°C by CaCl<sub>2</sub> addition. To minimize CaCl<sub>2</sub> amount, melting point of the mixture has to be investigated as a function of its composition. In order to build CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO ternary phase diagram, preliminary binary diagrams are required (CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>-CaO, and CaF<sub>2</sub>-CaO). The two first were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD), and results are in agreement with the calculated models from FactSage<sup>®</sup> databases. CaF<sub>2</sub>-CaO diagram was calculated using available databases as melting temperatures are very high. CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO phase diagram was then calculated and compared to experimental values: a low discrepancy was observed, suggesting that data from CaF<sub>2</sub>-CaO phase diagram can be optimized. From these results, it was showed that addition of 50 wt. % CaCl<sub>2</sub> leads to the matrix fusion at T < 1000°C.

After CaCl<sub>2</sub> addition, the by-product can be melted in a magnesia crucible, commonly used in pyrochemical processes. The container was qualified through MgO solubility, investigated in CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO by inductively coupled plasma spectroscopy (ICP); values measured at 1000°C are negligible (< 0,1 wt. %) and do not show any crucible/molten medium chemical interaction.

After melting, Pu extraction has to be performed in a chloro-fluoride medium, but only few investigations are available in the literature. Since the only published data concern chloride solvents, a detailed electrochemical study was performed in molten fluorides. The main results are:

- Pu(III) is reduced into Pu in one step,
- Pu(III)/Pu standard potential (0.69 V vs. solvent) and Pu(III) activity coefficient were determined at 840°C, as well as diffusion coefficient between 820 and 880°C.

Pure CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> (50-50 mol. %) solvent was characterized and presents an electroinactivity domain around 3,45 V corresponding to the CaCl<sub>2</sub> decomposition into Ca and Cl<sub>2(g)</sub>. Unfortunately, Pu behavior could not be experimentally investigated in this medium but a thermodynamic approach, using a comparison system Zr(IV)/Zr, was used to assess the Pu(III) reduction potential. The expected Pu(III) reduction potential is in between 0.43 and 0.61 V vs. solvent, meaning that the extraction efficiency is higher than 99.9997 %. The proposed process fulfills then all the requirements: a melting temperature lower than 1000°C and a complete Pu recovery. These results have to be experimentally verified as a prospect of this work.

## Key-words:

---

Process, plutonium, molten salts, thermodynamics, electrochemistry

# Propriétés des actinides en sels fondus à base $\text{CaF}_2$ : application au traitement de résidus

Julien CLAQUESIN

Directeur de thèse : Pierre CHAMELOT

Thèse soutenue le 12 juin 2020

Co-directeur de thèse : Mathieu GIBILARO

## Résumé :

---

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de l'étude d'un procédé pyrochimique visant à décontaminer des résidus constitués d'une matrice de sels  $\text{CaF}_2$  contenant  $\text{CaO}$  en quantité significative et Pu sous diverses formes physico-chimiques (oxydes, fluorures, oxy-fluorures, ...). Ce procédé consiste à réaliser une extraction de Pu par réduction métallothermique en ajoutant Ca dans un milieu fondu élaboré à partir des résidus. Le plutonium réduit à l'état métallique peut alors décanter et coalescer avant d'être séparé de la matrice après refroidissement et solidification. L'activité résiduelle du sel traité doit répondre aux exigences radiologiques de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA) afin de pouvoir envisager son évacuation vers les exutoires.

La température de fusion de la matrice étant supérieure à  $1400^\circ\text{C}$ , la voie envisagée consiste à ajouter  $\text{CaCl}_2$  pour abaisser cette température autour de  $1000^\circ\text{C}$ . Afin de minimiser le volume de sel traité, la quantité de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter doit être optimisée. Le point de fusion de ce mélange doit être étudié en fonction de sa composition, qui est représentée dans un diagramme de phase ternaire  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ . La construction de ce diagramme nécessite l'étude préalable des binaires  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$  et  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ . Seuls les deux premiers ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et diffraction des rayons X (DRX), permettant de valider les modèles des bases de données disponibles dans le logiciel FactSage<sup>®</sup>. Le dernier diagramme  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ , non vérifié expérimentalement, a été calculé à partir des bases de données existantes. Le diagramme de phase du système  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  a alors été calculé. Les mesures expérimentales ont révélé un faible écart avec le modèle thermodynamique, suggérant que les données du binaire  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  peuvent être optimisées. Néanmoins, ces résultats ont permis d'estimer que la quantité minimale de  $\text{CaCl}_2$  à ajouter est de 50 % massique pour réaliser la fusion de la matrice.

Après addition de  $\text{CaCl}_2$ , le résidu peut être fondu dans un creuset en magnésie, usuellement employé pour les procédés pyrochimiques. Ce contenant a été qualifié au travers d'une étude de solubilité de  $\text{MgO}$  en milieu  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  par des mesures de spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) ; les valeurs obtenues à  $1000^\circ\text{C}$  sont négligeables ( $< 0,1$  % mas.) et ne montrent aucune interaction chimique entre le creuset et le mélange fondu.

Après fusion, l'extraction de Pu doit donc être réalisée dans un milieu de chloro-fluorures fondus, très peu étudié dans la bibliographie. Les seules données disponibles ne concernant que les solvants chlorés, une étude électrochimique complète a été réalisée en milieu de fluorures fondus et a permis de :

- montrer que Pu(III) se réduit en Pu en une étape,
- déterminer le coefficient de diffusion de Pu(III) entre  $820$  et  $880^\circ\text{C}$ , le coefficient d'activité ainsi que le potentiel standard apparent du couple Pu(III)/Pu à  $840^\circ\text{C}$  ( $0,69$  V vs. solvant).

La caractérisation du solvant  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$  a montré que le domaine d'électroinactivité correspond à la décomposition de  $\text{CaCl}_2$ , réduction en Ca et oxydation en  $\text{Cl}_{2(g)}$ , soit  $3,45$  V. Le comportement de Pu n'a pu être étudié expérimentalement dans ce milieu. Une approche thermodynamique dans les milieux simplifiés  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaF}_2$  purs a toutefois permis d'évaluer le potentiel de réduction de Pu(III) par comparaison avec le potentiel du système Zr(IV)/Zr, déterminé expérimentalement. Le potentiel de réduction attendu de Pu(III) dans  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$  est alors compris entre  $0,43$  et  $0,61$  V par rapport à la réduction du solvant permettant d'envisager un rendement d'extraction supérieur à  $99,9997$  % : l'extraction de Pu par ce procédé est théoriquement totale. Ces résultats devront être vérifiés expérimentalement, dans la continuité de ces travaux.

## Mots clés :

---

Procédé, plutonium, sels fondus, thermodynamique, électrochimie

## Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

---

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503  
Université Toulouse III - Paul Sabatier  
118 route de Narbonne  
31062 TOULOUSE Cedex 9