

### Les réacteurs nucléaires à sels fondus

par Pierre Faugeras

(Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses\*)



Les réacteurs nucléaires à sels fondus présentent de sérieux avantages dans le domaine économique : sécurité, utilisation des ressources naturelles, par rapport aux réacteurs nucléaires classiques à combustible solide. Ces avantages sont dus principalement à la nature liquide et à la température élevée du combustible.

En particulier, le combustible se prête à un traitement chimique continu, éliminant les éléments absorbants et conduisant à des performances neutroniques exceptionnelles.

Dans ce réacteur de technologie simplifiée, les problèmes tournent autour

de la chimie des sels fondus, aussi bien dans le domaine des matériaux (corrosion) que dans la purification continue du sel.

Les sels combustibles utilisés sont des fluorures d'uranium, plutonium, thorium en mélange avec d'autres fluorures, abaissant le point de fusion (par exemple : fluorure de lithium, fluorure de béryllium) dans le cas des réacteurs « thermalisés », des mélanges de chlorures d'uranium-plutonium avec d'autres chlorures pour abaisser le point de fusion (par exemple : chlorure de potassium, de sodium, de magnésium) dans le cas des réacteurs rapides.

Des procédés de traitement continu de ces sels, pour éliminer les produits de fission absorbants, sont proposés. Il s'agit essentiellement de systèmes utilisant la volatilisation de l'uranium et du plutonium sous forme d'hexafluorures et les échanges entre une phase saline et une phase métallique en contre-courant.

L'adoption de ces réacteurs entraînerait forcément un développement considérable de la chimie des sels fondus.

#### I. Généralités sur les réacteurs

Un réacteur nucléaire est un système qui entretient des réactions nucléaires, assure la production, le transfert et l'utilisation de l'énergie calorifique des réactions.

Les réactions nucléaires entretenues sont de deux sortes :

a. Les réactions de fissions qui s'effectuent à partir d'éléments lourds appelés *fissiles* comme  $^{235}\text{U}$  qui se trouve dans la nature Pu et  $^{239}\text{U}$  synthétiques, obtenus respectivement à partir de  $^{238}\text{U}$  et Th tous les deux naturels, par exemple :

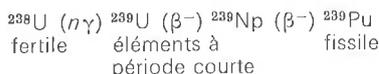


Ces réactions entretiennent un flux de neutrons dans le système.

\* Division de chimie, Département de génie radioactif.

De ces 2,5  $n$ , au moins 1 neutron sert à maintenir les réactions de fission.

b. Les réactions d'absorption qui s'effectuent à partir d'éléments qui se trouvent dans le réacteur et qui ne conduisent pas à la fission. Une partie des 2,5  $n$  sont absorbés en pure perte par les éléments de structure du réacteur, inévitablement. Les neutrons disponibles peuvent alors être utilisés pour la fabrication d'autres fissiles à partir d'éléments lourds appelés « fertiles » comme  $^{238}\text{U}$   $^{232}\text{Th}$  que l'on mélange aux fissiles, par exemple :



Les réacteurs qui fonctionnent avec ces mélanges fertile-fissile sont appelés *convertisseurs* dans le cas où la production de fissile est inférieure à la consommation, et *surgénérateurs* quand la production est plus grande que la consommation.

Les réacteurs qui utilisent les neutrons à leur énergie d'origine (2 Mev de moyenne) sont dits « rapides ». Si le réacteur grâce à la présence d'éléments modérateurs (faible masse atomique, faible absorption neutronique) fonctionne avec des neutrons d'énergie voisine de l'énergie d'agitation thermique des molécules (0,02 ev moyenné) il est appelé « thermique ».

On caractérise les réactions nucléaires par la *section efficace*, dans le cas d'absorption simple  $\sigma$  et dans le cas d'absorptions suivies de fission ( $\sigma f$ ), elle a les dimensions d'une surface.

On caractérise les performances neutroniques d'un réacteur par la valeur de son *investissement spécifique en fissile* exprimé en kg de fissile immobilisé dans tout le cycle pour produire 1 MW électrique (ls) de son facteur de conversion ( $< 1$ ) ou *surgénération* ( $> 1$ ) qui est le rapport du nombre d'atomes de fissiles formés par atome de fissile détruit ( $fc$  ou  $fs$ ).

En milieu thermique, les  $\sigma f$  sont grandes ce qui revient à diminuer les ls, mais les  $\sigma$  sont aussi importantes, ce qui revient à diminuer les  $fc$  ou  $fs$ . En milieu rapide, au contraire, les  $\sigma f$  sont petites mais les  $\sigma$  diminuent beaucoup plus que les  $\sigma f$  d'où un  $fc$  ou  $fs$  important.

Les éléments fertiles et fissiles appelés *combustibles* sont utilisés dans les réacteurs sous forme solide (métal, alliage, oxyde, carbure...) ou liquide (solutions aqueuses, suspensions, métaux fondus, sels fondus).

Les réacteurs qui utilisent les combustibles solides sont développés à l'échelle industrielle et certains assurent des productions d'énergie de près de 1 000 MW électrique par unité. Dans ces réacteurs, les combustibles solides sont gainés d'acier inoxydable ou d'alliage au zirconium afin de les isoler chimiquement du fluide caloporteur. Ces éléments combustibles se présentent sous la forme de réseaux de cylindres, anneaux, faisceaux de plaques ou d'aiguilles entre lesquels circule à grande vitesse le fluide caloporteur qui peut être du gaz ( $\text{CO}_2$ , He) ou du liquide (Na,  $\text{H}_2\text{O}$ ...).

Au cours de la marche du réacteur, le combustible évolue du fait de l'apparition des produits de fission dans le réseau. Un traitement chimique périodique du combustible est nécessaire : pour éliminer les produits de fission qui diminuent la réactivité du réacteur par absorption parasite de neutrons et qui déforment les éléments combustibles solides jusqu'à la rupture de la gaine ; pour recycler les fertiles et fissiles restant dans le réacteur.

L'ensemble : manutention du combustible, stockage, transport, traitement chimique, refabrication des éléments combustibles solides est appelé « cycle du combustible ». Cet ensemble est très lourd et très complexe du fait de la nature radioactive et toxique du combustible (protection contre les rayons  $\gamma$  et  $\alpha$ ), il intervient de façon sensible sur le coût du kWh non seulement par les frais d'investissement et fonctionnement qu'il entraîne mais aussi par la quantité de fissile qu'il immobilise hors du réacteur.

Les réacteurs à combustibles liquides ont été envisagés à peu près en même temps que les réacteurs à combustibles solides mais n'ont pas été aussi heureux dans leur développement, aucun n'a dépassé le stade du réacteur expérimental à faible puissance, la plupart ont été abandonnés pour des raisons très diverses, un seul est resté du fait de ses qualités intrinsèques exceptionnelles : les réacteurs à sels fondus qui devraient s'affirmer dans un proche avenir. Ses avantages sont dus principalement à la nature liquide du combustible, à sa température d'utilisation (600 à  $> 1\ 000$  °C) et à son inertie chimique.

En effet, sa nature liquide permet :

a. Un ajustage continu de fissile dans le sel (pas de réserve de réactivité), une élimination continue des produits de fission les plus absorbants, la possibilité d'utiliser le combustible comme fluide caloporteur (absence de structures internes absorbantes). Ces possibilités conduisent à des performances neutroniques maximum.

b. Un système de réacteur simple, pas de déchargement de combustible, pas de composant sous pression, cycle du combustible réduit (pas de transport, de traitement chimique de haute performance, pas de refabrication de combustibles...).

La possibilité d'atteindre de hautes températures donne accès à de bons rendements de transformation en énergie électrique, à l'utilisation pour la chimie des hautes températures, à la fabrication d'hydrogène à partir de l'eau.

Du point de vue de la sécurité les réacteurs à sels fondus sont aussi avantageés : pas de pression, pas d'éléments susceptibles de réagir violemment dans l'eau ou avec l'air. Le fort coefficient de dilatation des sels en font un système autostable et les possibilités d'interventions en cas d'incident sont multiples et efficaces (vidange, empoisonnement homogène...).

## II. Description des réacteurs à sels fondus ayant fonctionné et en projet

Les réacteurs à sels fondus ayant fonctionné sont au nombre de deux et tous les deux sont américains.

L'histoire commence en 1947 au centre d'Oak Ridge aux U.S.A., où l'on envisage de tels réacteurs pour la confection de moteurs d'avion.

Ainsi naît l'A.R.E. (Air Craft Reactor Experiment), prototype de 2,5 MW thermiques qui démarre en 1952.

Le sel combustible est constitué par un mélange de fluorures :  $\text{FNaF}_4\text{Zr}$ ,  $\text{UF}_4$  qui circule dans des tubes d'inconel eux-mêmes situés dans un bloc de béryllium qui joue le rôle de modérateur.

Ce réacteur fonctionne sans ennui à 860 °C à pleine puissance avec une remarquable stabilité. Il s'arrête et le projet est abandonné en 1957, le « moteur nucléaire » n'étant plus envisagé pour des raisons de sécurité.

Avant l'abandon de l'A.R.E. en 1957 on songe déjà à l'application du système pour la production d'électricité ainsi, il est décidé en 1960 la construction d'un réacteur expérimental le M.S.R.E. (Molten Salt Reactor Experiment) de 8 MW thermique.

Ce réacteur thermique et convertisseur, utilise un mélange de sels : 66 % mol  $^7\text{LiF}$ , 29 %  $\text{BeF}_2$ , 5 %  $\text{ZrF}_4$ , 0,2 %  $\text{UF}_4$ . Li étant à 99,99 %,  $^7\text{Li}$  et U à 30 %  $^{235}\text{U}$ . Un graphite de haute densité et faible porosité est utilisé comme modérateur. Le sel combustible joue le rôle de caloporteur, il sort de la cuve à 665 °C, et cède ses calories à un autre caloporteur intermédiaire de composition 66 %  $^7\text{LiF}$ , 34 %  $\text{BeF}_2$  par l'intermédiaire d'un échangeur. Le sel combustible entre dans la cuve à 625 °C. Tous les appareils sont en hastelloy N (alliage à base FeNiMoCr) accessibles et démontables par télémanipulation.

Le schéma de la figure 1 montre les principaux appareillages du M.S.R.E.

Le circuit primaire qui comprend la cuve ( $\varnothing 1,5$  m, hauteur 2,4 m), la pompe de transfert ( $300\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$ ) et l'échangeur primaire (25  $\text{m}^2$  de surface d'échange). La cuve est remplie d'un assemblage de 500 barres de graphite. Le sel circule dans un trou central, dans chaque barre et dans des canaux périphériques ménagés entre les barres. Le sel combustible est couvert d'un volume d'hélium maintenu à 1,3 atmosphère).

Le circuit secondaire qui passe par l'échangeur primaire comprend une pompe, un radiateur qui permet l'élimination des calories à la cheminée grâce à des ventilateurs qui assurent un débit de  $12\ 000\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$  d'air.

Le circuit de stockage : composé de 3 cuves de 2  $\text{m}^3$  et d'un circuit de vidange du circuit primaire. Il y a aussi une cuve et un circuit de vidange pour le circuit secondaire.

Le système de contrôle : l'ajustage grossier de la réactivité est assuré par addition périodique de tétrafluorure d'uranium au sel combustible alors que l'ajustage fin est assuré par des barres absorbantes de contrôle.

L'installation de traitement du sel irradié : est composé d'une cuve où l'on peut faire buller du fluor, d'une série de tours d'absorption à fluorure de sodium solide pour la purification de l'hexafluorure d'uranium et d'un système d'absorption des effluents gazeux.

A partir de la date de divergence du réacteur en juin 1965 jusqu'à l'arrêt en décembre 1969, on peut distinguer dans l'exploitation trois périodes :

a. de 1965 à 1967 le réacteur fonctionne 15 mois avec de l'uranium enrichi en  $^{235}\text{U}$ . A la fin de cette période le sel est vidangé et l'uranium récupéré sous forme d'hexafluorure. Le sel est recyclé avec les produits de fission et le plutonium produit à partir de l'uranium, et l'on recharge avec  $^{233}\text{U}$ ;

b. de 1967 à 1969 le réacteur fonctionne 15 mois avec  $^{233}\text{U}$ ;

c. quelques mois avant l'arrêt définitif : on arrête l'alimentation en  $^{233}\text{U}$  que l'on remplace par du plutonium.

Le réacteur a ainsi marché à 80 % de son temps, avec trois combustibles différents ce qui en fait, constitue une performance exceptionnelle.

Les réacteurs en projet peuvent être classés en deux catégories : Les réacteurs « Thermiques » développés principalement aux U.S.A., dans le style du M.S.R.E.

Les réacteurs épithermiques et rapides développés principalement en Europe.

A partir des résultats encourageants du M.S.R.E., le laboratoire d'Oak Ridge envisage un réacteur de puissance de 1 000 MWth : le M.S.B.R. (Molten Salt Breeder Reactor).

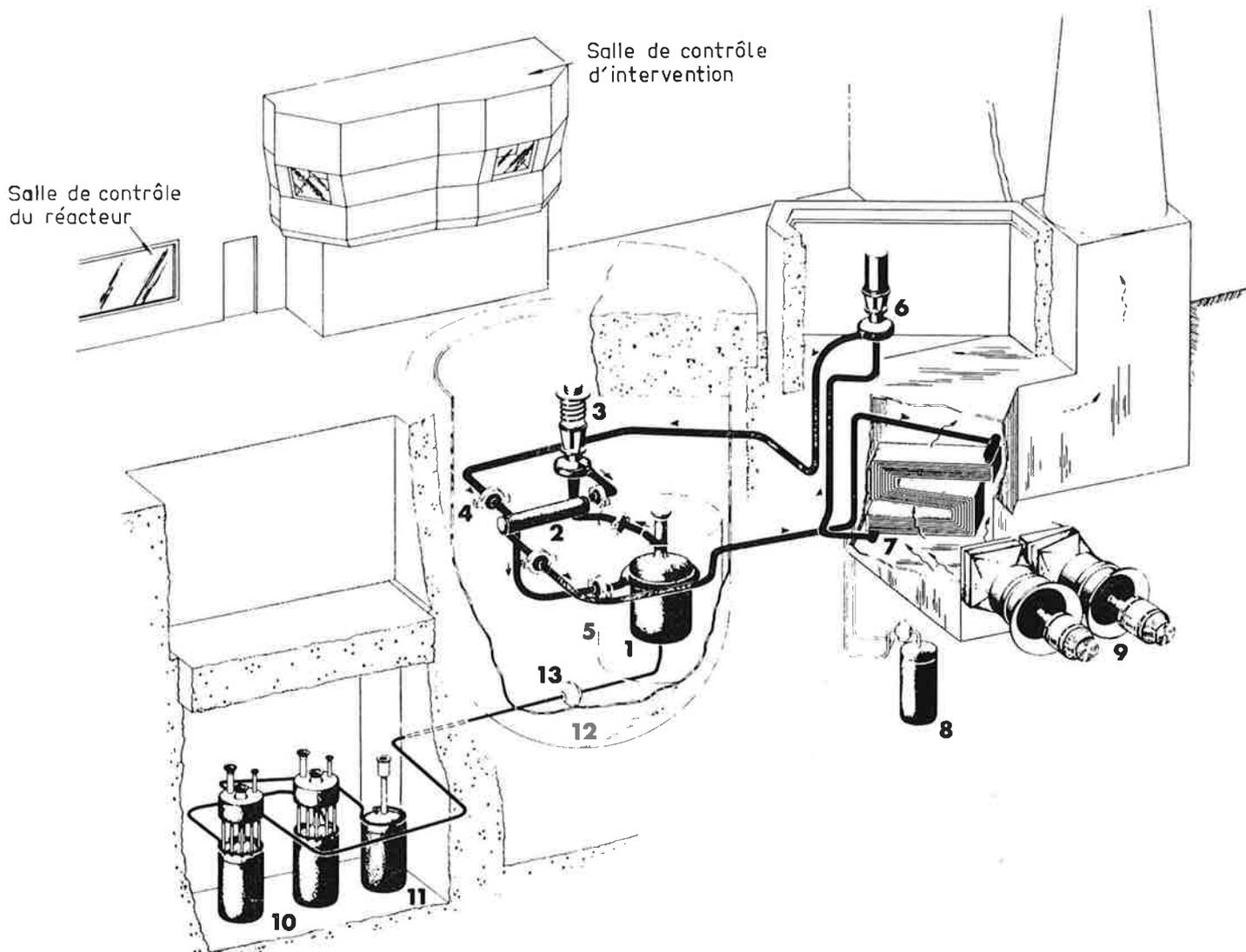


Figure 1. Schéma du M.S.R.E.

1. Cuve du réacteur. 2. Échangeur de chaleur. 3. Pompe sur le sel combustible. 4. Raccord à sel refroidi. 5. Écran thermique. 6. Pompe sur le caloporteur. 7. Radiateur. 8. Récipient de vidange du caloporteur. 9. Ventilateurs. 10. Récipient de vidange du sel combustible. 11. Récipient de transfert. 12. Cuve de sécurité. 13. Vanne à sel refroidi.

Ce réacteur dont le schéma est donné sur la figure 2 comporte un sel combustible et deux zones de modulation différentes. Le sel renferme à la fois le fissile et le fertile, sa composition est la suivante :

72 % mol  $\text{FLi}_7$ , 16 %  $\text{F}_2\text{Be}$ , 12 %  $\text{ThF}_4$ , 0,3 %  $\text{UF}_4$ .

Le sel caloporteur secondaire est un mélange de fluoroborate et de

fluorure de sodium (8 mol %). Le modérateur est du graphite de haute densité du commerce, les appareils sont en hastelloy N.

La cuve du réacteur a un diamètre de 7,2 m, une hauteur de 6,5 m. Dans la zone centrale (cœur) on a un rapport volumique de sel par rapport au graphite de 13 %. Dans la zone périphérique, sur 30 cm d'épaisseur, un rapport de 47 % autour de cette dernière zone se trouve une épaisseur de réflecteur en graphite de 45 cm. La densité de puissance dans le cœur :  $75 \text{ kW dm}^{-3}$  a été choisie pour assurer au graphite une vie de 4 ans. Des appareils de manutention sont prévus pour changer la totalité du graphite au bout de cette période. Puissance et température sont réglées grâce à des barres de graphite verticales mobiles qui agissent sur la modulation. A l'arrêt on vidange le sel combustible dans des récipients de stockage.

Le sel combustible sort du réacteur à  $700^\circ\text{C}$  et se répartit en 4 boucles qui comportent chacune une pompe de  $3\,600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  et un échangeur. Quatre circuits secondaires au fluoroborate récupèrent les calories dans 4 échangeurs, ces 4 circuits comportent chacun une pompe à débit variable et plusieurs générateurs de vapeur. Issue de tous les générateurs de vapeur des 4 boucles, la vapeur se concentre sur un seul ensemble turboélectrique de 1 200 MWe.

A ce réacteur on associe un ensemble de traitement chimique qui assure entre autre le piégeage des gaz de fission et le maintien de la concentration en protactinium et terres rares à une valeur minimum dans le réacteur.

Les gaz krypton, xénon, tritium sont entraînés par de l'hélium au niveau des pompes du circuit primaire filtrés et traités pour séparer ces gaz. Le circuit correspond à un passage de la totalité du sel combustible toutes les 50 secondes.

Pour le protactinium et les terres rares on travaille sur un débit de sel de  $200 \text{ l. h}^{-1}$  qui correspond au passage de la totalité du sel tous les 10 jours. Le procédé employé est basé sur la volatilisation de l'uranium sous forme d'hexafluorure et les échanges sel-métal réducteurs en contre-courant.

Les performances attendues de ce réacteur sont les suivantes : rendement de conversion en énergie électrique 44 %, facteur de surgénéra-

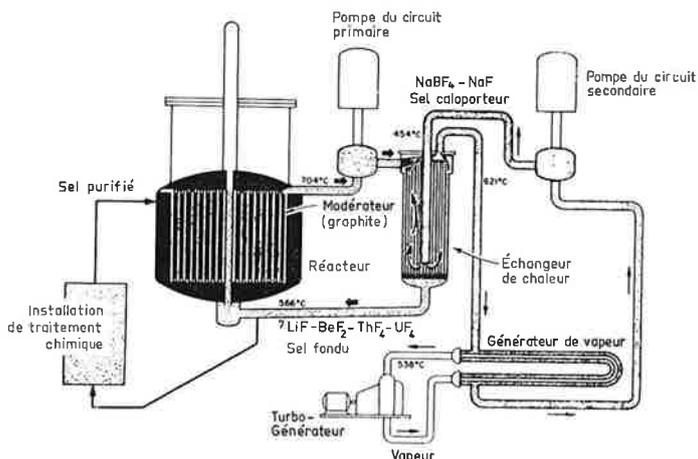


Figure 2. Schéma du M.S.B.R.

M.S.B.R. avec 1 sel (contenant U et Th) et deux zones. Puissance 1 000 MWe. Rendement thermique 44 %. Débit du sel à travers l'échangeur :  $210 \text{ m}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ , dans l'installation de traitement chimique :  $3 \text{ l. mn}^{-1}$ .

Tableau 1.

	M.S.R.E.	M.S.T.R.		M.S.B.R. vers les années 1985-1990	M.S.B.R. vers les années 1990-2000
		Initial	Final		
Puissance MWth	8	60	560	2 250	2 100
Puissance MWe			250	1 000	1 000
Densité de puissance maxi W cm <sup>-3</sup>	6	6	70	70	100
Température maxi du sel (°C)	650	650	700	700	800
Température mini du sel (°C)	630	630	570	570	570
Débit du sel l.s <sup>-1</sup>	75	565	1 020	4 000	2 000
Traitement chimique du sel	non	par charge	continu	continu	continu
Facteur de surgénération			1	1,07	1,08
Temps de doublement en années				20	10
Immobilisation en fissile (kg)	30	—	—	1 500	820
Température de la vapeur (°C)			540	540	540
Pression de la vapeur (kg.cm <sup>-2</sup> )			265	265	265
Durée de vie du réacteur	4	15	15	30	30
Puissance spécifique moyenne MWth/kg de fissile	246	250	1 000	1 500	2 600

Tableau 2.

Type de réacteur	Réacteurs rapides utilisant les chlorures		Réacteurs utilisant les fluorures	
Systèmes d'évacuation des calories	Échangeur extérieur	Échangeur interne	Échangeur externe	
Système	Pu <sup>238</sup> U	Pa <sup>238</sup> U	Système <sup>233</sup> U/Th	Système <sup>233</sup> U <sup>238</sup> U/Th
Nature du fluide caloporteur	Sel, Pb au He	Sel « fertile »	Sel de base (F, Li, F <sub>2</sub> Be)	Sel de base
Nature du matériau du circuit primaire	Mo	Mo	Nb	Nb
Température du réacteur :				
entrée	De 6 à 800 °C	800	900	900
sortie	De 4 à 600 °C	750	700	700
Inventaire spécifique du fissile (kg/MWe)	4	2,5	4	4
Facteur de surgénération	1,3	1,2-1,4	1,08	1,2-1,3
Temps de doublement	25	9-12		25 minimum

tion 1,06-1,07, masse spécifique de fissile par MWe : 1,5 kg (y compris le circuit chimique), un temps de doublement \* de 21 ans. Un programme de développement a été conçu par la Société Ebasco (Tableau 1) qui prévoit un réacteur intermédiaire de 250 MWe, un premier réacteur industriel de 1 000 MWe en 1985 et un réacteur plus futuriste pour l'an 2000 qui aurait des performances très poussées et qui assurerait un temps de doublement \* de 10 ans.

En Europe, de 1962 à 1966 un groupe d'Allemands du centre de Julicht sous la direction de Kasten du Laboratoire d'Oak Ridge aux U.S.A. se consacre à l'étude des réacteurs à sels fondus, en milieu fluorure mais sans modérateur. Le système est plus simple (pas de graphite) mais les faibles  $\sigma_f$  conduisent à un investissement spécifique plus fort. Néanmoins les performances attendues sont également dignes d'intérêt surtout si l'on emploie le mélange <sup>233</sup>U, Th, <sup>238</sup>U. Depuis 1965 un groupe d'Anglais du centre de Harwell et de Winfrith, et depuis 1971 un groupe de Suisses du Centre de Zurich travaillent sur les systèmes « rapides » qui utilisent des chlorures d'uranium et de plutonium dilués dans des chlorures alcalins. On peut faire la même remarque que pour les réacteurs en milieu fluorure en ce qui concerne la simplicité de conception et les performances.

Les systèmes permettent des puissances spécifiques très élevées (plusieurs MWth dm<sup>-3</sup>). Pour ces puissances utilisées il est nécessaire de récupérer les neutrons qui s'échappent de la cuve. Aussi prévoit-on autour de cette cuve qui constitue le cœur du réacteur, une circulation de sel ne contenant que des éléments fertiles pour récupérer les neutrons. On peut aussi imaginer un réacteur avec échangeur de chaleur dans la cuve même avec un sel « combustible » immobile et un sel « fertile » qui entraînent les calories hors du réacteur. Ce dernier système permet de diminuer beaucoup l'immobilisation spécifique en fissile. Le tableau 2 résume les performances espérées pour ces différents types de réacteur.

Enfin depuis 1972 on travaille en France au Commissariat à l'Énergie Atomique en collaboration avec la Société Péchiney Ugine Kuhlmann

\* Temps au bout duquel le réacteur produit la quantité de fissile nécessaire au démarrage d'un autre réacteur.

sur les réacteurs thermiques et épithermiques à haute température (> 1 000 °C) pour l'industrie chimique et éventuellement la production d'hydrogène à partir de l'eau. A cet effet un circuit primaire entièrement en graphite est à l'étude.

### III. La chimie des réacteurs à sels fondus

#### III.1. Le choix du sel et des matériaux

Le sel ou plutôt le mélange de sels utilisé doit satisfaire à un certain nombre d'exigences :

Neutroniques : faibles absorptions pour les éléments autres que les fertiles et fissiles et en plus, faible pouvoir modérateur dans le cas où l'on est en milieux neutrons rapides.

Physiques : faible point de fusion, tension de vapeur et viscosité, au contraire forte conductivité et capacité thermique.

Chimiques : bonne stabilité à température élevée et sous irradiation, forte capacité de dissolution de U, Pu, Th et P.F, faible corrosion des matériaux de structure.

En tant qu'élément métalloïdique, seuls le fluor en milieu thermalisé, le chlore enrichi à 95 % en <sup>37</sup>Cl en milieu rapide, satisfont à ces critères. En milieu fluorure, le thorium est utilisé sous forme ThF<sub>4</sub>, le plutonium sous forme PuF<sub>4</sub> ou PuF<sub>3</sub>, l'uranium sous forme UF<sub>4</sub>; le trifluorure UF<sub>3</sub> est instable à haute température à cause de l'équilibre :



Ces sels ne peuvent être envisagés seuls étant donné leur point de fusion élevé. Les éléments métalliques susceptibles, sous forme fluorure, d'accompagner les sels d'uranium, plutonium ou thorium se limitent au mélange fluorure de Be qui apporte sa fusibilité mais aussi sa viscosité, fluorure de Li (à condition d'avoir seulement 5/10 000 de <sup>6</sup>Li) qui apporte sa fluidité.

En milieu chlorure, l'uranium et le plutonium sont utilisés sous la

forme de leur trichlorure  $UCl_3PuCl_3$  (les valences supérieures sont trop volatiles) en mélange avec des chlorures de Na, K, Ca ou Mg (pour les réacteurs rapides).

Le tableau 3 donne deux exemples de composition de sels adoptés pour deux projets de réacteurs à sels fondus. Ces mélanges de sels peuvent être utilisés à des températures très élevées ( $> 1\ 000\ ^\circ C$ ) sans décomposition chimique ou radioactive sensible et avec des tensions de vapeur bien inférieures à l'atmosphère.

Tableau 3.

Composition en mole %	LiF : 71,7	NaCl : 45
	BeF <sub>2</sub> : 16	KCl : 25
	ThF <sub>4</sub> : 12	PuCl <sub>3</sub> : 5
	UF <sub>4</sub> : 0,3	UCl <sub>3</sub> : 25
Propriétés physiques :		
Température de liquidus	500 °C	550 °C
Densité	3,35 g/cm <sup>3</sup>	3 g/cm <sup>3</sup>
Chaleur spécifique	0,324 cal/g°C	0,3 cal/g°C
Viscosité	12 centipoises	7 centipoises
Pression de vapeur	< 0,1 torr	< 0,1 torr
Conductivité thermique	0,012 W/°C cm	0,007 W/°C cm

Les matériaux du circuit primaire doivent satisfaire à un certain nombre de critères :

Neutronique : peu absorbant, surtout si cette absorption conduit à des particules  $\alpha$  (fragilisation).

Chimique : résistance d'une part à l'oxydation de l'air, d'autre part au sel, compte tenu de l'accumulation éventuelle de certains produits de fission.

Mécanique : facilité de mise en œuvre, propriétés mécaniques pas trop dégradées par la température et l'irradiation.

Les aciers inoxydables du type 316 répondent à ces exigences jusqu'à 650 °C, température à partir de laquelle ses propriétés mécaniques se dégradent. Les hastelloy, notamment l'hastelloy N\* avec addition de niobium (dispersant du bore) et de titane (empêchant la corrosion due au tellure produit de fission), peuvent être employés jusqu'à la température de 800 °C.

Si l'on veut aller plus haut, il est nécessaire de s'adresser à des couples de matériaux l'un résistant au sel à haute température, l'autre grâce à un gradient de température assuré par un isolant, résistant à l'air à moyenne température.

Par exemple :

{ Niobium ou molybdène Circulation de sel ou isolant thermique	vers le sel
	pour la chute de température
{ Acier inox ou hastelloy N	vers l'air
{ Graphite non poreux Graphite expansé	vers le sel
	pour la chute de température
{ Acier inox	vers l'air

Dans le cas des alliages à base de Ni, on a avantage à éliminer toute trace d'oxygène et soufre dans le sel et les composés moins électropositifs que les constituants du matériau. En fait, c'est l'uranium qui règle le potentiel du sel, et il peut y avoir interaction du fluorure UF<sub>4</sub> avec les éléments des matériaux, sur le chrome en particulier, selon l'équilibre :  $2UF_4 + Cr \rightleftharpoons CrF_2 + 2UF_3$  qui donne une possibilité de transfert de chrome des points chauds aux points froids du circuit primaire. Dans le cas des fluorures, le maintien d'une petite quantité de UF<sub>3</sub> dans le sel tel que par exemple :  $\frac{UF_4}{UF_3} = 100$  permet d'éliminer

pratiquement le phénomène de corrosion qui reste de l'ordre de quelques centièmes de millimètre par an. Il est donc important de contrôler le rapport  $\frac{U^3}{U}$ , que l'on ajuste par des additions de béryllium métallique.

Du point de vue mise en œuvre, les hastelloy et le niobium ne posent pas de problème d'usinage et chaudronnage, le molybdène par contre reste fragile à la soudure. Quant au graphite, la mise en œuvre est délicate, mais ne semble pas rencontrer d'impossibilité.

Le matériau modérateur doit résister à la corrosion due au sel, doit être peu poreux afin d'éviter la pénétration du sel et limiter l'absorption de xénon, il doit résister aux radiations. Seul le graphite peut convenir, la corrosion par le sel est négligeable mais il est poreux et ses dimensions évoluent sans irradiations. Le graphite, en effet, soumis aux radiations, subit une contraction élastique, puis une dilatation avec apparition de fissures. On admet donc que la durée pratique d'utilisation du graphite va du point 0 au moment où il reprend ses dimensions initiales. A titre indicatif pour une température de 700 °C,

\* Alliage à base de Ni, Mo, Cr.

une puissance spécifique de réacteur de 75 kW l<sup>-1</sup>, un graphite classique tel le H 364 dure 4 ans; un graphite POCO AXF dure 6 ans; les graphites spéciaux (variétés allotropiques orientées) durent jusqu'à 12 ans.

Inversement, si l'on veut éviter le déchargement du graphite du réacteur, qui pourrait vivre 30 ans, il faut limiter la puissance spécifique du réacteur à 8 kW l<sup>-1</sup> avec H 364 à 24 pour les graphites spéciaux. Pour limiter l'absorption du xénon qui possède un isotope très absorbant de neutron, le graphite doit être non poreux. On peut atteindre des porosités voisines de 13% (densité 1,8-1,9) par imprégnation successive de résines ou décomposition de gaz carboné à haute température.

### III.2. Le traitement chimique

#### III.2.1. Évolution du sel

Le sel évolue au cours de l'irradiation, il y a en particulier formation de produits de fission (dont le tableau 4 donne un ordre de grandeur des quantités totales et relatives fonction de la puissance intégrée du réacteur), que l'on peut classer en 3 catégories selon leur comportement.

a. Les produits de fission gazeux : il s'agit du krypton, xénon, tritium. Au tritium de fission s'ajoute, dans le cas des fluorures, le tritium formé par absorption neutronique sur le lithium et le béryllium. Ces gaz sont très peu solubles dans le sel et d'autant moins que la température est élevée, ils peuvent être entraînés facilement par un gaz comme l'hélium hors du réacteur.

Dans le cas du réacteur thermalisé en milieu fluorure une petite fraction de xénon qui comporte un isotope très neutrophage peut rester absorbé sur le graphite, d'où l'intérêt d'utiliser un graphite compact

Tableau 4 : pourcentage de produits de fission générés dans un combustible d'oxyde mixte UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> soumis à un flux de neutron, rapides.

La quantité de produits de fission formés dans un réacteur est, en gros, proportionnelle à la « puissance intégrée » du réacteur.

En première approximation :  
1 MW thermique produit 1 g de P.F. par jour.  
Les réacteurs immobilisent de l'ordre de 0,75 à 2,5 kg de fissile pour assurer la production de 1 MW thermique. On peut donc à partir de ces derniers obtenir un ordre de grandeur de la quantité de P.F. produits par rapport aux fissiles.

Nature des éléments (mélange isotopique)	Pourcentage par rapport au poids total de P.F.	Présence d'isotopes radioactifs susceptibles de créer des problèmes de stockage	
		Nature	Période
Kr	0,5	<sup>85</sup> Kr <sup>90</sup> Sr	10 ans 23 ans
Rb	0,5		
Sr	1,3	<sup>106</sup> Ru	1 an
Y	0,5		
Zr	8		
Mo	11		
Tc	2,5		
Ru	11		
Rh	2,5		
Pd	6		
Ag	0,5		
Te	2		
I	1	<sup>137</sup> Cs	30 ans
Xe	12		
Cs	10		
Ba	3,5	<sup>147</sup> Pm <sup>144</sup> Ce	2,6 ans 284 jours
Terres rares	26,5		

Dans le cas où l'on utilise des alliages à base de nickel une grande partie du tritium diffuse à travers les parois des échangeurs et se retrouve à la turbine. On peut éviter cette migration soit en déposant une couche de molybdène sur les parois de l'échangeur côté sel ou en assurant la formation d'un film d'oxyde du côté eau s'il s'agit d'un générateur de vapeur. D'autres solutions sont envisageables notamment l'utilisation d'un échangeur à lit fluide ou le tritium reste piégé dans le gaz de fluidisation, d'où il peut être retiré.

b. Les produits de fission plus réducteurs que l'uranium et le plutonium, les métalloïdes.

Ce sont les alcalins (CsRb), les alcalino-terreux (SrBa), les terres rares, l'yttrium, le zirconium pour les éléments métalliques, l'iode

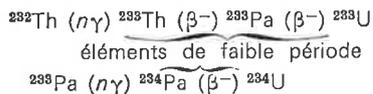
et le brome pour les éléments métalloïdiques. Ces éléments restent en solution dans le sel où ils sont en fait, très solubles. Les moins solubles, les terres rares ne risquent de précipiter qu'au bout de 6 ans de fonctionnement d'un réacteur thermalisé en milieu fluorure.

c. Les produits de fission plus nobles que l'uranium et le plutonium. Il s'agit essentiellement de ruthénium, rhodium, palladium, niobium, molybdène, technécium, tellure qui restent en suspension dans le sel sous forme d'une fine poussière métallique. Une partie de ces particules est entraînée sous forme de poussières avec les gaz, l'autre se dépose sur les parois du circuit primaire.

Outre les produits de fission il se forme : dans le cas d'utilisation du couple  $^{233}\text{U}$ -Th, du protactinium qui est un élément intermédiaire dans la formation de  $^{233}\text{U}$  à partir du thorium ; dans le cas d'utilisation du couple  $^{238}\text{U}$ -Pu, des transuraniens divers : le neptunium qui a un comportement semblable à l'uranium, l'américium, le curium qui ont un comportement analogue à celui des terres rares.

### III.2.2. Intérêt du traitement chimique

Dans le cas des fluorures, en réacteur thermalisé on a intérêt à économiser au maximum les neutrons c'est-à-dire éviter les absorptions parasites qui ne conduisent ni à la fission ni à la production d'élément fissile pour conserver un investissement spécifique de fissile faible et un facteur de surgénération maximum. En effet, dans ce domaine d'énergie des neutrons, les valeurs correspondantes à l'absorption parasite des neutrons est élevée. On a donc intérêt à limiter la concentration des produits de fission qui présentent de fortes tendances à l'absorption des neutrons en pure perte soit : le xénon, les terres rares. Pour rendre négligeable cette absorption devant l'absorption faible mais inévitable du modérateur il faut traiter le cœur, en 10 secondes en ce qui concerne le xénon, en 30 jours en ce qui concerne les terres rares. On a intérêt aussi à éliminer le protactinium aussitôt qu'il se forme, à le laisser décroître en  $^{233}\text{U}$  en dehors du réacteur et recycler  $^{233}\text{U}$  ainsi formé. En effet  $^{233}\text{Pa}$  absorbe des neutrons pour former  $^{234}\text{U}$  sans intérêt :



pour rendre cette perte négligeable un traitement du cœur en 10 jours est nécessaire.

En milieu chlorure, pour les réacteurs rapides avec le couple  $^{239}\text{Pu}$ - $^{238}\text{U}$ , les absorptions parasites sont plus négligeables car en énergie forte de neutrons les valeurs des absorptions parasites sont faibles. Toutefois un traitement est nécessaire pour éliminer le plutonium formé en excès. Ce qui fait traiter le cœur et/ou la couverture en une période de l'ordre de l'année ou quelques années par exemple.

Dans les deux cas il peut y avoir intérêt à traiter en continu pour limiter l'accumulation générale des produits de fission et notamment des plus dangereux (Cs, Sr, I) dans le circuit primaire pour minimiser les conséquences d'un accident éventuel sur ce circuit.

### III.2.3. Le traitement chimique

#### Cas des fluorures

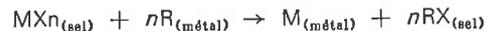
Le traitement chimique du sel à base de fluorure est développé au laboratoire d'Oak Ridge dans le cadre du projet du M.S.B.R.

L'injection de gaz inerte hélium peut être fait directement sur le circuit thermique qui assure largement le renouvellement du cœur toutes les 10 secondes, au niveau des pompes.

Les gaz se dégagent en un point haut, sont filtrés pour éliminer et récupérer les poussières de métaux nobles. Le gaz passe ensuite sur un catalyseur au palladium avec un peu d'oxygène pour transformer le tritium en eau que l'on piège sur tamis moléculaire. On peut séparer le krypton, le xénon, l'hélium par cryogénie, recycler l'hélium, stocker le krypton et utiliser le xénon pour usage domestique (plus de radioactivité après quelques jours de stockage).

Pour éliminer le protactinium et les terres rares du flux salin plusieurs méthodes ont été proposées : précipitation des oxydes, électro-déposition, extraction, réduction sélective dans un métal. C'est cette dernière méthode qui offre le plus d'avantages par ses bonnes performances (rendement, sélectivité) et sa mise en œuvre relativement aisée en milieu radioactif (uniquement des mouvements de liquide). La séparation par extraction réductrice est basée sur les différences de valeur d'oxydo-réducteur des éléments et leur solubilité dans le métal solvant.

La réaction peut être :



à laquelle on peut appliquer la loi de masse :

$$km = \frac{\text{M}_{(\text{métal})}}{\text{MXn}_{(\text{sel})}} \frac{(\text{RX})n_{(\text{sel})}}{\text{R}_{(\text{métal})}}$$

où M est l'élément métallique à extraire, MXn l'halogénure, n la valence du métal dans le sel, R le réducteur, X le fluore ou le chlore. La distri-

bution des éléments entre la phase métallique et la phase saline peut être repérée par le coefficient de distribution

$$D = \frac{\text{fraction molaire de M dans la phase métal}}{\text{fraction molaire de M dans la phase saline}}$$

D dépend de la température et de la concentration en réducteur dans la phase métallique.

$$\log D = n \log X_R + \log K_m, K_m \text{ dépendant de la température.}$$

Le réducteur doit être sélectif et capable de réduire les métaux jusqu'au protactinium inclus, il ne doit pas rajouter d'élément étranger au milieu : le Li métallique est tout indiqué. Le solvant métallique doit être suffisamment noble pour ne pas intervenir dans la réduction, être suffisamment solvatant des métaux réduits, avoir un point de fusion et une tension de vapeur basse et si possible intervenir dans la sélectivité : le bismuth rassemble toutes ces exigences.

Les courbes de coefficient de distribution pour les différents éléments engagés dans la séparation, en fonction de la concentration en lithium dans le bismuth entre la phase métallique, une phase fluore ( $\text{LiF}_2\text{Be}$ ) d'une part, une phase chlorure de Li d'autre part à 600-700 °C sont données sur les figures 3 et 4.

En milieu fluorure l'uranium se réduit avant le protactinium et les terres rares, une réduction de la masse d'uranium consommerait beaucoup de lithium il est donc préférable de l'éliminer par une autre méthode moins onéreuse et ne produisant pas de sel supplémentaire. La volatilisation de l'uranium sous forme d'hexafluorure par action de fluor à 600 °C permet d'éliminer l'uranium du sel à plus de 99 % et l'iode. Après séparation de l'iode-uranium par distillation on réduit l'hexafluorure d'uranium en tétrafluorure par l'hydrogène et recycle l'uranium dans le réacteur sous forme de tétrafluorure.

Débarassé du tétrafluorure d'uranium le sel peut être soumis à un contre-courant de bismuth légèrement chargé de lithium pour extraire quantitativement le protactinium, l'uranium restant et le zirconium produit de fission. Les autres produits de fission se sont pas extraits étant donnée la différence de valeur des coefficients de distribution.

$$\left( \frac{D_{\text{Pa}}}{D_{\text{terre rare}}} \neq 10^2 \right)$$

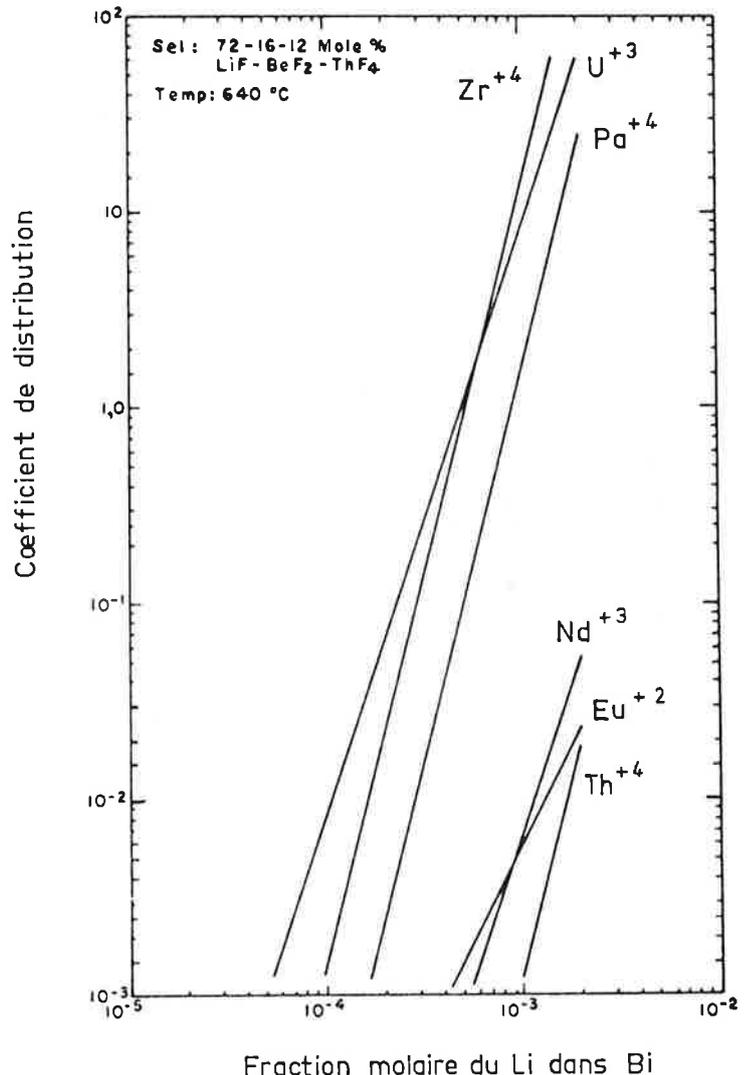


Figure 3. Distribution entre le sel combustible et Bi. (courbes établies par le laboratoire d'Oak Ridge)

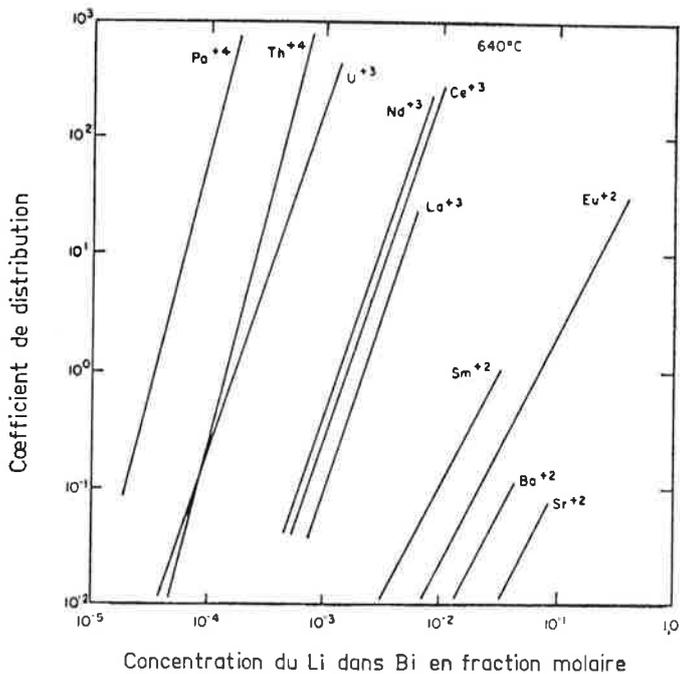


Figure 4. Distribution entre LiCl et Bi. (courbes établies par le laboratoire d'Oak Ridge.)

On réextrait l'uranium, le protactinium ou le zirconium du sel dans le mélange de fluorure (FNaFKF<sub>4</sub>Zr par exemple) en présence d'un excès d'acide fluorhydrique pour transformer l'uranium, le protactinium, le zirconium en fluorure. Ce sel est stocké le temps qu'il faut (par exemple l'équivalent de 10 périodes de <sup>233</sup>Pa) pour la transformation <sup>233</sup>Pa → <sup>233</sup>U. L'uranium est ensuite récupéré sous forme d'hexafluorure, le sel est recyclé. Ce sel s'enrichit en zirconium actif que l'on peut évacuer progressivement. Le bismuth est recyclé en tête d'extraction.

Le sel débarrassé de l'uranium et du protactinium est soumis à une 2<sup>e</sup> extraction en contre-courant avec du bismuth suffisamment chargé en lithium pour extraire les terres rares. Au cours de cette extraction étant donné que les coefficients de distribution sont voisins, le thorium s'extrait en partie.

On peut par contre-courant réextraire sélectivement les terres rares dans un milieu chlorure.

$$\left( \frac{D_{Th}}{D_{TR}} > 10^2 \right)$$

Le bismuth est recyclé à l'extraction, alors que le chlorure peut être soumis à nouveau à une extraction par le bismuth chargé en lithium pour en tirer les terres rares. Le chlorure tourne en rond. Les terres rares peuvent être réextraites dans un mélange de fluorures pour le stockage définitif.

D'où le schéma général possible de la figure 5.

L'élimination du strontium pourrait encore se faire avec une extraction du bismuth et du lithium mais le césium certainement pas. On peut alors sur une fraction encore plus faible correspondant par exemple à un traitement du cœur en 100 jours, effectuer une distillation des sels sous vide à haute température. On isole ainsi le fluorure de césium et strontium et recycle le fluore de béryllium et lithium dans le réacteur.

#### Cas de chlorures

Les gaz peuvent être traités de la même façon que dans le cas des fluorures, avec quand même plus de latitude dans le taux d'élimination. Le traitement du sel est moins impératif que pour les réacteurs thermalisés, il a pour but surtout la récupération du plutonium produit en excès et la limitation de l'accumulation de produits de fission qui arriveraient à précipiter.

Le traitement du sel peut être semblable au procédé de traitement des oxydes mixtes UPu développé au laboratoire d'Argonne aux U.S.A., où l'on utilise la réduction sélective et l'extraction dans une phase métallique.

Le réducteur sélectif employé, capable de réduire sélectivement l'uranium et le plutonium est le magnésium. Le diluant est le zinc qui peut être distillé facilement et qui dissout bien l'uranium, il est suffisamment noble pour éliminer toute action dans la réduction de l'uranium et du protactinium. Les coefficients de distribution des principaux éléments sont donnés sur la figure 6 en fonction de la concentration en magnésium dans le zinc.

On peut réduire et extraire dans la phase métallique sélectivement l'uranium et plutonium avec une phase zinc à 10-20% de magnésium en contre-courant. On peut récupérer la majorité de l'uranium en précipitant un composant métallique d'uranium et de zinc en refroidissant vers 500 °C. Du composé métallique, on obtient de la poudre d'uranium en évaporant le zinc. De la solution mère on obtient un mélange riche en plutonium par évaporation du zinc et magnésium. Du chlorure débarrassé de l'uranium et du plutonium on peut chasser le chlore par le fluor pour recycler le chlore enrichi en Cl<sup>37</sup> et on conditionne le fluorure résultant pour stockage définitif.

Le croquis de la figure 7 résume ces différentes opérations.

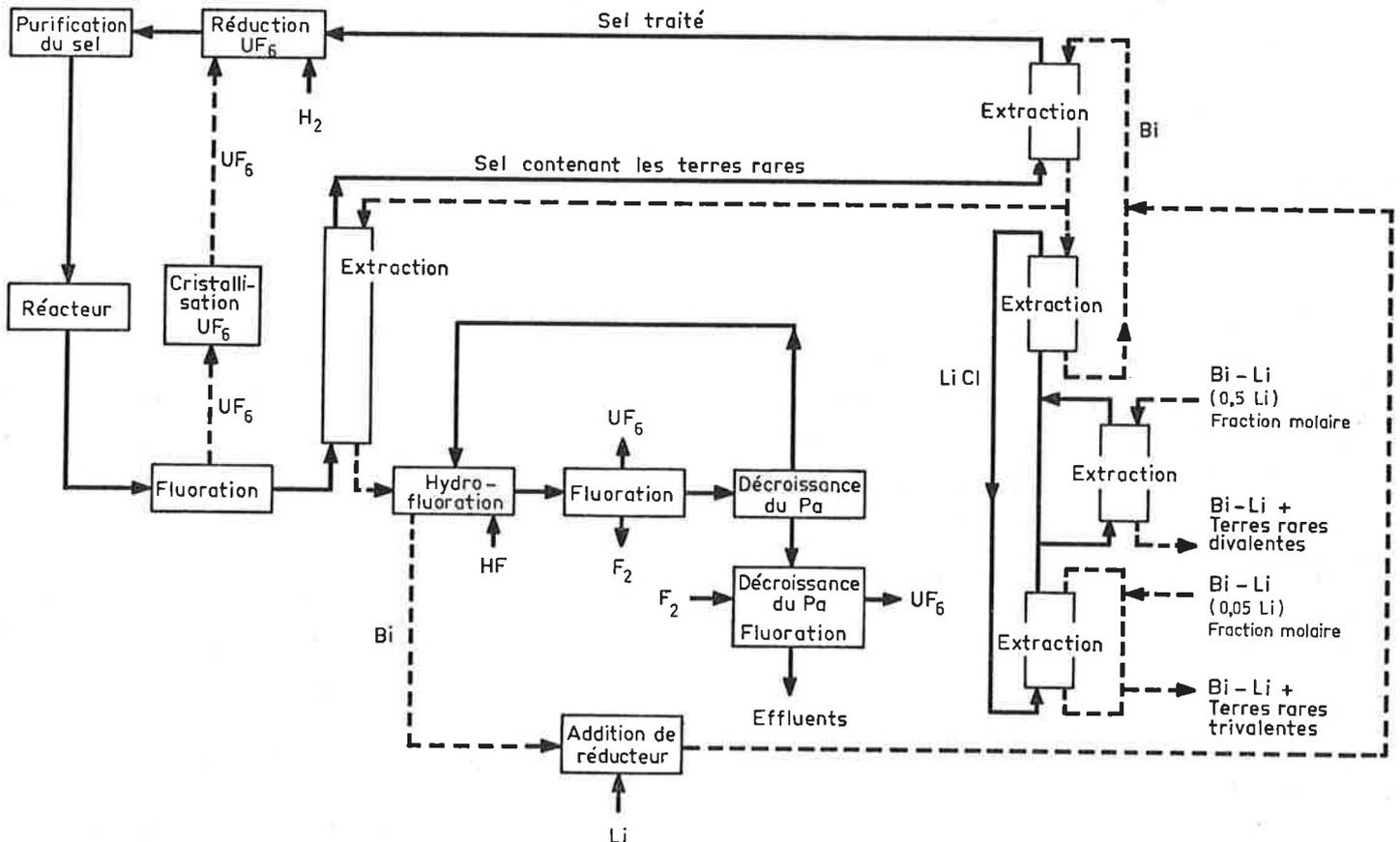
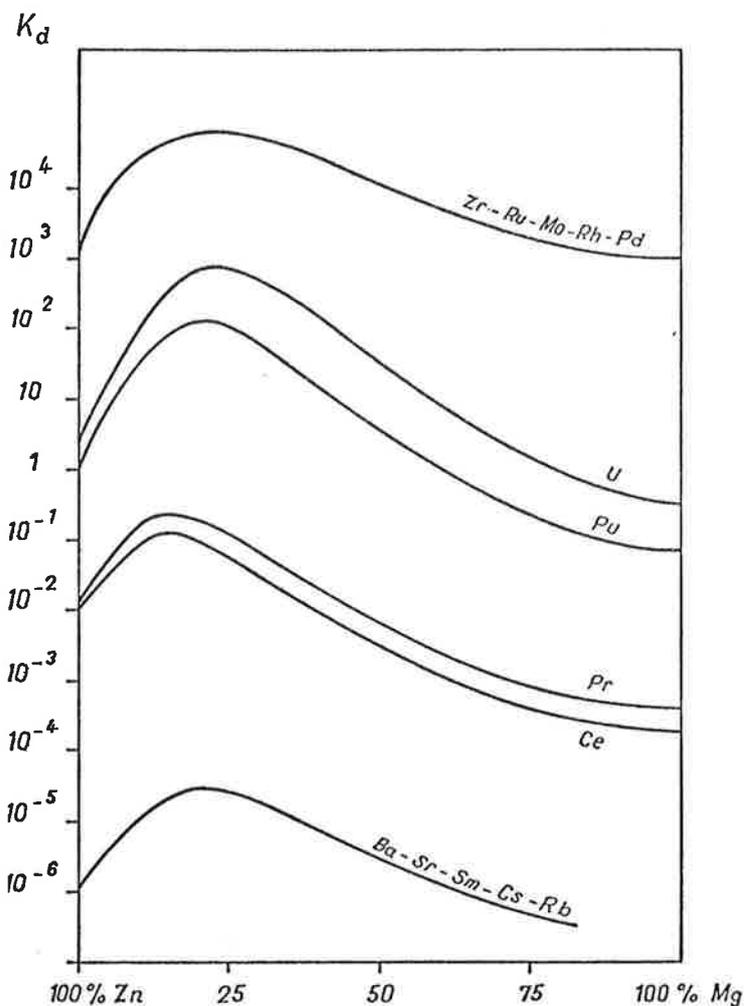


Figure 5. Schéma pour le traitement du combustible du M.S.B.R. (2 régions un fluide) par fluoruration et transfert sel-métal fondu.



$$K_d = \frac{U \% \text{ dans le métal}}{U \% \text{ dans le sel}}$$

Figure 6.

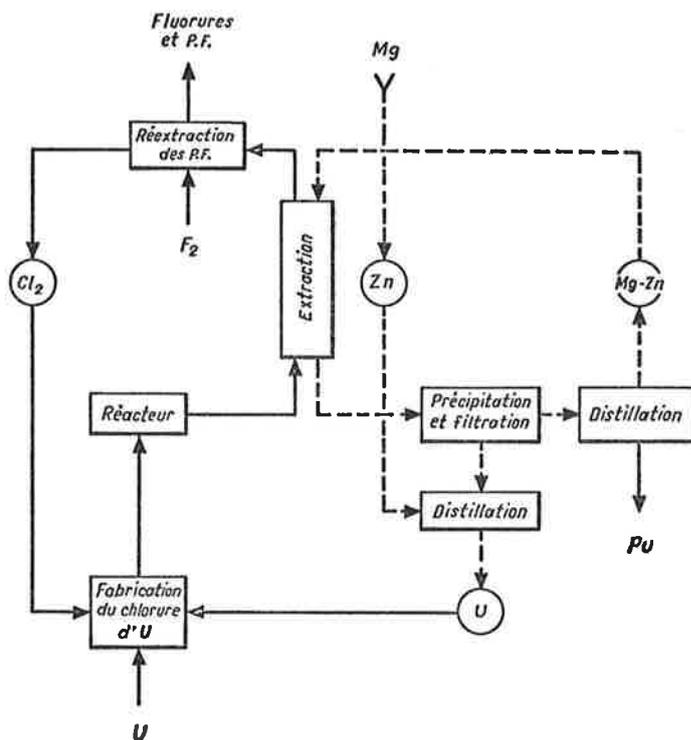


Figure 7.

#### Problème des déchets

Tous les produits de fission se retrouvent sous forme de mélanges de fluorures. On peut à partir de ce sel fabriquer un verre par ajout de silice, alumine, borax, ce qui assure une certaine insolubilité à des déchets qui doivent être stockés pour plusieurs centaines d'années.

#### Conclusion

Les réacteurs à sels fondus présentent de sérieux avantages sur les réacteurs à combustibles solides et devraient dans un avenir proche faire l'objet d'un développement considérable. La chimie des sels fondus reste au cœur du problème et son développement est l'élément essentiel dans la réussite de ces réacteurs.