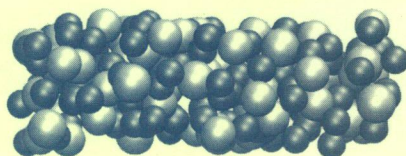


Sels fondus

à haute température

Véronique Ghetta
Jacques Fouletier
Pierre Taxil (Ed.)



PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

Sels fondus

à haute température

Véronique Ghetta
Jacques Fouletier
Pierre Taxil (Ed.)

Les sels fondus utilisés à haute température couvrent une gamme variée de composés et mélanges. Ils ont constitué l'élément essentiel de grandes filières de production industrielle; ils trouvent aujourd'hui de nouvelles applications dans le développement de systèmes de production d'énergie ou de retraitement des déchets.

L'objectif de cet ouvrage est à la fois de montrer la très grande diversité des applications offertes par les sels fondus et de présenter une vue d'ensemble des connaissances scientifiques développées par leurs utilisateurs, des bases thermodynamiques aux applications en passant par les caractérisations électrochimiques ou spectroscopiques, la corrosion et la modélisation. Les auteurs de cet ouvrage de référence comptent parmi les meilleurs spécialistes du domaine et enrichissent son contenu de leur vaste expérience de praticiens.

Ce livre s'adresse principalement aux étudiants de Master ou d'écoles d'ingénieurs, aux ingénieurs et aux chercheurs. De nombreux rappels théoriques le rendent par ailleurs accessible aux diverses communautés concernées: physiciens nucléaires, électrochimistes, chimistes, thermodynamiciens et spécialistes du génie des procédés.

Véronique Ghetta est chercheur CNRS au LPSC (Grenoble), ses domaines d'activité concernent la caractérisation des matériaux et interfaces, la thermodynamique, les métaux liquides et les sels fondus.

Jacques Fouletier est professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, chercheur au LCPMI. Ses principaux domaines de recherche concernent l'électrochimie des céramiques et des sels fondus.

Pierre Taxil est professeur émérite de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, chercheur au LGC. Il consacre ses travaux à l'électrochimie des sels fondus et principalement à l'électro-obtention des métaux.

ISBN 978-2-88074-832-6



9 782880 748326 >

PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES AUTEURS	V
PRÉFACE	VII
PRÉAMBULE	IX
CHAPITRE 1	LES SELS FONDUS : DES MILIEUX RÉACTIONNELS D'AVENIR !
1.1	Introduction 1
1.2	Un peu d'histoire 1
1.3	Développement d'une chimie nouvelle 3
1.4	Quelles sont les raisons qui nous forcent à considérer de nouveaux milieux réactionnels ? 4
1.5	Une recherche multidisciplinaire multi-instrumentale 6
1.6	Conclusions 11
1.7	Bibliographie 12
CHAPITRE 2	THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE
2.1	Objet et outils de la thermodynamique chimique 15
2.2	Thermodynamique des mélanges 23
2.3	Diagrammes de phases ternaires..... 32
2.4	Représentation des calculs d'équilibre 37
2.5	Mesures de grandeurs thermodynamiques..... 45
2.6	Conclusions 50
2.7	Bibliographie..... 51
CHAPITRE 3	EXPÉRIMENTATION ET ÉLECTROCHIMIE DANS LES SELS FONDUS
3.1	Introduction 53
3.2	Caractéristiques physico-chimiques de quelques systèmes 56
3.3	Réactions chimiques dans les sels fondus..... 59
3.4	Électrochimie des sels fondus..... 65
3.5	Aspects expérimentaux des milieux de sels fondus 74
3.6	Bibliographie..... 81
3.7	Annexe..... 82

CHAPITRE 4	TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES POUR L'ÉTUDE DE SELS FONDUS À HAUTE TEMPÉRATURE	
4.1	Introduction	87
4.2	Résonance magnétique nucléaire	87
4.3	RMN à haute température	90
4.4	Deux exemples d'application : électrolyse de l'alumine et pyrochimie nucléaire.....	92
4.5	Bibliographie.....	107
CHAPITRE 5	SIMULATION DES SELS FONDUS PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	
5.1	Introduction	109
5.2	Modèles de sels fondus	111
5.3	Pratique de la dynamique moléculaire	122
5.4	Calcul de propriétés simples	126
5.5	Propriétés « complexes ».....	128
5.6	Conclusions	132
5.7	Bibliographie.....	132
CHAPITRE 6	DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES DE MÉTAUX	
6.1	Introduction générale : pourquoi les milieux de sels fondus pour les dépôts électrolytiques	135
6.2	Généralités sur les dépôts métalliques.....	138
6.3	Revêtements sur cathode « inerte »	146
6.4	Dépôts d'alliages de surface sur cathode « réactive » et par corréduction.....	157
6.5	Bibliographie.....	164
CHAPITRE 7	CORROSION EN MILIEUX DE SELS FONDUS	
7.1	Introduction	167
7.2	Évaluation de la corrosion.....	169
7.3	Types de corrosion.....	172
7.4	Exemples de corrosion sous polarisation : anodes inertes pour l'électrolyse de l'alumine	175
7.5	Exemple de corrosion de matériaux de structure : réacteur à sels fondus	183
7.6	Bibliographie	187
CHAPITRE 8	ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINE : UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL EN MILIEUX SELS FONDUS	
8.1	Introduction	189
8.2	Description du procédé Hall-Héroult.....	192
8.3	Aspects technologiques.....	197

8.4	Aspects environnementaux	202
8.5	Recherches actuelles	205
8.6	Bibliographie.....	208
CHAPITRE 9	DISTRIBUTIONS DE POTENTIEL ET DE COURANT DANS LES CELLULES INDUSTRIELLES	
9.1	Introduction	209
9.2	Origine de la distribution de densité de courant	209
9.3	Répartition du potentiel dans un réacteur électrochimique	210
9.4	Distribution primaire de courant.....	211
9.5	Distribution secondaire de courant	213
9.6	Distribution tertiaire de densité de courant.....	215
9.7	Calcul des distributions de courant et de potentiel	215
9.8	Les logiciels commerciaux actuels	216
9.9	Amélioration de la répartition de courant dans un procédé électrochimique	216
9.10	Conclusions	217
9.11	Bibliographie.....	218
CHAPITRE 10	LES PROCÉDÉS DÉVELOPPÉS DANS LE NUCLÉAIRE	
10.1	Introduction	221
10.2	Halogénures fondus et Nucléaire	222
10.3	Les actinides dans les chlorures fondus	224
10.4	Techniques séparatives dans les chlorures fondus : théorie et exemples d'applications.....	225
10.5	Bibliographie.....	236
CHAPITRE 11	LE RÉACTEUR À SELS FONDUS MSFR	
11.1	Introduction	241
11.2	Description du MSFR.....	242
11.3	Boucles d'extraction - désextraction.....	246
11.4	Différents modes de démarrage des MSFR.....	249
11.5	Conclusions	252
11.6	Bibliographie.....	253
CHAPITRE 12	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
12.1	Introduction	255
12.2	Le choix des solvants.....	259
12.3	Traitement du sel du projet MSBR.....	263
12.4	Extraction réductrice dans $\text{LiF-AlF}_3/\text{Al}$	266
12.5	Réalisations expérimentales	268
12.6	Conclusion	271
12.7	Bibliographie.....	271

CHAPITRE 13	APPROCHE PROCÉDÉ : DE L'IDÉE À L'USINE, LES ÉTUDES D'INTÉGRATION	
13.1	Introduction	273
13.2	Méthodologie	274
13.3	Exemple d'étude d'intégration	275
13.4	Conclusion	282
13.5	Bibliographie	283
CHAPITRE 14	APPLICATION DES SELS AU TRAITEMENT DE DÉCHETS	
14.1	Préambule	285
14.2	Technologie des sels fondus	285
14.3	Application des sels fondus aux traitements des déchets	286
14.4	Développements récents	296
14.5	Conclusion	298
14.6	Bibliographie	298
CHAPITRE 15	ÉTAT DE L'ART SUR LES PILES À COMBUSTIBLE À CARBONATES FONDUS	
15.1	Bref historique et analyse des différentes étapes d'évolution	299
15.2	Chimie et électrochimie des carbonates fondus	300
15.3	Mécanismes réactionnels aux électrodes	302
15.4	Matériaux d'électrolytes et d'électrodes	306
15.5	Perspectives d'évolution des MCFC	311
15.6	Bibliographie	312
ANNEXE 16		
16.1	Réduction électrochimique d'oxyde de cérium en milieu de sels fondus	317
16.2	Etude par électrochimie du comportement de métaux purs dans les fluorures fondus	321
16.3	Extraction du samarium par coréduction de SmF_3 avec AlF_3 dans l'eutectique LiF-CaF_2	325
16.4	Séparation électrolytique sur cathode liquide en milieu sel fondu	329
	INDEX	333