

## Innovative sodium cleaning process using saline solutions

Leïla GICQUEL<sup>1</sup>, Sébastien LEFÈVRE<sup>1</sup>, Sacha BRUNO<sup>1</sup>, Laure MOINOT<sup>1</sup>, Benjamin TARDIVEL<sup>1</sup>

1 : CEA, DES, IRESNE, DTN, Cadarache, F-13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

### **Abstract**

During the development of NOAH process at CEA in the 1980s, the addition of sodium hydroxide to water was identified as an interesting way to moderate the kinetics of the sodium-water reaction. Based on these observations, studies were launched at CEA in 2007 with the aim of developing an innovative process for treating remaining sodium in the components of a sodium fast reactor (SFR). This process would have the following advantages: control of the sodium-water reaction and limitation of its effects by adding an appropriate salt; flexibility and increase in treatment rates by rapid immersion of the components.

In order to overcome the corrosive nature of sodium hydroxide, new salts were studied. Several salts appeared promising in that, for some of them, the reaction no longer generates a shock wave despite an excess of water, the kinetics are slowed down and the release of energy occurs gradually in the reaction medium. Following these results, new experimental campaigns were launched and enabled to identify the influential parameters and to quantify the effects of two salts on the moderation of the sodium-water reaction: tetrasodium EDTA and sodium acetate.

## **Procédé de lavage du sodium innovant utilisant des solutions salines**

Leïla GICQUEL<sup>1</sup>, Sébastien LEFÈVRE<sup>1</sup>, Sacha BRUNO<sup>1</sup>, Laure MOINOT<sup>1</sup>, Benjamin TARDIVEL<sup>1</sup>

1 : CEA, DES, IRESNE, DTN, Cadarache, F-13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

### **Résumé**

Lors du développement du procédé NOAH au CEA dans les années 1980, l'ajout d'hydroxyde de sodium dans l'eau a été identifié comme une voie intéressante pour modérer la cinétique de la réaction sodium-eau. Sur la base de ces observations, des études ont été lancées au CEA en 2007 dans l'objectif de développer un procédé innovant de traitement du sodium des composants d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na). Ce procédé présenterait les avantages suivants : maîtrise de la réaction sodium-eau et limitation de ses effets par l'ajout d'un sel approprié ; flexibilité et augmentation des cadences de traitement par l'immersion rapide des composants.

Afin de s'affranchir du caractère corrosif de la soude, de nouveaux sels ont été étudiés. Plusieurs sels sont apparus prometteurs dans la mesure où, pour certains d'entre eux, la réaction ne génère plus d'onde de choc malgré un excès d'eau, la cinétique est ralentie et la libération d'énergie se fait progressivement dans le milieu réactionnel. Suite à ces résultats, de nouvelles campagnes expérimentales ont été lancées et ont permis d'identifier les paramètres influents et de quantifier les effets de deux sels sur la modération de la réaction sodium-eau : l'EDTA tétrasodique et l'acétate de sodium.

## Introduction

Lors du développement du procédé NOAH au CEA dans les années 1980 (Rodriguez, G en 2021), l'ajout d'hydroxyde de sodium dans l'eau a été identifié comme une voie intéressante pour modérer la cinétique de la réaction sodium-eau, c'est-à-dire la ralentir et diminuer ses effets sur les structures. Sur la base de ces observations et dans le cadre du développement de la IV<sup>ème</sup> génération de réacteurs nucléaires, de nouvelles études ont été lancées au CEA en 2007 dans le but de développer un procédé innovant de traitement du sodium issu des composants d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na). Ce procédé présenterait les avantages suivants :

- Maîtrise de la réaction sodium-eau (RSE) et limitation de ses effets par ajout d'un sel approprié ;
- Flexibilité et augmentation des cadences de traitement par l'immersion rapide des composants.

Afin de s'affranchir du caractère corrosif de la soude au-delà de 80 °C, de nouveaux sels ont été étudiés au CEA, notamment dans le cadre de la thèse de Lacroix, M en 2014. Plusieurs sels sont apparus prometteurs dans la mesure où, pour certains d'entre eux, comme l'acétate de lithium, l'EDTA tétrasodique ou le chlorure de fer III, la réaction ne génère plus d'onde de choc malgré un excès d'eau, la cinétique est ralentie et la libération d'énergie se fait progressivement dans le milieu réactionnel. Ces résultats ont conduit à la publication d'un brevet par Lacroix, M et al en 2015. Les travaux de recherche entamés sur ce sujet n'ont pas permis de statuer quant aux phénomènes impliqués. Afin de poursuivre ces études, d'autres campagnes expérimentales ont été menées à partir de 2019, comprenant des expériences à petite échelle et des expériences à échelle pilote. Les expériences à petite échelle ont permis de quantifier l'impact de la concentration en sel sur les effets de la réaction sodium-eau. En particulier, il a été montré que la concentration optimale d'EDTA tétrasodique se situe autour de 0,1 mol/L et qu'une valeur seuil d'acétate de sodium a été identifiée autour de 2 mol/L au-delà de laquelle les effets de la réaction sont atténués. De plus, des expériences à échelle pilote semblent indiquer qu'il n'y a pas d'effet d'échelle.

Suite à ces résultats, une nouvelle campagne expérimentale comprenant plus d'une trentaine d'essais paramétriques a été lancée fin 2023.

## Réaction sodium-eau

Le procédé industriel utilisé pour laver les assemblages irradiés et les composants d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium, lors de l'exploitation (maintenance, inspection en service, réparation...) mais aussi lors de l'assainissement et du démantèlement, est le nettoyage à l'eau.

La réaction sodium-eau (RSE) est une réaction exothermique avec une enthalpie de réaction de  $-184 \text{ kJ/mol}_{\text{Na}}$ , prenant en compte la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau. L'équation de réaction est la suivante :



Outre le caractère exothermique de la réaction, elle présente les caractéristiques suivantes :

- Quasi instantanée ;
- Production d'hydroxyde de sodium, ce qui peut entraîner des problèmes de corrosion ;
- Production d'hydrogène, qui est un composé inflammable et explosif selon sa concentration (entre 4 et 75% en volume dans l'air) en présence d'oxygène dans l'environnement ;
- Explosif, entraînant une surpression due à l'onde de pression libérée (Figure 1).

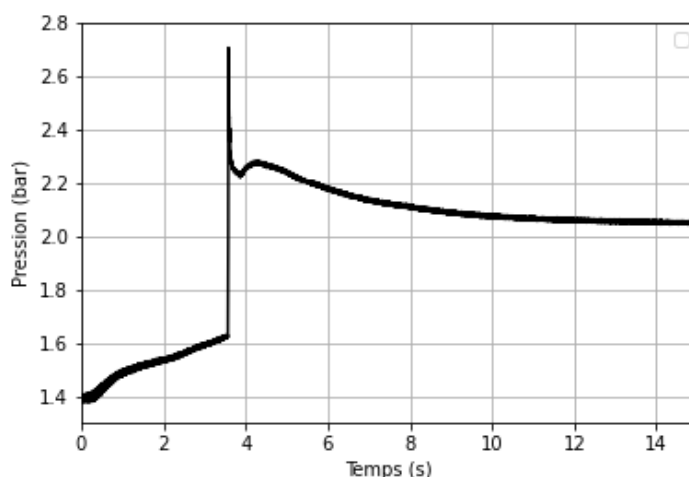


Figure 1. Evolution de la pression en fonction du temps lors d'une RSE (bille de sodium de 4 g)

### Résultats expérimentaux avec des solutions salines

Cette nouvelle campagne d'essai s'est concentrée sur l'étude de deux sels particuliers : l'acétate de sodium et l'EDTA tétrasodique. Ces sels ont été choisis en fonction de leurs performances sur la modération de la réaction ainsi que de leur coût ou d'enjeux environnementaux. Par exemple, l'acétate de sodium a été préféré à l'acétate de lithium, bien que ce dernier ait été recommandé dans la thèse de Lacroix, M. en 2014. La grille d'essais suivante (Tableau 1) correspond aux expériences réalisées lors de cette campagne.

Tableau 1. Conditions opératoires des essais réalisés

Numéro (X)	Sel	Concentration en sel (mol/L)	Masse de sodium (g)
1	Acétate de sodium	1	2
2	Acétate de sodium	2.5	2
3	Acétate de sodium	2	2
4	Acétate de sodium	1.5	2
5	Acétate de sodium	3	2
6	Acétate de sodium	1	1
7	Acétate de sodium	0.75	2
8	Acétate de sodium	1	4
9	EDTA tétrasodique	0.1	1
10	EDTA tétrasodique	0.1	2
11	EDTA tétrasodique	0.1	4
12	EDTA tétrasodique	0.05	4
13	Acétate de sodium	0.5	2
14	Acétate de sodium	2	4
15	EDTA tétrasodique	0.075	2

Chaque expérience a été réalisée deux fois, afin de déterminer la répétabilité entre deux expériences dans les mêmes conditions de fonctionnement. En plus des expériences présentées dans le tableau, six essais de contrôle (réactions sodium-eau classiques) ont également été réalisés. La Figure 2 présente les pressions maximales mesurées durant les essais réalisés avec les solutions d'acétate de sodium et d'EDTA tétrasodique pour chaque couple d'essai (X.1 et X.2 où X est le numéro de l'essai dans le Tableau 1). L'écart moyen entre deux essais répétés est de l'ordre de 15% sachant que des phénomènes de combustion ont été observés lors de certains essais et ont perturbé les valeurs de pression (en particulier les essais 6.1 et 8.2). Le montage expérimental sera prochainement modifié avec l'utilisation d'argon haute pureté en bouteilles à la place du réseau d'argon de l'installation.

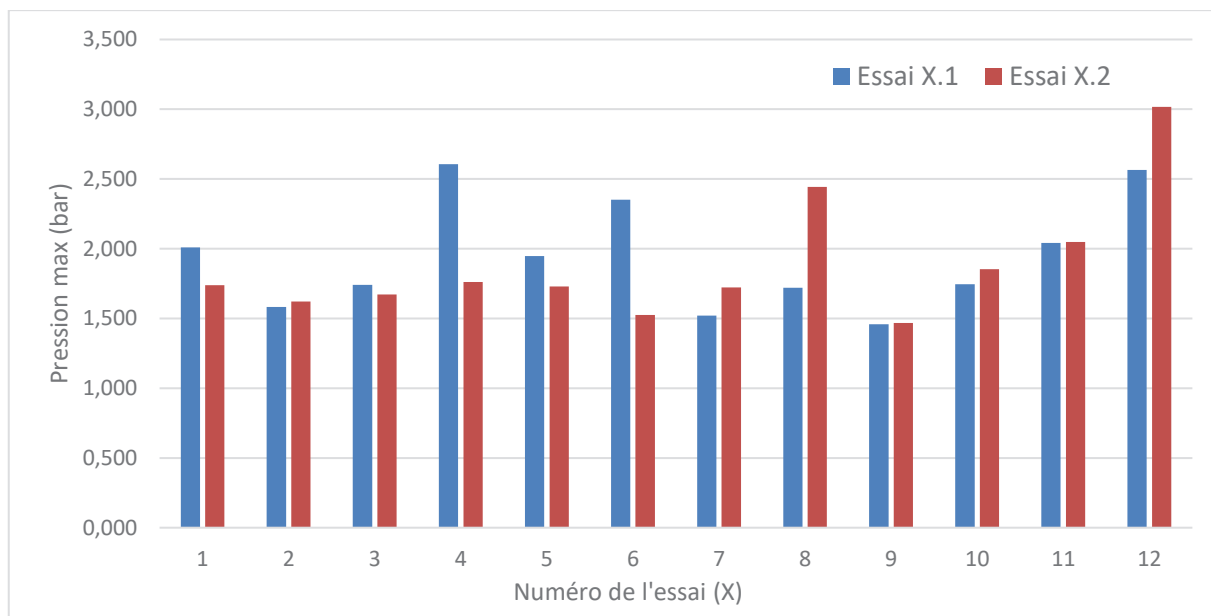


Figure 2. Synthèse des pressions maximales mesurées lors des essais de réaction sodium-solution saline

Si l'on considère les essais 2-3 (avec l'acétate de sodium) et 9-11 (avec l'EDTA tétrasodique), l'écart entre les deux essais répétés n'est que de 1,9% sur les pressions mesurées, ce qui indique une bonne répétabilité des expériences.

### **Installation expérimentale**

Les expériences ont été réalisées dans le dispositif LAVINO (lavage innovant), présenté dans la Figure 3. Ce dispositif comprend plusieurs parties dont :

- Un réacteur de 3,5 L. Pour chaque essai, 700 mL de solution ont été introduits dans le réacteur, laissant un volume total de 2,8 L de phase gazeuse ;
- Un dispositif d'introduction des billes de sodium. Ce dispositif permet de transporter la bille depuis la boîte à gants où elle a été fabriquée jusqu'au réacteur, tout en évitant le contact entre le sodium et l'air ambiant. Une fois placé au-dessus du réacteur, il est relié à un vérin pneumatique qui permet d'immerger le panier contenant la bille de sodium dans la solution ;
- Trois thermocouples (dans la solution, dans le gaz et sur la paroi du réacteur), un capteur de pression dynamique et une platine d'analyse de gaz ( $O_2$  et  $H_2$ ). Ces outils d'acquisition permettent de collecter des données sur chaque essai ;
- Une caméra rapide Phantom (1 000 – 28 000 image par seconde avec une résolution de 1 024 x 768) ainsi qu'une caméra GoPro, permettant de filmer la réaction avec plus ou moins de précision à travers les hublots du réacteur.

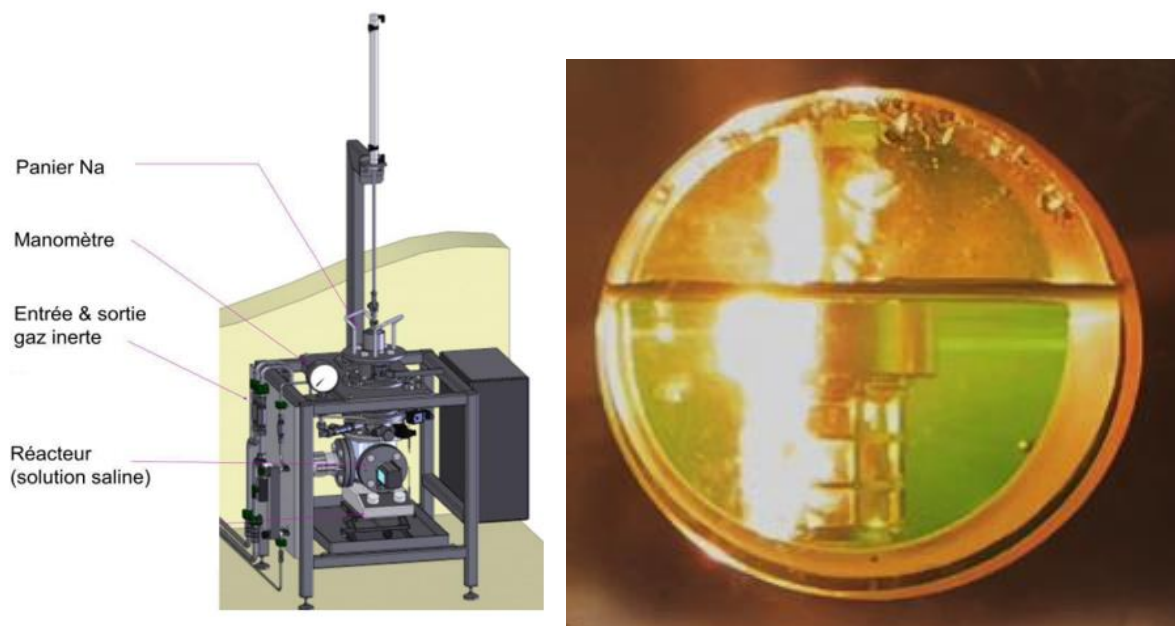


Figure 3. Schéma du dispositif LAVINO (gauche), visualisation d'une réaction sodium-eau (droite)

## **Principaux résultats**

### **Acétate de sodium**

Les courbes de la Figure 4 représentant la pression en fonction du temps permettent d'observer si la réaction est bien modérée ou non. À une concentration de 1 mol/L, le phénomène d'explosion disparaît lorsqu'une bille de 2 g réagit (en haut sur la figure), mais ce phénomène d'explosion est présent lors de la même réaction avec une bille deux fois plus lourde, donc plus épaisse (en bas à gauche). En termes de concentration, il est clair qu'une solution à 3 mol/L est plus efficace qu'une solution à 1 mol/L (en bas à droite), c'est-à-dire qu'elle limite la surpression dynamique et modère mieux les effets de la réaction. La comparaison est d'abord faite en fonction de la montée en pression, qui apparaît plus douce et plus régulière à des concentrations plus élevées. Elle est également faite en termes de temps de réaction (durée entre le contact initial entre le sodium et l'eau et la consommation totale du sodium), qui est beaucoup plus long lorsqu'on utilise une solution d'acétate de sodium à 3 mol/L.

De plus, on peut remarquer qu'avec une bille de 4 g et une concentration de 1 mol/L, le pic de pression apparaît au bout de 6 secondes, alors qu'il apparaissait au bout de 4 secondes pour une réaction sodium-eau. Ce retard peut être attribué à la différence des couches d'oxydes, mais il est fort possible qu'il soit dû à une couche ionique en solution. Cette hypothèse sera étudiée lors d'une prochaine thèse au laboratoire.

La modération de cette réaction par l'acétate de sodium est efficace. L'efficacité de cette modération augmente avec la concentration de l'électrolyte. Les essais avec l'acétate de sodium ont également mis en évidence l'impact de la masse de sodium sur la modération de la réaction à concentration similaire. Les surpressions finales enregistrées confirment que la réaction se déroule correctement, car la production d'hydrogène correspond bien à la quantité attendue.

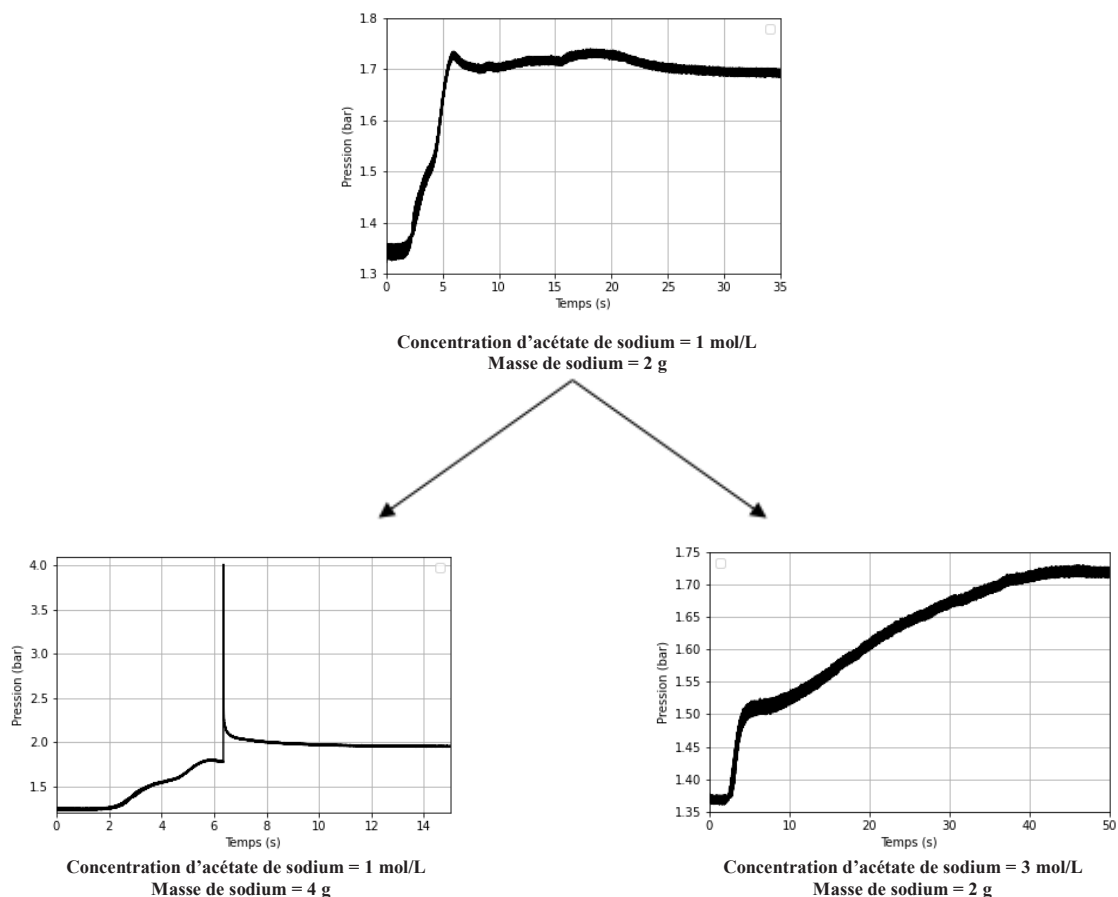


Figure 4. Réaction d'une bille de sodium avec une solution d'acétate de sodium

Il est possible de déterminer la vitesse de consommation moyenne de la bille de sodium en divisant la masse de sodium utilisée par le temps total de réaction. En faisant cela pour des essais avec la même masse de sodium (voir Figure 5, avec une bille de 2 g, moyennes réalisées pour les 2 essais à chaque concentration), on peut observer une tendance claire dans la vitesse de consommation de la bille de sodium. Ce phénomène doit être étudié dans de futures expériences afin d'être validé.

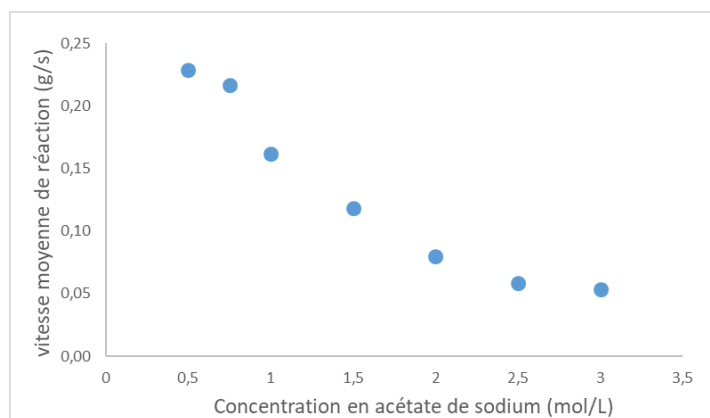


Figure 5. Vitesse de réaction moyenne en fonction de la concentration en acétate de sodium pour une bille de 2 g de sodium

La Figure 6 représente les variations de température théoriques et expérimentales lors d'essais doublés pour trois masses de sodium différentes. Plus la variation de température de la phase gazeuse est élevée, moins la variation de température de la solution ( $\Delta T_{\text{sol.exp}}$ ), correspond à celle attendue ( $\Delta T_{\text{sol.th}}$ ), à l'exception des essais avec une bille de 1 g.  $\Delta T_{\text{sol.th}}$  est calculé en considérant que la totalité de l'enthalpie de réaction est

transférée à la phase liquide, soit  $\Delta T_{sol-th} = \Delta Hr/m_{sol}C_p = 187 \cdot n_{Na}/m_{sol}C_p$  avec  $n_{Na}$  le nombre de moles initiales de sodium,  $m_{sol}$  la masse de solution saline et  $C_p$  la capacité calorifique de l'eau (4,18 kJ/Kg/K).

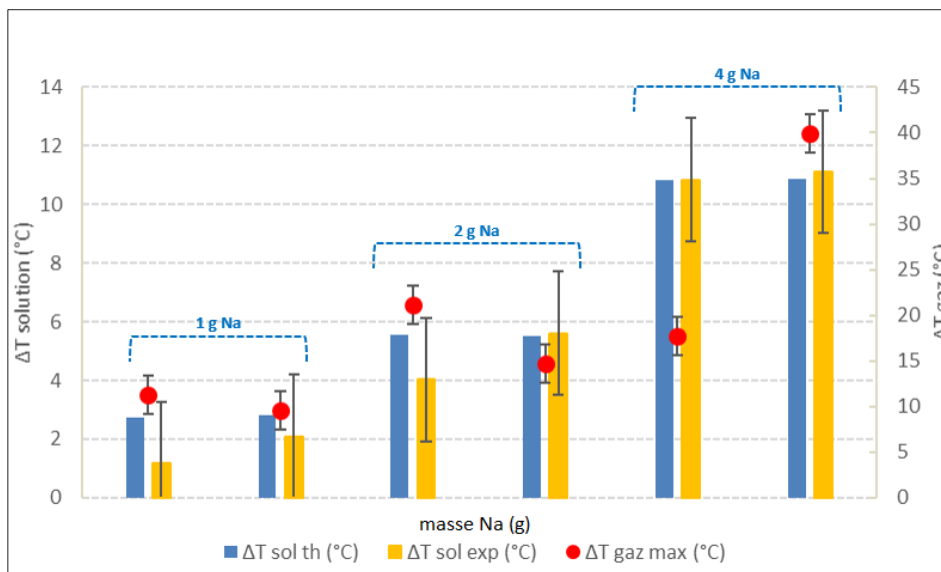


Figure 6. Variations de température pour des solutions d'acétate de sodium à 1 mol/L en fonction de la masse de la bille de sodium

Si l'on regarde en détails sur la Figure 7 les courbes de température de l'essai avec une bille de 4 g de sodium le pic de pression (lors de l'explosion) est corrélé à l'augmentation de la température en phases liquide et gazeuse, liée à l'exothermicité de la réaction dégagée dans le milieu réactionnel.

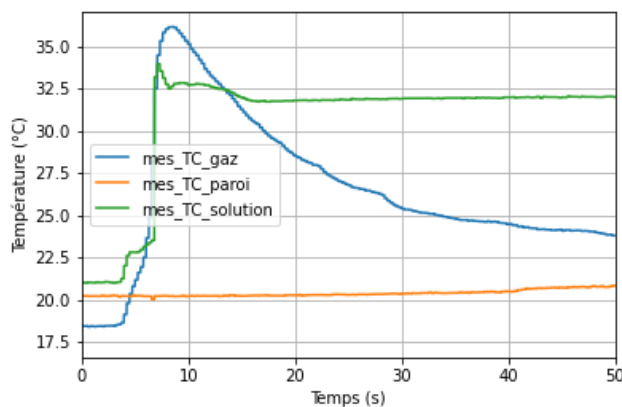


Figure 7. Suivi de températures (gaz, paroi, solution),  $m_{Na} = 4\text{ g}$ , solution d'acétate de sodium à 1 mol/L

On peut également observer sur la Figure 8 que la concentration en sel influence cette variation de température dans la phase gazeuse, la réaction étant moins violente à des concentrations élevées. La variation de température de la solution est au plus près de la valeur attendue pour les concentrations les plus élevées en acétate de sodium soit 2,5 et 3,0 mol/L.



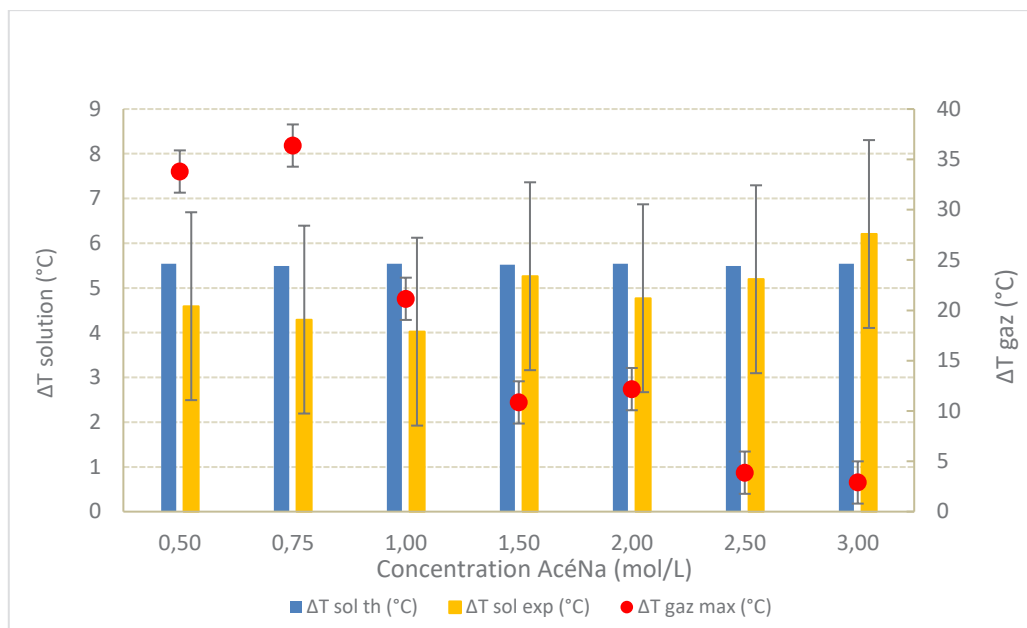


Figure 8. Variations de température pour des billes de 2 g en fonction de la concentration en acétate de sodium

### EDTA tétrasodique

Toutes ces tendances peuvent être observées dans les essais avec des solutions d'EDTA tétrasodique. En effet, pour une concentration de 0,1 mol/L, la réaction est modérée que ce soit pour une bille de 1, 2 ou 4 g ; en revanche, elle ne l'est pas pour une concentration de 0,075 mol/L avec une bille de 2 g ou une concentration de 0,05 mol/L avec une bille de 4 g.

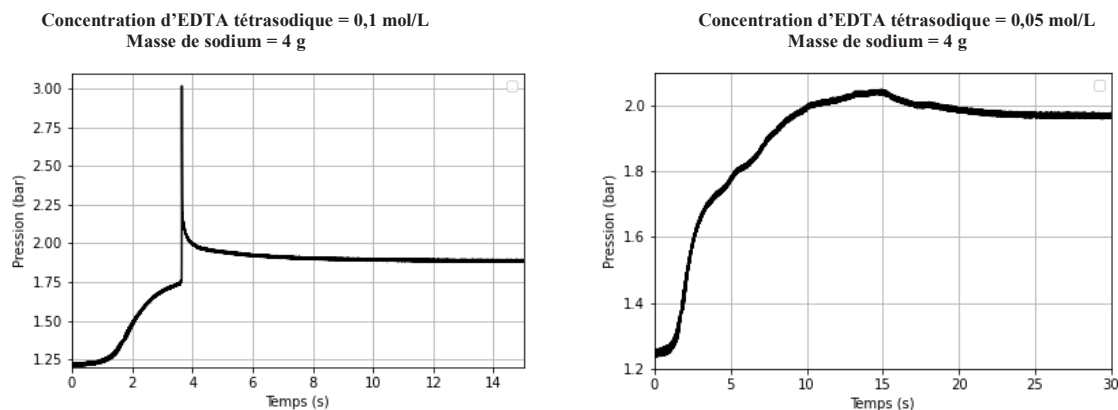


Figure 9. Réaction d'une bille de sodium avec une solution d'EDTA tétrasodique

Ces deux graphiques (Figure 9) mettent en évidence un seuil de concentration entre 0,05 mol/L et 0,1 mol/L pour modérer la réaction avec des billes de 4 g. De même, un seuil entre 0,075 mol/L et 0,1 mol/L est valable pour des billes de 2 g. Comme pour les essais à l'acétate de sodium, il est possible de déterminer des taux de consommation du sodium expérimentaux. Ayant réalisé moins d'essais avec ce sel en raison de la plage de concentration plus étroite, la conclusion est qu'une bille de 2 g et une bille de 4 g se consomment à la même vitesse à une concentration de 0,1 mol/L. En effet, ces deux expériences ont conduit à une vitesse de consommation d'environ 0,27 g/s. A l'inverse, une bille de 1 gramme a une vitesse de consommation plus lente, d'environ 0,06 g/s.

Les graphiques présentés Figure 10 et Figure 11 montrent que lors des expériences avec des billes de 1 gramme, la variation de température est plus faible que prévu. De plus, il semble que lorsque le phénomène d'explosion se produit, la variation de température soit plus proche de la théorie. Cependant, la température dans la phase gazeuse ne semble pas dépendre de la masse de sodium impliquée, ni de la concentration en

EDTA tétrasodique de la solution. Cela signifie que la forte élévation de température dans la phase gazeuse n'est pas seulement liée à la quantité de dihydrogène produite mais également au phénomène de combustion du sodium.

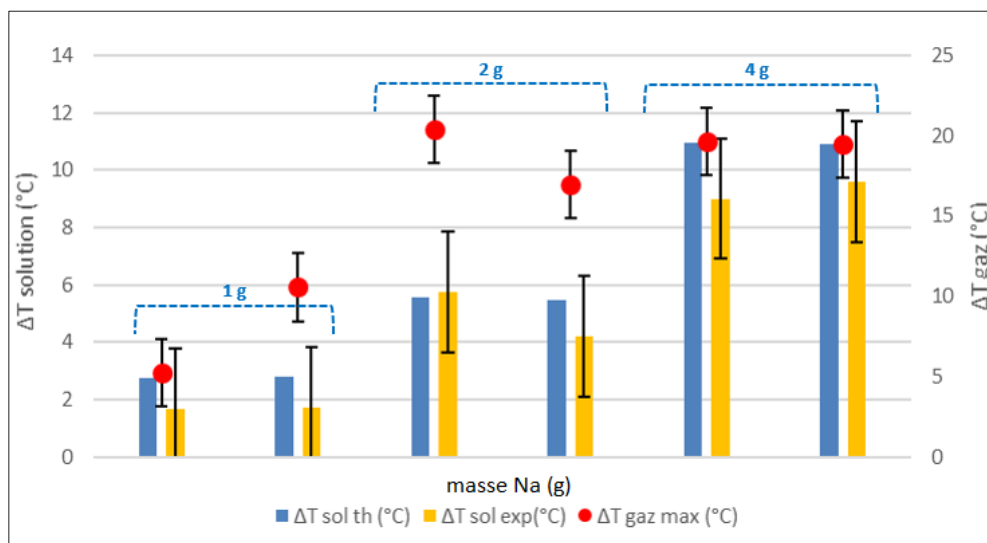


Figure 10. Variations de température pour des solutions d'EDTA tétrasodique à 0,1 mol/L en fonction du rapport masse/surface

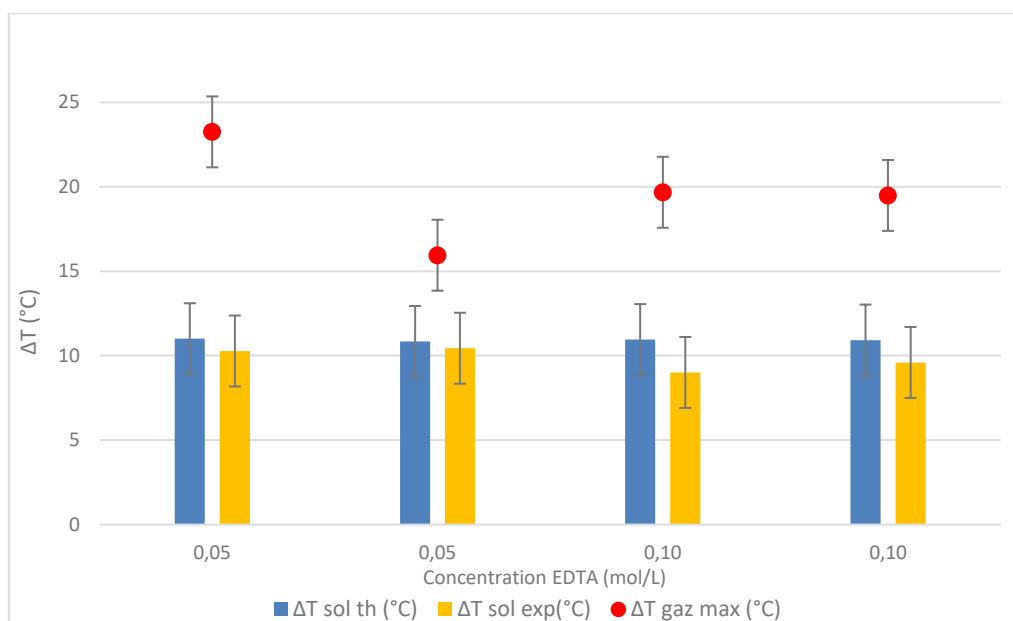


Figure 11. Variations de température pour des billes de 4 g en fonction de la concentration en EDTA tétrasodique

## Conclusion

Ces résultats expérimentaux fournissent des premières tendances dans la modulation de la réaction sodium-eau. Afin d'améliorer les résultats, dans le but d'établir la cinétique de la réaction, les expériences futures seront réalisées avec quelques modifications. Des moules à masses spécifiques seront utilisés pour fabriquer les billes de sodium dans un environnement d'argon pur. Cette modification permettra de confirmer les seuils de concentration (billes parfaitement sphériques, pas de croûte d'oxyde en surface). De plus, des évolutions du dispositif LAVINO seront réalisées afin de pouvoir collecter des échantillons de la solution liquide et du gaz au cours de la réaction. Ces modifications permettront de déterminer les cinétiques de réaction dans un

futur proche. Afin d'optimiser le nombre d'essais à réaliser et exploiter les résultats lors du scale-up du procédé à l'échelle industrielle, la méthodologie des plans d'expériences sera utilisée.

### **Remerciements**

Les auteurs remercient l'ancienne équipe de recherche qui a travaillé sur ce sujet au CEA Cadarache ainsi que les chefs du projet et les chefs de laboratoire, service et département pour leur soutien financier et matériel.

### **Références bibliographiques**

Rodriguez, G., Le caloporteur sodium, Tech Ingénieur, BN 3680v2, 2021

Lacroix, M., *Étude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le lavage d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium*, doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014

Lacroix, M., Lorcet, H., Perrais, C., *Procédé de traitement du sodium par une solution de sel aqueux et procédé de lavage d'assemblages combustibles de réacteur nucléaire utilisant ledit procédé de traitement*, WO2015/110480 A1, 2015