

Contrôle électromagnétique des transferts de masse à l'interface entre une phase saline et une phase liquide à haute température

B. Saadi¹, M. Allibert², Y. Fautrelle¹ and J. Etay¹

¹ CNRS-EPM-Madylam BP 95 38402 St Martin d'Heres Cedex France

² 23 Av. Marcellin Berthelot 38100 Grenoble France

email de l'auteur à contacter : Yves.Fautrelle@hmg.inpg.fr

Résumé :

Nous présentons des expériences, utilisant la technique du creuset froid, dans lesquelles des lanthanides, ou d'autres éléments, sont transférés d'une phase saline fluorée vers une phase métallique liquide contenant un agent réducteur tel le Lithium. Du ZrF₄ (5 % mol), ou bien du CeF₃ (2 % mol), est dissous dans du LiF. Un alliage métallique Sb-Li contenant 5 ou 10 % at de Lithium, est mis en contact de la phase saline à $t = 0$. Le taux de transfert est déduit des analyses ICP post mortem effectuées sur des échantillons prélevés dans le métal à pas de temps donnés. La cinétique du transfert est très rapide et dépend de l'agitation électromagnétique.

Abstract :

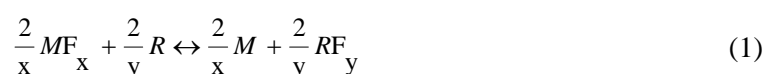
Experimental studies on the extraction of lanthanides and other element from a fluorinated salt into a liquid metal phase containing a reducing agent such as Lithium have been performed by using a cold crucible electromagnetic system. The rate of transfer is found to be rapid and depends on the way the stirring is carrying out. ZrF₄ (5% mol), or CeF₃ (2% mol), is dissolved in a LiF salt phase. A Sb-Li metallic alloy, containing 5 or 10 % wt Lithium, is poured under the molten salt at time $t = 0$. Metallic samples were taken from the bulk at given time intervals. The samples are then analyzed by optical ICP. The transfer rate and kinetics are deduced from experimental data. Some insights o such pyrometallurgical treatment are deduced.

Mots-clefs : procédés pyrométallurgiques, transferts de masse, brassage électromagnétique.

1 Introduction

Les études relatives aux cinétiques des transferts de masse à hautes températures entre deux phases liquides ont montré qu'en général, ces cinétiques sont contrôlées par la diffusion des espèces à travers les couches limites voisines de l'interface liquide/liquide (Richardson, 1974). Ainsi le brassage de tels systèmes est un facteur important pour contrôler le taux de réaction d'oxydoréduction, comme c'est le cas par exemple dans certaines applications métallurgiques.

Comme illustré sur la figure 1, nous étudions la cinétique du transfert d'un élément M présent initialement dans la seule phase saline vers une phase métallique liquide. MF_x est réduit par le réducteur métallique R , conformément à l'équation d'oxydoréduction suivante exprimée pour une mole de F_2 :



Nous étudions le transfert du Zinc sous forme ZrF_4 et du Cérium sous forme CeF_3 d'une phase saline fluorée vers une phase métallique dans laquelle le Lithium joue le rôle d'un réducteur. Le brassage électromagnétique utilisé pour augmenter les transferts de masse est celui proposé par Perrier et al. [2002].

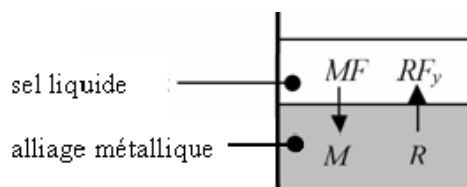


Figure 1. Schéma du procédé de transfert de masse lié à une relation d'oxydoréduction entre un sel fluoré et un alliage métallique liquides.

Dans notre étude, et par analogie avec ce qui est choisi lorsque l'interface est à l'équilibre thermodynamique, la cinétique de transfert k , mesurée en $[m.s^{-1}]$, de l'élément M est définie comme :

$$k = t \cdot \frac{V}{A} \cdot \text{Ln} \left(\frac{[M]_o - [M]_{final}}{[M](t) - [M]_{final}} \right) \quad (2)$$

où t est le temps mesuré en $[s]$; V le volume en $[m^3]$, et A l'aire interfaciale en $[m^2]$ tandis que $[M](t)$, $[M]_o$, $[M]_{final}$ sont les concentrations en élément M aux instants t , initial et final.

2 Description de l'expérience

L'installation expérimentale utilisée pour étudier la cinétique du transfert de ZrF_4 ou de CeF_3 est illustrée sur la figure 2. Le dispositif complet a été décrit dans Lemort et al. [2]. Le chauffage et le brassage sont obtenus grâce l'utilisation d'un courant électrique I présentant deux fréquences distinctes :

$$I = I_o \cos \omega_1 t (1 + \alpha \cos \omega_2 t) \quad (3)$$

où I_o est l'amplitude du courant électrique inducteur, t le temps, ω_1 et ω_2 , avec $\omega_2 \ll \omega_1$ les pulsations du courant, et α l'amplitude de la modulation.

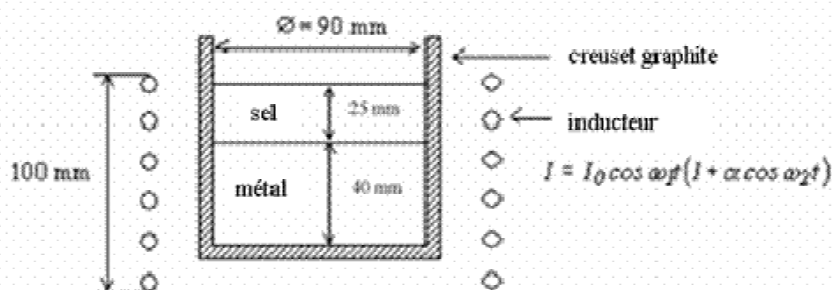


Figure 2. Dispositif expérimental avec courant inductif à deux fréquences.

Dans les cas présentés, $f_1 = \omega_1/2\pi = 14,586 \text{ kHz}$ et $f_2 = \omega_2/2\pi = 4,8 \text{ Hz}$. La pulsation ω_2 est choisie égale à la première pulsation naturelle de l'interface [Perrier al. [3]]. Cet ajustement est vérifié de visu pendant les expériences : pour cette fréquence l'interface est la plus agitée. Pour décrire simplement ce qui se passe dans notre système, nous pouvons dire que la partie moyenne de la puissance injectée dans la charge sert à fondre, maintenir en température et agiter le cœur du bain, tandis que sa partie pulsée à basse fréquence sert à agiter l'interface.

La relation empirique entre le courant électrique inducteur I_{eff} et le champ magnétique B_z en l'absence de charge est mesurée :

$$B_z(mT_{eff}) = 0.012 \cdot I(A_{eff}) + 0.19 \quad (4)$$

ZrF_4 (5 mol%) ou CeF_3 (2 mol%) est dissous dans un sel LiF. Un alliage métallique $Sb-Li$ contenant 5 ou 10 % atomique de Lithium, est mis en contact avec le sel au temps $t = 0$. A intervalles réguliers, trois grammes d'alliage métallique sont prélevés. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP optique.

Les équations d'oxydoréduction associées à ces alliages sont :



Les tableaux 1 and 2 résument les conditions expérimentales.

Tableau 1 – Conditions expérimentales associées au transfert de Zr.
Masses initiales : Sb = 1600g et LiF = 200g

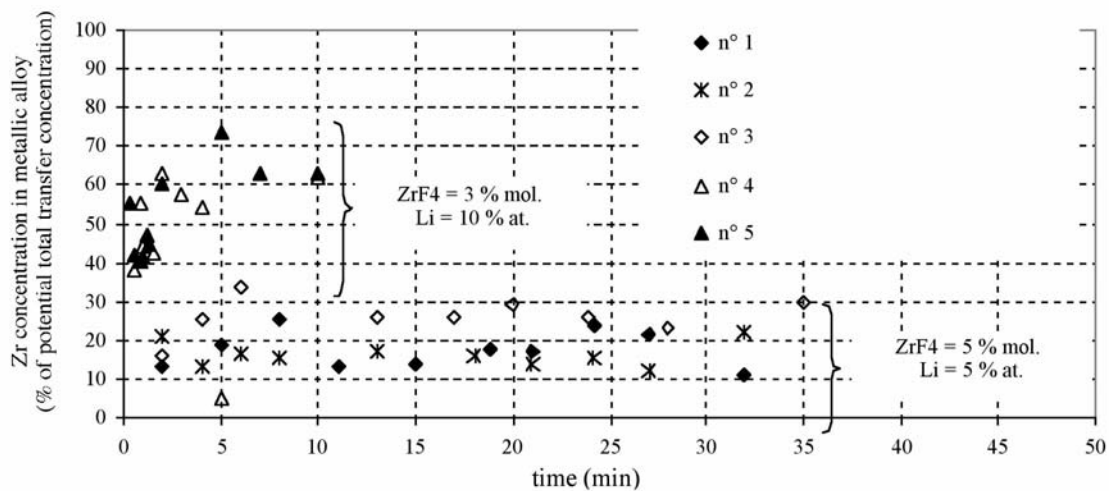
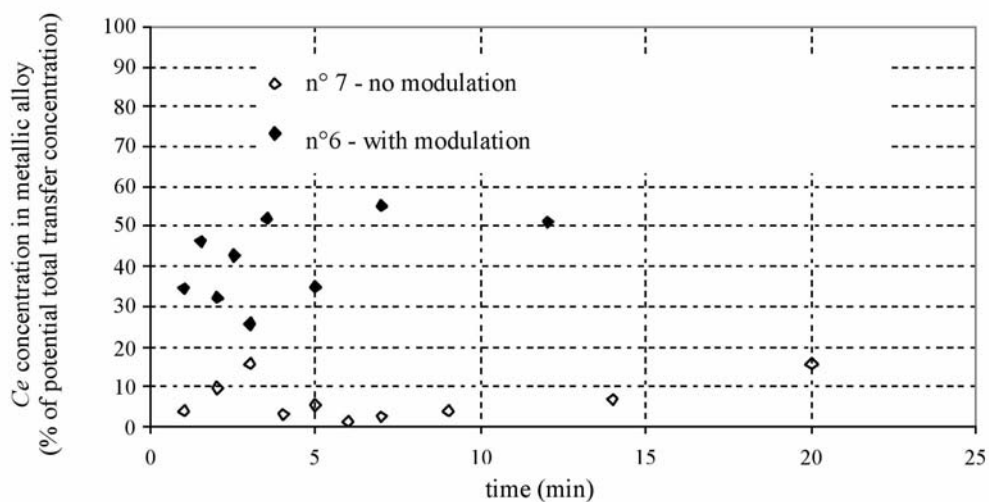
n°	ZrF ₄ initial % mol.	Li initial % at.	I _o (A _{eff})	modulation
1	5	5	466	oui
2	5	5	466.7	oui
3	5	5	466	non
4	3	10	490,5	non
5	3	10	454	oui

Tableau 2 – Conditions expérimentales associées au transfert de Ce.
Masses initiales Sb = 1600g and LiF = 200g

n°	CeF ₃ initial % mol.	Li initial % at.	I (A _{eff})	modulation
6	2	10	478	non
7	2	10	459	oui

3 Résultats expérimentaux

La vitesse caractéristique du brassage électromagnétique est environ égale à 2 cm.s^{-1} . Les résultats des expériences sont portés sur la figure 3 pour le Zirconium et la figure 4 pour le Cérium.

Figure 3 – Evolution temporelle de la concentration en Zr , paramètres du tableau 1Figure 4 – Evolution temporelle de la concentration en Ce - paramètres du tableau 2

Sur ces figures, nous voyons que, pour tous les tests, l'équilibre est atteint au bout de 2 minutes. Les cinétiques, calculées sur les 2 premiers points seulement sont reportées dans le tableau 3.

Table 3 – Cinétiques calculées à partir des figures 3 and 4

n°	élément réduit	modulation	I (Aeff)	T (°C)	k (ms^{-1})
1	Zr	oui	466	990 °C	$(2,2 \pm 0,28).10^{-4}$
2	Zr	oui	466,7	1020 °C	$(1,21 \pm 0,26).10^{-4}$
3	Zr	non	466	960 °C	$(2,73 \pm 0,28).10^{-4}$
4	Zr	non	490	1000 °C	$(1,45 \pm 0,24).10^{-3}$
5	Zr	oui	478	970 °C	$(2,36 \pm 1,22).10^{-3}$
6	Ce	oui	459	980 °C	$(6,84 \pm 0,73).10^{-4}$
7	Ce	non	478	970 °C	$(2,35 \pm 0,54).10^{-4}$

Dans les 5 cas relatifs au transfert de Zirconium, nous voyons que la modulation du courant inducteur, et donc l'état d'agitation de l'interface, n'influence pas la valeur de la cinétique. Par contre, la concentration initiale en Lithium de l'alliage métallique est un paramètre clé de cette valeur. Ce résultat confirme que la chimie du Zirconium est étrange et qu'elle ne suit pas simplement l'équation d'oxydoréduction (5). Ceci est aussi confirmé tant par les micrographies du sel après expérience (figure 5) que par les calculs de la constante d'équilibre (figure 6). Sur la figure 5, nous voyons des particules de Zirconium (métal ou sous forme de Zirconite) dans la phase saline. Ceci signifie, comme déjà remarqué par Lemort [2005], que le Zirconium peut, parfois être réduit loin de l'interface. La figure 6 présente des résultats analytiques obtenus en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint après 2 minutes d'expérience. Une telle courbe devrait présenter une pente de -4 pour la réaction (5). En considérant que Zr est présent dans le sel sous forme de ZrF_2 , cette pente devrait être de -2. La pente trouvée expérimentalement est très différente, nous pouvons dire qu'aucune de ces 2 hypothèses n'est vérifiée. Ceci signifie que la réaction chimique qui a lieu dans notre système n'est pas régie par l'équation (5) et que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, c'est à dire que la réaction est bloquée par un phénomène inconnu.

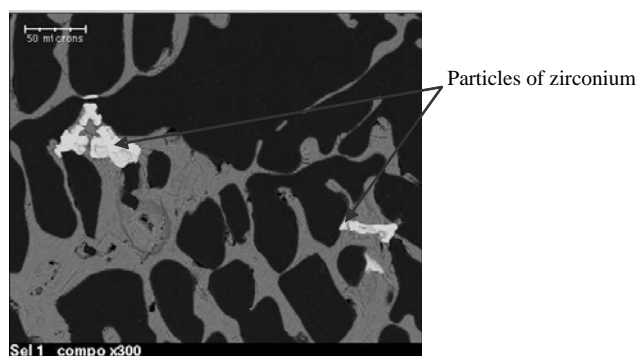


Figure 5. Particules de Zirconium métallique présent dans la phase saline et mis en évidence par microscopie électronique.

La cinétique du transfert du Cérium est aussi une cinétique rapide. Contrairement à celle du Zirconium, cette cinétique est sensible à l'agitation d'interface. Cette dernière multiplie par 3 la cinétique et par 6 le taux de transfert. Il n'y a pas de Cérium métallique présent dans la phase saline après expérience.

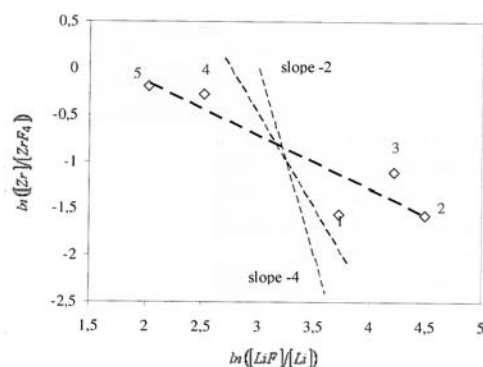


FIG. 6 – Graphe du calcul des constantes d'équilibre. La droite de pente -4 correspond à l'équation (5)

4 Conclusions

Une étude expérimentale relative au transfert de Zr et de Ce d'un sel fluoré vers une matrice métallique à base d'antimoine a été menée à bien en utilisant un procédé pyrométallurgique. Bien que le nombre de points de mesure soit réduit, nous pouvons dire que :

- pour les deux éléments considérés, la cinétique de transfert est élevée,
- le taux de transfert dépend de l'élément considéré,
- la cinétique de transfert du Zirconium n'est pas affectée par l'agitation de l'interface, mais qu'elle est fortement dépendante de la concentration en lithium dans l'alliage métallique,
- la cinétique du cérium est multipliée par 3 et le taux de transfert par 6 par l'agitation de l'interface.

Pour mieux comprendre le comportement du Zirconium, des expériences complémentaires sont nécessaires. Elles devront prendre en compte, entre autre, une variation de la concentration initiale en Lithium dans l'alliage métallique.

Remerciements :

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un Programme Concerté de Recherche CNRS relatif à la mise en œuvre d'une unité de retraitement du futur réacteur nucléaire fonctionnant sur un cycle Th/233U.

Références

- D. Perrier, Y. Fautrelle, J. Etay, F. Lemort and R. Boen, *Mass transfer control between a molten salt and a liquid metal using a two frequency magnetic field*. 5th International Conference on "Fundamental and applied MHD" (2002) 16-20 September, Ramatuelle, France. pp III-39 à III-44
- F. Lemort, R. Boen, M. Allibert, D. Perrier, Y. Fautrelle, J. Etay (2005) *Kinetics of the actinides-lanthanides separation: mass transfer between molten fluorides and liquid metal at high temperatures*, Journal of Nuclear Materials 336, 163.
- D. Perrier, Y. Fautrelle and J. Etay (2003) *Experimental and theoretical studies of the motion generated by a two-frequency magnetic field at the free surface of a gallium pool*, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 34B, pp. 669-678.