

Mesure de la cinétique d'extraction réductrice liquide-liquide de lanthanides d'un sel fondu vers un alliage métallique brassé électromagnétiquement

C. COURTESSOLE^a, J. ETAY^a

a. CNRS-SIMaP-EPM, 1340 rue de la piscine, 38402 SAINT-MARTIN D'HÈRES

Résumé :

Dans ce travail, un dispositif électromagnétique est utilisé pour étudier les transferts de masse aux interfaces liquide-liquide dans un procédé pyrométallurgique. Le transfert de plusieurs lanthanides (cérium, néodyme et samarium) est réalisé. Un contacteur liquide-liquide est utilisé pour fondre séparément un sel fluoré et un alliage métallique. Le métal coule ensuite sous le sel fondu et des échantillons sont prélevés à des instants choisis par l'expérimentateur et analysés afin de déterminer le rendement de l'extraction ainsi que sa cinétique.

Abstract :

In the present work, we use a specific electromagnetic device to study mass transfers through liquid-liquid interface in a pyrometallurgical process. Transfer of various lanthanides (cerium, neodymium and samarium) is achieved. A liquid-liquid contactor is used to melt separately a fluorinated salt and a metallic alloy. Then, the metal is poured under the molten salt and samples are taken and analyzed to determine the extraction efficiency and its kinetic.

Mots clefs : pyrométallurgie, expérience de transfert de masse, brassage électromagnétique.

1 Introduction

Le MSFR (Molten Salt Fast Reactor) est un des six concepts de réacteur nucléaire de 4^{ème} génération sélectionné par le forum international de génération IV [1]. Ce concept présente plusieurs particularités : son combustible est un sel fluoré fondu servant également de caloporteur et ce réacteur doit nécessairement être associé à une unité de retraitement en ligne pour assurer la criticité neutronique du cœur. Cette unité de retraitement doit notamment permettre d'extraire les composés gazeux mais également de séparer les autres produits de fission, en particulier les lanthanides qui sont des déchets ultimes, des actinides produits en cœur et devant y être réinjectés pour y être incinérés. La séparation actinides/lanthanides peut être réalisée par des procédés hydrométallurgiques de type PUREX ou pyrométallurgiques qui mettent en œuvre des métaux liquides et des sels fondus à haute température. Par ailleurs, ce type de procédé présente les avantages suivants :

- i) Les solvants employés sont insensibles à la radiolyse ; ils permettent donc de traiter des charges fortement irradiantes.
- ii) L'absence d'hydrogène, modérateur de neutron, offre des contraintes de criticité plus favorables qu'en milieux aqueux.
- iii) Leur mise en œuvre est plus compacte et nécessite des volumes de solvants inférieurs à ce que l'on peut rencontrer en hydrométallurgie.

Parmi les différents procédés pyrométallurgiques, l'extraction réductrice liquide-liquide est aujourd'hui une des voies les plus prometteuses pour réaliser ce type d'opération. Cette technique, déjà employée en métallurgie extractive lors du traitement des poches d'acier par exemple, permet de transférer des éléments entre deux phases immiscibles (généralement un métal liquide et un sel ou un oxyde fondu) au moyen d'une

réaction d'oxydo-réduction se déroulant à l'interface entre les deux phases immiscibles. La cinétique de transfert est généralement limitée par le transfert de masse des différentes espèces réactives au voisinage de l'interface et donc de l'agitation des phases et de l'interface elle-même ; la cinétique chimique des réactions d'oxydo-réduction étant le plus souvent très rapide à ces températures de travail.

Afin d'améliorer les transferts de masse, l'utilisation de forces électromagnétiques permettant de brasser sans contact matériel le cœur des bains ainsi que l'interface a été étudiée. Les cinétiques d'extraction de trois lanthanides (cérium, néodyme, samarium) ont été établies expérimentalement. Une étude préalable conduit à travailler sur le couple fluorure de lithium/antimoine et à utiliser le lithium comme agent réducteur.

Après avoir rappelé le principe de l'extraction réductrice et décrit le modèle utilisé pour interpréter les données expérimentales, l'installation expérimentale mise en œuvre pour étudier ces transferts est présentée. Les résultats obtenus sont ensuite discutés.

2 Extraction réductrice liquide-liquide

À la différence de l'extraction liquide-liquide par simple partage (intervenant notamment dans des procédés hydrométallurgiques), l'extraction réductrice liquide-liquide repose sur une réaction d'oxydo-réduction se déroulant à l'interface entre deux solvants immiscibles; il n'y a donc pas transfert d'un seul composé mais de deux (figure 1). Dans notre cas, le fluorure de lithium s'est imposé comme solvant salin puisqu'il entrerait à hauteur de 75 mol. % dans la composition du sel du MSFR alors que l'antimoine a été retenu comme solvant métallique au vue de ses propriétés physiques (point de fusion adapté à celui du sel, volatilité faible et densité différente du fluorure de lithium permettant la séparation des deux phases par simple décantation) et thermodynamiques (chimiquement inerte vis-à-vis du fluorure de lithium et favorable à la séparation actinides/lanthanides).

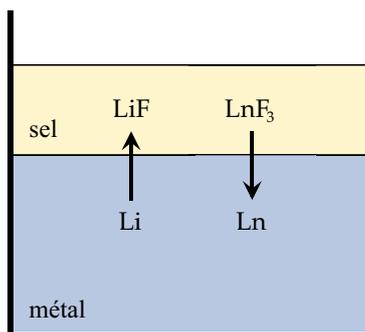
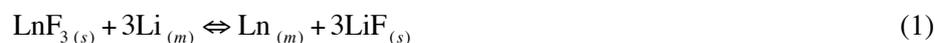


FIG. 1 – Schéma de principe de l'extraction réductrice liquide-liquide.

Pour permettre la réaction d'oxydo-réduction, du lithium (Li) est en solution dans l'antimoine. Il permet de réduire les lanthanides (Ln) initialement présents sous leur forme oxydée (fluorure de lanthanides : LnF_3) dans le sel. Les espèces réduites n'étant solubles que dans le métal liquide alors que les espèces oxydées sont uniquement solubles dans le sel fondu, il en résulte le transfert de masse du lanthanide du sel vers le métal et du lithium du métal vers le sel d'après la réaction suivante se déroulant à l'interface entre les deux fluides :



L'extraction étant rendue possible par une réaction hétérogène à l'interface entre deux fluides, sa cinétique peut être contrôlée par :

- i) la vitesse de la réaction chimique se déroulant à l'interface ;
- ii) le transport convecto-diffusif des réactifs de part et d'autre de l'interface ;

Cependant, dans ce type de procédé, la réaction chimique est rarement l'étape cinétiquement limitante ; la cinétique du transfert de masse est donc, le plus souvent, dépendante du brassage des phases et de l'interface elle-même.

3 Modèle cinétique

Différents modèles permettent de décrire le transfert de masse des espèces réactives au voisinage de l'interface. Ici, les coefficients de transfert de masse sont déduits d'un modèle très simple permettant de

décrire les transferts de masse aux interfaces et développé par Lewis et Whitman [2]. Ce modèle suppose que la résistance aux transferts est uniquement localisée dans deux films minces stationnaires situés de part et d'autre de l'interface (figure 2). Au sein de ces sous-couches, le transport est uniquement contrôlé par la diffusion moléculaire alors qu'à l'extérieur, les phases sont considérées comme étant suffisamment agitées pour être chimiquement homogènes.

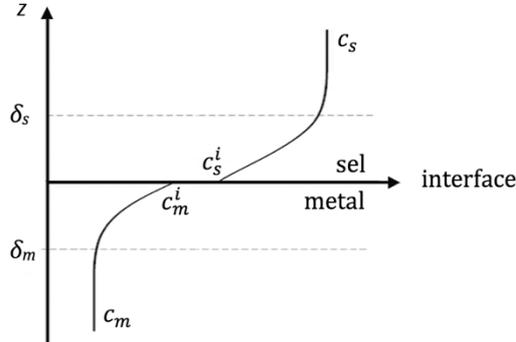


FIG. 2 – Schéma de principe de l'extraction réductrice liquide-liquide.

Les densités de flux de masse d'une espèce dans les phases saline et métallique sont données par la loi de Fick et s'écrivent respectivement :

$$j_s = -D_s \frac{\partial c_s}{\partial z} \approx -k_s [c_s(t) - c_s^i(t)] \quad (2)$$

$$j_m = -D_m \frac{\partial c_m}{\partial z} \approx -k_m [c_m^i(t) - c_m(t)] \quad (3)$$

où D_s et D_m sont respectivement les coefficients de diffusion de l'espèce considérée dans le sel et dans le métal (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c_s et c_m les concentrations molaires au cœur des bains dans le sel ou le métal (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), c_s^i et c_m^i les concentrations à l'interface coté métal et sel, et k_s et k_m sont les coefficients de transfert de masse de l'espèce considérée dans le sel et le métal (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ; $k_s = D_s / \delta_s$ et $k_m = D_m / \delta_m$ où δ_s et δ_m sont les épaisseurs des sous-couches à l'interface coté sel et métal (figure 2).

En considérant que la réaction chimique n'est pas l'étape cinétiquement limitante, les concentrations à l'interface sont, à chaque instant, égales aux concentrations à l'équilibre notées c_s^{eq} et c_m^{eq} ce qui permet d'écrire

$$P = \frac{c_m^{eq}}{c_s^{eq}} = \frac{c_m^i(t)}{c_s^i(t)} \quad (4)$$

où P est le coefficient de partage.

Dès que le régime établi est atteint, (quelques secondes après la mise en contact des deux phases), $j_m = j_s = j$. Ceci conduit à

$$c_s^i(t) = \frac{k_s}{k_s + k_m P} c_s(t) + \frac{k_m}{k_s + k_m P} c_m(t) \quad (5)$$

En réintroduisant cette expression dans l'équation 2, et en définissant le coefficient de transfert global k comme

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_m P} \quad (6)$$

la densité de flux de masse s'écrit finalement

$$j(t) = k \left[\frac{1}{P} c_m(t) - c_s(t) \right] \quad (7)$$

Suivant les valeurs de k_m , k_s et P , trois régimes de transfert de masse possibles peuvent être identifiés :

- i) $k_s \ll k_m P$, $k \approx k_s$; la cinétique d'extraction est contrôlée par la diffusion dans la sous-couche saline.
- ii) $k_s \gg k_m P$, $k \approx k_m P$; la cinétique d'extraction est contrôlée par la diffusion dans la sous-couche métallique.
- iii) $k_s \approx k_m P$; la cinétique est contrôlée par la diffusion dans les deux sous-couches.

Durant l'expérience, des prélèvements sont réalisés dans chacune des phases à différents instants. Il est ainsi possible de déduire la constante de transfert de masse dans le métal des lanthanides par exemple puisque

$$\frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = -j(t) \frac{A}{V_m} = \frac{k_m A}{V_m} [c_m^i(t) - c_m(t)] \quad (8)$$

où V_m est le volume de métal et A est l'aire interfaciale.

En admettant que $c_m^i(t) = c_m^{eq}$ et étant donné que la concentration en lanthanide dans le métal est nulle à l'instant $t = 0$, la solution de l'équation 9 est

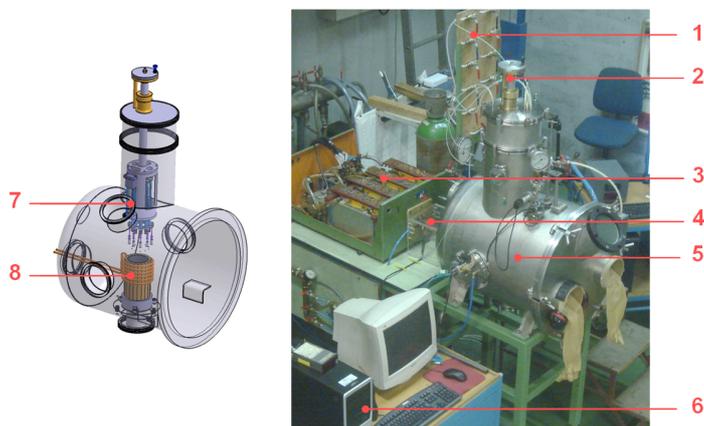
$$\ln \left(1 - \frac{c_m(t)}{c_m^{eq}} \right) = -\frac{t}{\tau_m} \quad (9)$$

où $\tau_m = \frac{V_m}{k_m A}$ est la constante du temps caractéristique du transfert de masse dans le métal.

Ainsi, en suivant la concentration en lanthanide dans le métal liquide au cours du temps, il est possible de déterminer la constante de transfert de masse k_m en identifiant la concentration finale c_m^f à la concentration d'équilibre c_m^{eq} .

Ce modèle permet également de comparer les résultats expérimentaux entre eux.

4 Installation expérimentale



1- Tableau d'aspiration 2- Dispositif de mise en place du carrousel de prélèvements 3- Coffret de capacités 4- Sonde Rogowski 5- Enceinte de type boîte à gants 6- Ordinateur de pilotage et de mesures 7- Carrousel avec tiges de prélèvements 8- Inducteur et creuset froid

FIG. 3 – Schéma et photographie de l'installation expérimentale.

L'installation expérimentale a été mise en œuvre et décrite par Perrier et al. [3] et a été amendée depuis. Un schéma et une photographie de son état actuel sont représentés sur la figure 3. Cette installation est constituée d'une enceinte boîte-à-gants permettant de travailler sous atmosphère inerte et dans laquelle des passages sont aménagés de façon à permettre l'alimentation électrique de l'inducteur, la visualisation et l'échantillonnage du métal et du sel au cours des essais. Le contacteur liquide-liquide est composé de deux creusets concentriques en graphite placés dans un creuset froid destiné à maintenir une température raisonnable dans l'enceinte durant toute la durée de l'expérience (figure 4). Ce creuset permet également de sécuriser l'installation dans l'éventualité où l'un des deux creusets en graphite viendrait à se briser au cours

d'un essai. Ce contacteur permet de fondre séparément environ 1600 g (250 cm³) d'antimoine-lithium à 10 mol. % élaboré précédemment dans cette même enceinte et 200 g (125 cm³) de fluorure de lithium au moyen d'un inducteur de six spires entourant le creuset froid.

Une fois les deux solvants fondus, le creuset intérieur contenant l'alliage métallique est levé (figure 5) si bien que le métal liquide peut s'écouler sous le sel (placé dans le creuset extérieur) par un trou de 6 mm de diamètre percé au fond du creuset. Cette procédure permet d'éviter l'oxydation de l'interface sel-métal qui pourrait intervenir et fausser ainsi les résultats. Le système de prélèvements d'échantillons est ensuite descendu au-dessus du bain. Il consiste en un carrousel sur lequel sont montés dix tubes en quartz dans lesquels le métal liquide peut être aspiré ainsi que dix masses thermiques en acier inoxydable qui sont plongées simultanément dans le bain et sur lesquelles le sel vient se figer. L'expérimentateur pilote ce système de prélèvement depuis l'extérieur de l'enceinte, il peut choisir les instants auxquels sont réalisés les prélèvements ; les premiers échantillons étant pris au mieux dans la minute suivant la mise en contact des deux solvants. Les échantillons ainsi que les lingots finaux de métal et de sel sont analysés a posteriori par ICP-AES. Au cours des expériences, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel et l'intensité ainsi que la fréquence du courant circulant dans l'inducteur sont mesurées à l'aide d'une sonde Rogowski reliée à une centrale d'acquisition.

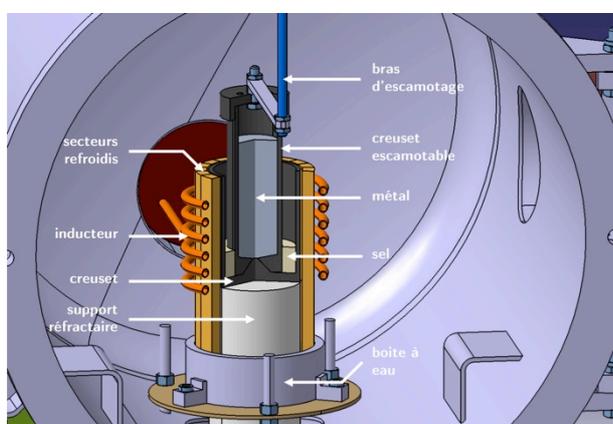


FIG. 4 – Schéma du contacteur lors de la fusion séparée du métal et du sel.

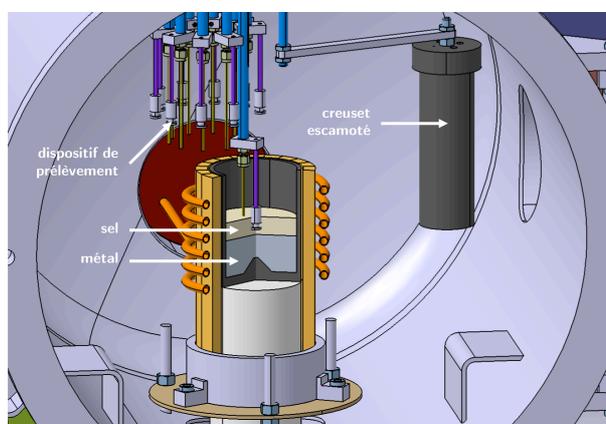


FIG. 5 – Schéma du contacteur après mise en contact des deux solvants.

5 Résultats

Les expériences ont été menées dans les mêmes conditions pour l'extraction des trois lanthanides. L'intensité efficace du courant est de l'ordre de 440 A et la fréquence est de 13,5 kHz. Ces conditions nous permettent de réaliser l'extraction à une température proche de 950 °C. Les concentrations initiales en fluorure de lanthanides dans le sel sont toutes de 2 mol. % ce qui correspond à un peu plus de 30 g de fluorure de lanthanide.

Dans ces conditions, les calculs thermodynamiques réalisés sans prendre en compte l'activité des fluorures de lanthanides dans le sel faute de données accessibles dans la littérature, nous permettent de déterminer le facteur d'extraction, ou rendement de l'extraction, F défini pour chaque lanthanide comme

$$F = \frac{n_{Ln, m}^{eq}}{n_{Ln, s}^0} \quad (10)$$

où $n_{Ln, m}^{eq}$ est la quantité de lanthanide dans le métal à l'équilibre (en mol) et $n_{Ln, s}^0$ est la quantité de lanthanide initialement présents dans le sel. Ces calculs nous indiquent que des trois lanthanides, le samarium est l'espèce la plus facilement extractible ($F_{Sm} = 98 \%$) suivi du néodyme ($F_{Nd} = 93 \%$) et du cérium ($F_{Ce} = 70 \%$).

L'évolution des fractions massiques du cérium et du lithium dans le métal est représentée sur la figure 5. La fraction massique en cérium croît rapidement avant de se stabiliser après une vingtaine de minutes ; la cinétique d'extraction est donc très rapide. Les courbes de régression des données expérimentales sont représentées en pointillés et sont obtenues uniquement à partir des données relatives au cérium. La courbe correspondant au lithium est déduite de la composition initiale de l'alliage métallique et des

données du cérium puisque la réaction chimique décrite par l'équation 1 nous indique que le transfert d'une mole de cérium du sel vers le métal s'accompagne du transfert de 3 moles de lithium du métal vers le sel. La cinétique d'extraction semble être du premier ordre comme l'on pouvait s'attendre d'après le modèle de la double couche employé (section 3). Ceci est confirmé par la figure 6 qui permet de déduire la constante de temps caractéristique τ_m d'extraction dans la phase métallique.

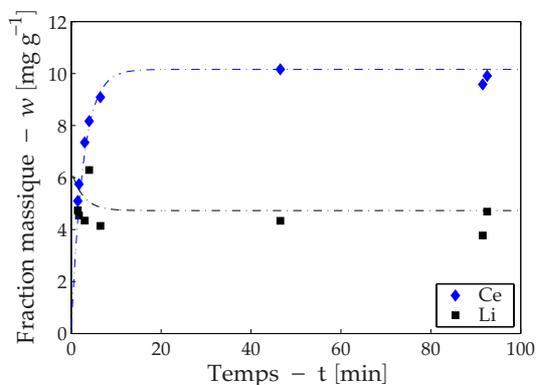


FIG. 5 – Évolution de la fraction massique de cérium dans le métal.

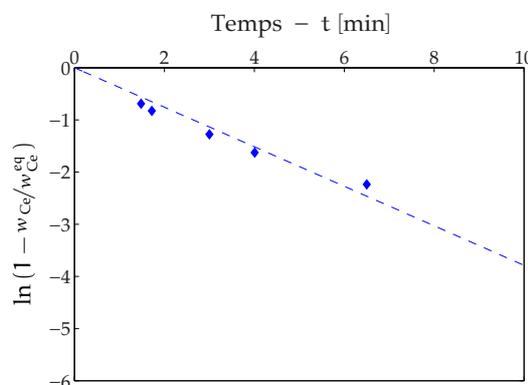


FIG. 6 – Évolution de la fraction massique de cérium dans le métal.

On peut remarquer que les cinq premiers points pris durant les dix premières minutes après le début de l'extraction sont très bien alignés ce qui traduit l'excellente qualité des prélèvements et le soin apporté pour éviter les phénomènes d'oxydation parasite.

Ces résultats conduisent à un temps caractéristique $\tau_{Ce,m} = 2.64$ min. soit $k_{Ce,m} = 2,44.10^{-4}$ m.s⁻¹. Le facteur d'extraction expérimental mesuré est assez proche de celui donné par le calcul thermodynamique puisque $F_{Ce,exp} = 75$ %.

Les résultats des expériences menées avec le néodyme et le samarium sont assez proches de ceux obtenus sur le cérium du point de vue des cinétiques d'extraction puisque l'on obtient $\tau_{Nd,m} = 1.90$ min et $\tau_{Sm,m} = 2.12$ min ce qui conduit à des coefficients de transfert de masse dans le métal suivants : $k_{Nd,m} = 3,39.10^{-4}$ m.s⁻¹ et $k_{Sm,m} = 3,04.10^{-4}$ m.s⁻¹. En revanche, les facteurs d'extraction sont assez éloignés de ceux attendus puisque $F_{Nd} = 56$ % et $F_{Sm} = 47$ %. Cet écart provient de la non-idéalité des solutions salines, et permet d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient d'activité de NdF₃ et SmF₃ dans LiF.

6 Conclusion

L'extraction de trois lanthanides (cérium, néodyme et samarium) d'un sel fondu sur une nappe d'antimoine liquide a été étudiée expérimentalement. Afin d'optimiser les transferts de masse, un dispositif expérimental permettant d'agiter sans contact matériel les deux phases a été utilisé. Il apparaît que les cinétiques d'extraction des trois espèces étudiées sont toutes très rapides.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme interdisciplinaire PACEN et notamment du GNR GEDEPEON (Gestion des Déchets et Production d'Énergie par des Options Nouvelles) et du PCR ANSF (Application Nucléaire des Sels Fondus).

Références

- [1] GEN IV: Introduction to Generation IV Nuclear Energy Systems and the International Forum, 2008. <http://www.gen-4.org>
- [2] Lewis W.K. et Whitman W.G., Principles of absorption, Ind. Eng. Chem., 16, 1215-1220, 1924.
- [3] Perrier D., Fautrelle Y., Etay J., Lemort F. and Boen R., Mass transfer control between a molten salt and a liquid metal using a two frequency magnetic field, Proceedings of the 5th International PAMIR Conference, Ramatuelle, France, II-29, 2002.