HAL
open science

Un nouveau concept de séparation actinides-lanthanides en milieu sel fondu : mise en oeuvre d'une cathode liquide à surface renouvelée

Anne Huguet

To cite this version:

Anne Huguet. Un nouveau concept de séparation actinides-lanthanides en milieu sel fondu : mise en oeuvre d'une cathode liquide à surface renouvelée. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00539606

HAL Id: tel-00539606

https://theses.hal.science/tel-00539606v1

Submitted on 24 Nov 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE 1

Délivré par l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Discipline ou spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie

Préparée à la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN) du Commissariat à l'Energie atomique (CEA) de Marcoule à Bagnols-sur-Cèze

Présentée et soutenue publiquement le 04 décembre 2009 par

Anne HUGUET

Un nouveau concept de séparation actinides-lanthanides en milieu sel fondu : mise en œuvre d'une cathode liquide à surface renouvelée

Devant un jury composé de

Rapporteurs : D. Chatain, Directeur de recherche au CNRS, CINAM, Marseille

Y. Castrillejo, Professeur à l'Université de Valladolid, Espagne

Examinateurs : V. Ghetta, Chargé de recherche au CNRS, LPSC-IN2P3, Grenoble

M. Cassir, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)

G. M. Haargberg, Professeur à l'Université de Trondheim, Norvège

A. Jourdan, Responsable Etudes et Projets, AREVA NC, Pierrelatte

J. Lacquement, Chef de projet au CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze

J. Fouletier, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Ecole doctorale : I-MEP2 (Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés, Production)

Sommaire général du manuscrit

Résumé/Abstract

Remerciements

Avant-propos

Introduction générale **1**

Chapitre I : Contexte de l'Etude **3-24**

I. A. Introduction
I. B. La Gestion des déchets nucléaires
I. C. Les Procédés de Retraitement : Acquis et Perspectives
I. D. Le retraitement pyrochimique des combustibles nucléaires
I. E. Conclusion

Chapitre II : Genèse du projet **25-40**

I. A. Introduction
I. B. Les procédés électrolytiques en milieu sel fondu
I. C. L'électrorécupération sélective des actinides en milieu sel fondu
I. D. Définition du Projet
I. E. Conclusion

Chapitre III : Choix du système diphasique **41-70**

I. A. Introduction
I. B. Les sels de fluorures fondus
I. C. Choix du système
I. D. Evaluation des performances de récupération et de séparation actinides-lanthanides
I. E. Conclusion

Chapitre IV : Evaluation expérimentale **71-102**

I. A. Introduction
I. B. Etude du comportement redox du néodyme en milieu chlorure fondu
I. C. Etude du comportement redox du néodyme en milieu fluorure fondu
I. D. Conclusion

Chapitre V : Développement d'un dispositif à gouttes de métal liquide **103-136**

I. A. Introduction
I. B. Conception
I. C. Essais
I. D. Réflexions et Perspectives
I. E. Conclusion

Chapitre VI : Vers un dispositif en fluorure **137-164**

I. A. Introduction
I. B. Mesures de tensions interfaciales

I. C. Modélisation de l'écoulement en milieu fluorure
I. D. Conclusion

Conclusion générale **165**

Annexe : Techniques et dispositifs expérimentaux **I**

1. Matériels
2. Méthodes d'analyse
3. Mise en œuvre des études électrochimiques en milieu fondu
4. Partie expérimentale liée au développement du dispositif cathodique à gouttes de métal liquide
5. Partie expérimentale liée aux mesures de tension interfaciale haute température

Lexique

Résumé

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre des recherches menées sur l'évaluation des procédés pyrochimiques pour la séparation actinides-lanthanides. Ils concernent plus précisément un cœur de procédé consistant en la réduction, sur cathode liquide, des actinides dissous en milieu sel fondu. Cette technique présente un certain potentiel pour un scénario de « gestion groupée ». L'objectif de ces travaux est de proposer un procédé de séparation électrolytique qui améliorait, à la fois, les performances d'extraction des An, et de séparation An-Ln.

L'amélioration de la sélectivité passe par la mise en œuvre d'autres solvants que ceux explorés jusqu'à présent. Une étude méthodologique et thermodynamique nous a conduits à sélectionner une combinaison solvant/substrat cathodique prometteuse : fluorures fondus et bismuth liquide. Cette étape a été suivie d'une validation expérimentale (sur néodyme), permettant de s'assurer aussi bien de la faisabilité de mise en œuvre des systèmes, que de la pertinence de nos prévisions.

Les performances d'extraction pourraient, quant à elles, se voir améliorées par la mise en œuvre d'un renouvellement de l'interface sel/cathode liquide. Il s'agit alors de répondre à la faisabilité d'une électrolyse dynamique sur gouttes de métal liquide. L'étude de la transposition de cette technologie aux milieux présélectionnés nous a conduits à mettre au point un petit dispositif dédié aux études d'écoulement, ainsi qu'une méthode de détermination des tensions interfaciales à haute température.

Ces travaux démontrent que le principe de séparation sur cathode liquide à surface renouvelée ne présente pas de point rédhibitoire. Néanmoins, une validation en actif et une optimisation de la technologie sont nécessaires pour compléter l'évaluation de cette technique séparative innovante.

Mots-clefs

Pyrochimie - Sels fondus - Cathode liquide - Electrochimie - Polarographie - Tension interfaciale - Actinides - Lanthanides - Séparation

Abstract

Actinide-Lanthanide separation by an electrolytic method in molten salt media: feasibility assessment of a renewed liquid cathode.

This study is part of a research program concerning the assessment of pyrochemical methods for the nuclear waste processing. The An-Ln partitioning could be achieved by an electrolytic selective extraction in molten salt media. It has been decided to focus on liquid reactive cathode which seems promising for a group actinides co-recycling. The aim of the study is to propose, define and initiate the development of an electrolytic pyroprocess dedicated to the quantitative and selective recovery of the actinides. Quantitativity is related to technology, whereas selectivity is governed by chemistry.

The first step consisted, by means of thermodynamic calculi and electrochemical investigations, in selecting a promising combination between molten electrolyte and cathodic material, which enable a sufficient An-Ln separation, regarding the process constraints.

To improve the recovery yield, it is necessary to develop a disruptive technology: here comes the concept of a dynamic electrodeposition carried out onto liquid metallic drops. The next step consisted in designing and manufacturing a lab-scale device which enables dropping flow studies. Since interfacial phenomena are of primary meaning in such a system, it has been decided also to focus on high temperature liquid-liquid interfacial measurements.

No limiting point has been identified concerning the principle of a renewed liquid cathode. Anyway, further studies need to be conducted to answer to the feasibility.

Key-words

Pyrochemistry - Molten salts - Liquid cathode - Electrochemistry - Polarography - Interfacial Energy - Actinides – Lanthanides - Separation

Remerciements

Comme toujours, la liste des personnes qui devraient être remerciées et sans qui ce manuscrit n'aurait certainement pas vu le jour, est sans fin. Pour m'avoir appris, aidés ou soutenus, pour avoir partagé, travaillé ou collaboré avec moi, nombreuses sont les personnes qui méritent d'être citées. Malheureusement l'exercice des remerciements est rarement exhaustif, et j'espère que les oubliés me pardonneront.

Je tiens en premier lieu à remercier Jacques Fouletier d'avoir accepté de diriger ce travail de thèse, aussi original fut-il. Je le remercie d'avoir su se rendre si disponible et autant à l'écoute.

Je tiens à remercier Michel Cassir qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Dominique Chatain et à Yolanda Castrillejo qui ont accepté de rapporter ces travaux de thèse. Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ces travaux.

Mes trois années passées à Marcoule ont été d'une richesse immense. J'ai beaucoup appris sur la science, bien sûr, mais tout autant sur le reste. J'ai eu la chance de côtoyer des personnalités brillantes qui ont toujours su se rendre accessible devant ma curiosité.

Je pense tout d'abord à Stéphane qui m'avait promis *a minima* trois tentatives d'abandon, et qui je l'espère sera fier du chemin accompli depuis son départ. Je pense également au chef Jérôme qui m'a laissé l'entière liberté du pilotage de ces travaux, merci pour cette confiance, et à qui je souhaite une belle aventure, désormais dans l'amont du cycle. Je les remercie d'avoir cru en ce projet, auquel nous étions peu à croire.

Evidemment, je tiens à remercier mes collègues, permanents et de passage, du feu-LPP pour ces trois années de co-habitation: Annabelle, Anne, Guada, Hubert, Olivier, Eric, Fred, Nico, Sosso et Thierry. A cette famille de cœur, il faut ajouter l'ensemble des chercheurs avec qui j'ai pris plaisir à interagir :

- Jacques Dauby, merci de m'avoir accueillie pour du temporaire (trois ans quand même) sur un coin de paillasse du LI1 ;
- Merci à Gilbert Benony, Thierry Davin, Jean Duhamet et Jean-Pierre Feraud du DTEC/STCF/LGCI pour leurs expertises techniques respectives ;
- Véronique Ghetta, merci pour notre collaboration fructueuse, ton expertise indéniable, ton sens pédagogique et ta co-rédaction du Chapitre VI.

Je tiens également à saluer l'ensemble de la communauté « pyro » que j'ai eu le plaisir de rencontrer et revoir au cours de mes déplacements en congrès, manips, réunions et autres :

- Un grand merci aux experts séniors Michel Allibert et Jean-Claude Poignet pour avoir suivi de près l'avancement de ces travaux et orienter les recherches en fonction,
- Merci à Pierre Chamelot, Jérôme Serp, et Sylvie Delpech pour leurs conseils avisés,
- Aux jeunes Stéphanie, Matthieu, Olivier et Laurent de Toulouse, Benoit de Valduc, et Xavier de Grenoble que la pyro a rendu un peu « allumés », sans qui SELF, ACSEPT ou GLOBAL n'aurait eu leurs pareils (…) et à qui je souhaite de brillantes carrières dans leurs directions respectives.

Je profiterai de cette page pour rendre hommage à tous les enseignants-chercheurs que j'ai eu l'occasion de côtoyer tout au long de mon parcours, qui m'ont transmis leur passion de la Recherche et ont représenté des rencontres décisives.

Il me reste à remercier tous ceux qui n'ont pas eu un impact direct sur mes travaux de thèse, mais ont contribué à leur manière à faire de ces trois ans un moment agréable.

Je pense à Isa et Florence, ou la gentillesse incarnée.

Mes collègues VIP de cantines, toujours présents à l'appel de 11h30 : Pascal, Jean-Charles, Jean-Marc, Jean-Yves, Louis, Nicolas, Daniel, Jean-Philippe, merci pour nos discussions (toujours ?) enrichissantes et surtout jamais professionnelles.

Merci également aux collègues thésards et autres post-doc, je pense en particulier aux compères Hamid et Nico, aux collègues CPéens Yannick et Camille, au digne représentant d'AISTHER Xavier (qui a eu le courage de relire entièrement ce manuscrit), aux miss Lucie, Mag et Vita, et à tous ceux rencontrés de passage aux meetings et autres AG AISTHER.

La spéciale dédicace ira sans aucun doute à mon amie Marion, ancienne camarade de promo, ex voisine de rue, collègue de thèse, co-équipière d'AISTHER, coturnes lors de nos déplacements communs, et même colocataire de fortune sur la fin, sans qui je n'aurai survécu et que le temps et la distance, je l'espère, n'éloigneront pas.

Je consacrerai ces dernières lignes aux amis parisiens et autres dammartinois qui m'en voudront si je ne les cite pas : Camille, Florence, Laurent, Lorraine, Brice, Johanna, Charly ….merci d'avoir toujours été là. Je dois également remercier mes trois frères, pour qui je resterai maladroite bien que désormais titulaire d'un doctorat, et ma petite sœur Cécile à qui je souhaite de trouver sa voie.

Enfin cette liste ne peut se terminer sans remercier Fabien qui, en plus de supporter mon (sale) caractère, m'a toujours soutenu dans toutes mes entreprises, soient-elles des plus farfelues.

Encore merci à tous.

Avant-propos

La thèse a démarré en novembre 2006 sous la direction du Professeur Jacques Fouletier du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de l'Université Joseph Fourrier de Grenoble. Les études associées se sont déroulées dans les locaux du CEA de Marcoule sur les installations Atalante et G1 (zone Chimène) au sein du Laboratoire des Procédés Pyrochimiques (devenu en 2009 le Laboratoire d'Elaboration des Procédés de Séparation). *En sus*, les spécialistes de la thématique Véronique Ghetta (membre du Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie (LPSC/IN2P3), groupe Physique des Réacteurs), Michel Allibert (expert en métallurgie industrielle), et Jean-Claude Poignet (expert en électrochimie en sel fondu) ont été conviés à participer au montage et au suivi du projet.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre des collaborations que le CEA entretient avec ses partenaires européens sous les termes du projet collaboratif ACSEPT[1] (n°211267) du 7ème Programme Cadre de Recherche et Développement EURATOM-volet Fission.

[1] Actinide ReCycling by SEParation and Transmutation (http://www.acsept.org)

Introduction générale

Dans un contexte énergétique en pleine mutation, la recherche de procédés de meilleure efficacité est une priorité. L'utilisation de hautes, voire très hautes températures est au centre de nombreuses applications prometteuses. C'est d'ailleurs l'une des voies de référence désignée par les programmes de recherche dédiés à la problématique du retraitement des déchets nucléaires. En effet, les procédés haute température sont aujourd'hui réévalués pour le traitement des combustibles des systèmes nucléaires de la future génération.

Ce travail concerne plus précisément un schéma de retraitement, dont le cœur de procédé consisterait en l'extraction des actinides, dissous en milieu sel fondu, par une méthode électrolytique. L'objectif est de réduire la quasi-totalité des actinides, sans entraîner les lanthanides. Les lanthanides font partie des produits de fission issus de la réaction nucléaire et sont les éléments les plus difficiles à séparer des actinides. L'extraction par électro-réduction en milieu sel fondu est un processus complexe dont les mécanismes sont encore mal connus. Parmi les différentes options à l'étude, l'extraction électrolytique sur cathode liquide réactive fait partie des moins abouties mais, néanmoins, des plus prometteuses pour assurer une gestion groupée des actinides. Cette possibilité en fait une technique capable de répondre aux nouvelles exigences de recyclage, en termes de gestion durable et de non-prolifération.

Dans le cadre de ce travail de thèse, une orientation originale, intégrant un facteur de progrès, a été donnée au projet. Il s'agissait de proposer un procédé innovant qui améliorerait les performances d'extraction et de séparation des actinides vis-à-vis des lanthanides, par le biais d'un renouvellement de l'interface sel / cathode liquide.

Cette thèse s'inscrit dans une démarche prospective. En effet, la finalité n'est pas de développer entièrement un nouveau procédé de séparation, mais plutôt de fournir une étude de faisabilité préalable, permettant d'évaluer si l'idée mérite d'être développée d'un point de vue technique. Une telle étude se doit de détecter, dans les meilleurs délais, les principaux risques, et de trouver d'éventuelles solutions aux problèmes rencontrés.

Le mémoire s'organise en six chapitres :

- le premier chapitre resitue l'étude dans son contexte : il permet de comprendre les enjeux associés au retraitement des déchets radioactifs et met en lumière l'intérêt potentiel des procédés pyrochimiques;
- le second chapitre sert à définir les termes du projet et à dégager un concept de procédé de séparation *a priori* prometteur;
- le troisième chapitre expose les réflexions préliminaires qui ont conduit à sélectionner le système chimique adéquat ;
- le quatrième chapitre consiste à acquérir des données de base concernant le comportement électrochimique du néodyme en solution saline, par le biais de techniques éprouvées ;
- le cinquième chapitre est consacré au développement d'un dispositif cathodique spécifique ;
- le sixième et dernier chapitre s'intéresse aux phénomènes physico-chimiques impliqués dans la technologie proposée.

La description des techniques et dispositifs expérimentaux fait l'objet d'une annexe placée en fin de manuscrit. Soulignons que ce plan de présentation du manuscrit ne reflète nullement le déroulement chronologique des travaux.

Chapitre I
Contexte de l’étude

Sommaire du Chapitre I

I. A. Introduction ---------- **5**

I. B. La Gestion des déchets nucléaires ---------- **6**

I. B. 1. Définition ---------- *6*

I. B. 2. Le combustible nucléaire ---------- *6*

I. B. 3. Les stratégies de l'Aval du Cycle ---------- *7*

I. C. Les Procédés de Retraitement : Acquis et Perspectives ---------- **10**

I. C. 1. Historique ---------- *10*

I. C. 2. Principe et mise en œuvre ---------- *10*

I. C. 2. 1. Le procédé ---------- 10

I. C. 2. 2. Le cœur de procédé ---------- 11

I. C. 2. 3. Sa mise en œuvre industrielle ---------- 11

I. C. 3. La Législation française ---------- *12*

I. C. 3. 1. Contexte ---------- 12

I. C. 3. 2. Le texte de loi ---------- 12

I. C. 3. 3. Les recherches sur la séparation poussée ---------- 13

I. C. 4. Les programmes des recherches actuelles ---------- *14*

I. C. 4. 1. Bilan de quinze années de recherches ---------- 14

I. C. 4. 2. Vers une séparation groupée ---------- 15

I. C. 4. 3. Scénarii et nouveaux procédés de retraitement ---------- 15

I. D. Le retraitement pyrochimique des combustibles nucléaires ---------- **16**

I. D. 1. Définition ---------- *16*

I. D. 2. Historique ---------- *16*

I. D. 3. Intérêts ---------- *17*

I. D. 4. Contexte et Objectifs des recherches actuelles ---------- *18*

I. D. 5. Le cœur de procédé ---------- *18*

I. D. 5. 1. La précipitation sélective d'oxydes ---------- 19

I. D. 5. 2. L'extraction liquide-liquide ---------- 19

I. D. 5. 3. Les méthodes électrolytiques ---------- 20

I. E. Conclusion ---------- **21**

Références bibliographiques du Chapitre I ---------- **22**

I. A. Introduction

Face à l'inquiétante situation énergétique mondiale (raréfaction des ressources en énergie fossile, variabilité des cours des énergies fossiles, réchauffement climatique *versus* forte croissance de la demande), l'énergie nucléaire se présente comme une technologie de production électrique maîtrisée, sûre et économiquement compétitive. La plupart des pays qui l'exploitent sont convaincus de son intérêt environnemental pour réduire les émissions de CO_2 (*cf*. Figure I-1) et respecter ainsi, les engagements souscrits dans le cadre du protocole de Kyoto[a].

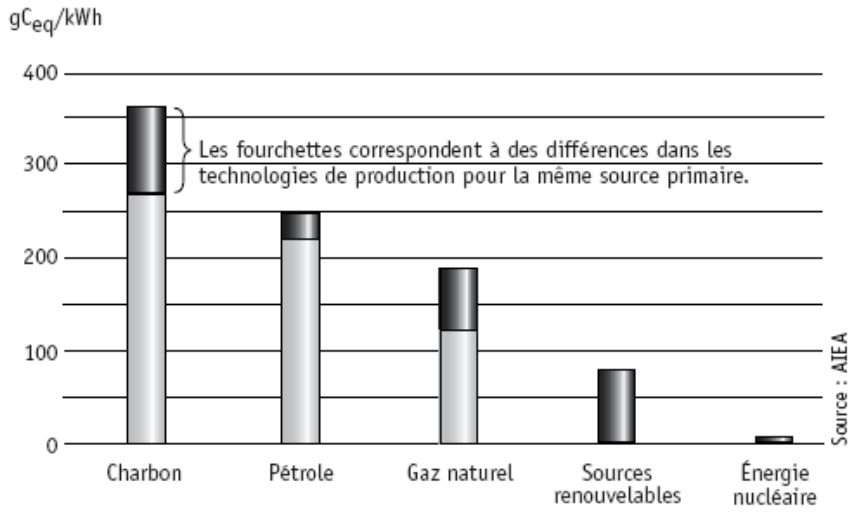


Figure I-1. Émissions de gaz à effet de serre imputables à la production d'électricité à partir de différentes sources

Forte d'un parc mondial de 439 réacteurs[b] toutes filières confondues, l'énergie nucléaire contribuait en 2007 à 18,8 % de la production électrique mondiale[c], soit environ 8 % de la production énergétique mondiale [1]. Pour rester une source d'électricité de premier plan, voire augmenter sa part du mix énergétique, l'énergie nucléaire doit relever plusieurs défis. Il devient urgent de mettre en place des solutions opérationnelles pour :

- économiser les ressources naturelles en uranium (dont la durée de vie est estimée à une centaine d'années avec la technologie nucléaire actuelle),
- maintenir un niveau de sûreté maximal vis-à-vis des risques d'accident et de prolifération,
- et surtout maîtriser la gestion des déchets radioactifs, sous-produits inévitables de l'exploitation nucléaire.

Ce chapitre introductif vise à décrire les modes de gestion des déchets nucléaires existants et situe la problématique de ces travaux au sein du procédé global de recyclage du combustible usé.

---

[a] En décembre 1997, 159 pays dont la France, s'engagent à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,5 % par rapport aux chiffres de 1990 et ce, avant 2012.

[b] Dont 104 unités aux Etats-Unis, 59 en France et 55 au Japon

[c] Contre 78,1 % en France

I. B. La Gestion des déchets nucléaires

I. B. 1. Définition

Selon les termes de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA), est considéré comme déchet radioactif « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle » [2].

En France, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) a classé les déchets radioactifs en trois catégories. Ces travaux s'intéressent au devenir des déchets de catégorie C, dits de haute activité[d] et à vie longue (HAVL) ; on les associe au combustible nucléaire irradié. Les déchets C représentent environ 0,2 % du volume des déchets nucléaires produits et concentrent, pourtant, près de 96 % de la radioactivité issue de l'exploitation nucléaire.

I. B. 2. Le combustible nucléaire

La plupart des réacteurs nucléaires de puissance actuels refroidis à l'eau (hormis ceux de la filière CANDU[e]) utilisent un combustible de type oxyde d'uranium, UO_2 faiblement enrichi, pastillé.

L'uranium naturel contient 0,7 % d'uranium 235 et 99,3 % d'uranium 238. L'enrichissement, étape de l'amont du cycle, consiste à augmenter légèrement la proportion de l'uranium 235 ; c'est le seul isotope naturel fissile en spectre thermique qui soit capable, sous l'effet d'un bombardement de neutrons, de se scinder en éléments plus légers, appelés produits de fission (PFs), avec dégagement d'énergie.

Chaque assemblage[f] combustible séjourne trois ou quatre ans dans le réacteur. Au cours de cette période, le combustible subit une série de transformations et sa composition chimique évolue :

- La teneur en uranium 235 diminue progressivement suite aux phénomènes de fission : de 3 à 5 % initialement, elle tombe à moins de 1 %.
- L'uranium 238 se transforme par capture neutronique en ^{239}U ; ce dernier décroit rapidement en plutonium 239, également fissile, qui lui-même, après capture, donne

[d] Radioactivité supérieure à 10^9 Bq/g

[e] CANada Deuterium Uranium, réacteurs canadiens refroidis à l'eau lourde fonctionnant à l'uranium naturel

[f] Les pastilles combustibles sont empilées dans des gaines de Zircaloy (alliage à base de zirconium et d'étain) formant des crayons réunis en faisceaux dans des assemblages de structure métallique.

naissance à des isotopes supérieurs tels que ^{240}Pu, ^{241}Pu et ^{242}Pu générateurs de noyaux lourds d'actinides mineurs[g] (AMs). Ces noyaux présentent une forte activité spécifique.

- Les PFs engendrés s'accumulent et freinent la réaction en chaîne en absorbant des neutrons utiles à la réaction de fission ; à ce titre, ils sont qualifiés de 'poisons neutroniques'. Les PFs sont également responsables de la chaleur résiduelle des combustibles irradiés.

Une fois déchargés du cœur, les assemblages combustibles usés sont stockés temporairement en piscine sur site (cinq ans au minimum). Après désactivation et refroidissement, le devenir du combustible irradié dépend de l'option choisie pour la fin de cycle [3].

I. B. 3. Les stratégies de l'Aval du Cycle

Etant donné qu'il n'existe pas de législation internationale sur le sujet, les pays disposant de la technologie nucléaire sont libres de leur stratégie. Il existe deux approches différentes en matière de gestion du combustible : le choix de l'une ou l'autre des options relève d'enjeux politico-économiques.

Dès les années 1970, la France s'engage dans la stratégie du cycle fermé c'est-à-dire le retraitement, suivie plus tard par la Grande-Bretagne, la Russie, l'Inde et dernièrement le Japon.

La décision de traiter le combustible civil apparaît dans un contexte délicat sur le plan énergétique : à cette époque, les réserves d'uranium étaient supposées s'épuiser vers 2010, et il était envisagé de devoir rapidement compter sur la surgénération[h]. A partir de 1973, date du premier choc pétrolier, l'indépendance énergétique devient une question de priorité nationale. Le retraitement présente, certes au prix d'opérations complexes, un double intérêt :

- récupérer et séparer la matière valorisable (uranium et plutonium), soit 95 % du combustible usé, (*cf.* Figure I-2) des autres éléments qui constituent les déchets ;
- conditionner, dans des volumes aussi limités que possible, les déchets ultimes (PFs, AMs & produits de corrosion) sous une forme inerte et sûre.

[g] Essentiellement neptunium, américium et curium ; ils sont qualifiés de mineurs car en moindre proportion par rapport à l'uranium ou le plutonium.

[h] Capacité de certains réacteurs nucléaires à produire plus de matières fissiles qu'ils n'en consomment. Le recours à la surgénération permet d'optimiser le potentiel énergétique du minerai et de démultiplier l'énergie extraite d'une quantité de minerai donnée.

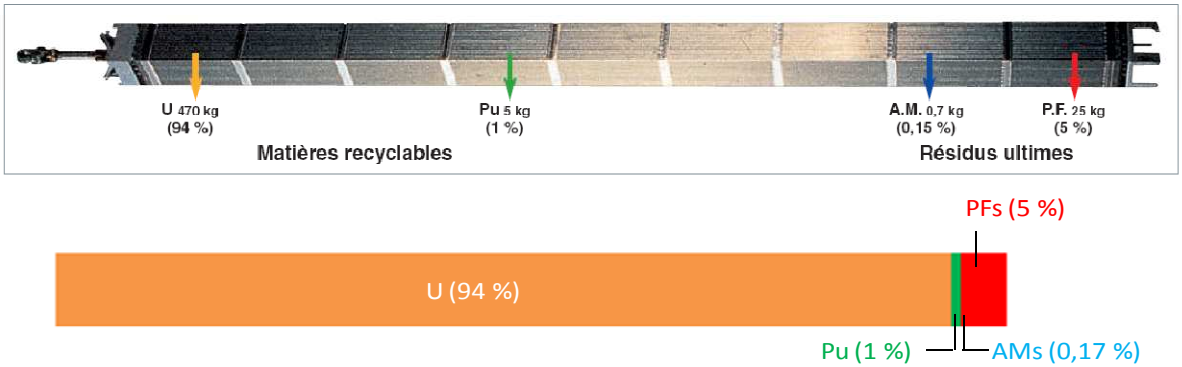


Figure I-2. Représentation schématique de la composition d'un assemblage de combustible usé de 500 kg après son passage en réacteur

Sur la question du devenir de la matière récupérable :

- L'uranium de retraitement (URT) est en partie ré-enrichi mais sa complexité isotopique (présence d'uranium 236 neutrophage, et d'uranium 232 très irradiant) impose son ré-enrichissement par ultracentrifugation[i]. La composante appauvrie de l'URT est pour le moment entreposée comme 'réserve stratégique' dans l'attente d'une utilisation future.

- Le plutonium dispose, quant à lui, d'un vecteur isotopique adapté au mono-recyclage. Ce dernier est réutilisé en partie pour fabriquer du combustible neuf, le MOX (Mixed OXides) dont l'utilisation permet d'économiser aujourd'hui 10 % des réserves en uranium[j].

Outre les économies en ressources d'uranium naturel, la fermeture du cycle (dont le coût de mise en œuvre représente moins de 6 % du prix du kWh) permet d'optimiser le conditionnement des déchets ultimes. La vitrification est la solution retenue pour conditionner les déchets liquides issus du retraitement ; cette option permet non seulement de diminuer les volumes (de 75 à 80 %) mais aussi la radiotoxicité[k] (de 90 %, le plutonium étant le principal contributeur de la radiotoxicité des combustibles usés) [4].

A l'inverse, d'autres pays (comme la Suède, la Finlande, l'Espagne, le Canada ou encore les Etats-Unis) ont fait le choix du 'stockage définitif direct'. Le combustible irradié est considéré comme un déchet ultime qui doit être stocké en l'état : le cycle est alors qualifié d'ouvert.

Les Etats-Unis ont opté pour cette voie en 1977 à l'initiative du président Carter, peu après la fermeture de l'unité civile de retraitement de West Valley (New York) opérée de 1966 à 1972, et ce pour les raisons suivantes :

---

[i] Procédé d'enrichissement alternatif à la diffusion gazeuse

[j] L'utilisation des MOX dans les REP (Réacteur à Eau Pressurisée) évite l'entreposage prolongé du Pu et donc sa contamination problématique par l'^{241}Am. Pour des raisons de sûreté et de conception des centrales, le chargement d'un REP est limité à 30 % de combustible MOX pour une teneur en plutonium de 7 % environ. Un tel recyclage ne concerne que 20 des 58 REP français (22 sont autorisés) et permettrait tout au plus de stabiliser le stock de plutonium s'il était généralisé à l'ensemble du parc.

[k] La radiotoxicité est une mesure de la nocivité potentielle liée à l'ingestion ou l'inhalation de matière radioactive.

- le marché de l'uranium naturel est à l'époque excédentaire ;
- la construction d'une installation de retraitement conforme aux normes de radioprotection aurait représenté trois fois plus d'investissement que celle d'un réacteur de puissance ;
- enfin et surtout, le retraitement augmente le risque de prolifération[l].

Depuis, compte-tenu de l'accumulation des combustibles usés et de l'envolée du prix de l'uranium naturel[m], les USA ont perçu l'enjeu associé à la gestion raisonnée de leurs déchets.

La plupart des autres pays nucléarisés ont des politiques mixtes : soit ils 'sous-traitent' le retraitement (c'est le cas de la Belgique, les Pays-Bas, la Suisse, l'Australie ou l'Italie), soit ils préfèrent 'différer leur décision' en raison des incertitudes actuelles.

Les déchets de haute activité issus du retraitement – ou les assemblages combustibles usés conditionnés si l'option du stockage définitif direct est choisie – exigent, ensuite, un entreposage contrôlé pendant près d'une quarantaine d'années, avant de pouvoir être stockés définitivement au sein de formations géologiques profondes. Cette forme de stockage garantit en théorie leur isolement de la biosphère pour des milliers d'années. Si en matière de retraitement les politiques divergent, la solution du stockage géologique profond représente partout la solution de référence. Hormis le site de stockage militaire destiné aux déchets de moyenne activité du Waste Isolation Pilot Plant (WIPP) aux Etats-Unis, ouvert en 1999, il n'existe à ce jour à l'échelle mondiale que des laboratoires souterrains méthodologiques ou de qualification.

A l'échelle planétaire, seul 15 % des combustibles sont retraités. L'intérêt économique du recyclage est déterminé par le rapport entre le coût total du cycle ouvert et celui du cycle fermé. Ce ratio dépend des coûts de l'uranium naturel et des services d'enrichissement, d'une part, et de ceux du retraitement et de fabrication du MOX, d'autre part.

[l] En 1974, l'Inde prouve la faisabilité d'une utilisation du Pu de retraitement pour la fabrication d'armes de destruction massive.

[m] 15 $/livre en 2004, 138 en 2007, 74 en 2008 (source AEIA)

I. C. Les Procédés de Retraitement : Acquis et Perspectives

I. C. 1. Historique

A l'origine, les procédés de retraitement ont été développés dans le cadre des campagnes de production de plutonium militaire.

Le premier procédé utilisé à grande échelle consistait à entraîner le Pu dissous en solution nitrique par un précipité de phosphate de bismuth, avant d'isoler celui-ci par centrifugation. Développé à l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) aux Etats-Unis, il a été mis en œuvre sur le site de Hanford (US) dès 1945. L'opération discontinue devait être répétée selon le degré de pureté requis.

Plus tard, l'utilisation de l'extraction par solvant comme méthode séparative marque un tournant, car elle autorise des opérations continues et à contre-courant sur des phases homogènes permettant d'obtenir des facteurs de séparation très élevés. Tous les solvants organiques commercialement disponibles sont alors testés et divers procédés sont développés avec plus ou moins de succès (*e.g.* TRIGLY, REDOX, BUTEX). Mis au point en 1945, le procédé PUREX (pour Plutonium Uranium Refining by EXtraction) s'impose rapidement. La première ligne d'extraction PUREX est mise en service en 1954 à Savannah River (US), suivie par celle de Handford (US) en 1956, puis en 1958 à UP1 (Marcoule, France) et enfin à Windscale (Grande-Bretagne) en 1964 [5].

I. C. 2. Principe et mise en œuvre

I. C. 2. 1. Le procédé

Le procédé de retraitement (*cf.* Figure I-3) commence par des opérations mécaniques dites « de tête » dont le but est de débarrasser les oxydes irradiés de leur structure métallique : démantèlement des assemblages, dégainage et cisaillage. Les assemblages tronçonnés sont ensuite plongés dans l'acide nitrique : le combustible passe en solution, tandis que les structures métalliques et les gaines sont pratiquement insolubles. La solution nitrique subit une étape de clarification afin de la débarrasser des particules de fines de dissolution. Le procédé consiste ensuite à isoler chimiquement, décontaminer et remettre sous forme utilisable l'uranium et le plutonium. La solution nitrique contenant l'U, le Pu, les PFs, les AMs et les PCs (Produits de Corrosion) subit une succession de traitements chimiques destinés à produire des flux séparés de nitrate d'uranyle et de nitrate de plutonium. Ces solutions sont soumises à différentes transformations permettant d'obtenir les produits finis. Les solutions liquides de haute activité issus des raffinats des cycles d'extraction contiennent la quasi-totalité des PFs (exceptés les gazeux qui se sont libérés pendant les opérations de tête), des PCs et des AMs. Ces solutions appelées « solutions de PFs » sont stockées pendant quelques mois dans des cuves en acier inoxydable refroidies et agitées. Elles sont ensuite concentrées au maximum avant d'être calcinées. Le résidu est alors incorporé à une fritte de verre borosilicaté pour donner en sortie de procédé un verre noir[n], directement coulé dans un

[n] Le R7T7, du nom des ateliers de vitrification de l'usine de la Hague

conteneur étanche en INOX [6]. Le verre a été choisi comme matrice de confinement car il est l'un des rares matériaux capable d'incorporer au sein de sa structure la grande variété des éléments issus des solutions de PFs.

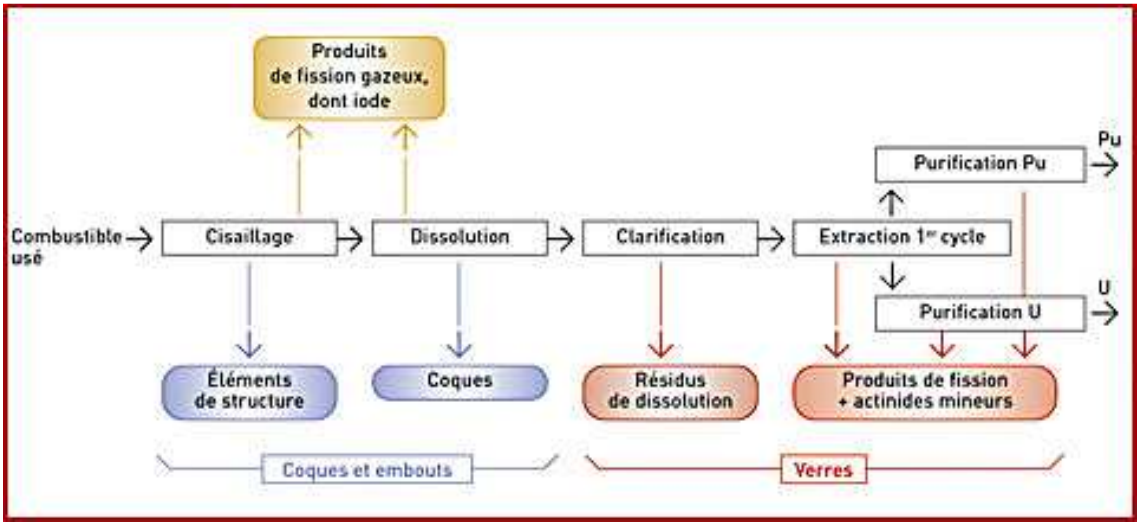


Figure I-3. Schéma de principe du procédé de retraitement actuellement mis en œuvre

I. C. 2. 2. Le cœur de procédé

Le procédé PUREX repose sur l'extraction à partir de la solution nitrique de dissolution des combustibles usés, des éléments U et Pu. U(VI) et Pu(IV) sont extraits de cette phase aqueuse acide par un extractant neutre phosphoré, le TBP (TriButylPhosphate), dilué dans un solvant organique. La séparation U/Pu est réalisée par deux désextractions en retour de la phase organique vers des phases aqueuses appropriées, celle destinée à récupérer le Pu étant réductrice.

I. C. 2. 3. Sa mise en œuvre industrielle

Toutes les installations de retraitement aujourd'hui en opération ou en construction, fonctionnent sur la base du procédé PUREX. Ce dernier a fait la preuve de ses facultés d'adaptation à l'évolution des combustibles (augmentation des taux de combustion et donc des teneurs en Pu, additifs[o], nouveaux matériaux de gainage, *etc.*), depuis sa mise en œuvre industrielle jusqu'à aujourd'hui.

En France, le retraitement industriel des combustibles irradiés est mis en œuvre à l'usine AREVA NC de la Hague au sein des deux unités que sont UP3 et UP2-800, d'une capacité totale de 1 600 t/an[p]. L'optimisation du procédé ces dernières années a permis d'atteindre un taux

[o] Comme, par exemple, l'oxyde de chrome, dont le rôle est d'activer la croissance cristalline des grains d'UO_2 au moment de la fabrication des pastilles

[p] EDF décharge chaque année de son parc nucléaire environ 1 150 tonnes de combustible irradié, dont 1 050 tonnes d'oxyde d'uranium (UOX) et 100 tonnes de MOX ; à ceux-ci s'ajoutent les combustibles étrangers.

de récupération du Pu très élevé (99,9 %) et de réduire progressivement la quantité de déchets produits en sortie de chaque étape. La partie retraitement de l'usine japonaise de Rokkasho-Mura exploitée par JNFL (Japan Nuclear Fuel Ltd.) s'appuie en majeure partie sur la technologie française.

I. C. 3. La Législation française

I. C. 3. 1. Contexte

En France, alors que l'implantation des centrales nucléaires n'avait pas suscité de véritable débat dans la population, une attitude de refus a vu le jour à la fin des années 1980 sur la question du devenir des déchets nucléaires. Face aux difficultés rencontrées lors de la recherche d'un site pour la construction d'un laboratoire souterrain de qualification, le gouvernement de l'époque décide alors de suspendre les travaux. Les pouvoirs publics prennent conscience que la question ne peut se limiter qu'aux seuls aspects techniques.

La loi n°91-1381 du 30 décembre 1991, baptisée loi Bataille, est alors votée pour trouver une issue dynamique à la situation bloquée dans laquelle le moratoire observé entre 1989 et 1991 avait enfermé le programme de gestion des déchets nucléaires [7].

I. C. 3. 2. Le texte de loi

La loi donna quinze années aux chercheurs pour élaborer des solutions techniques en vue « d'assurer la gestion des déchets nucléaires de haute activité dans le respect de la protection de la nature, de l'environnement et de la santé, et en prenant en compte les droits des générations futures ». Elle identifia les principes et apporta des garanties en ce qui concerne tant la rigueur, que la transparence de la démarche. A ce titre, elle a constitué le premier texte législatif global dans le domaine de la gestion des déchets nucléaires.

La loi prévoyait des recherches conduites selon trois axes, identifiés dès 1982 par la Commission Castaing, sur la base des travaux menés depuis la fin des années 1970 :

- Axe 1 : la séparation poussée (c'est-à-dire l'extraction complémentaire de radionucléides autres que le plutonium et l'uranium) et la transmutation[q] des éléments radioactifs à vie longue ;
- Axe 2 : les possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes ;
- Axe 3 : l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface ou sub-surface.

Les pouvoirs publics ont confié au CEA le pilotage des recherches sur les axes 1 et 3 tandis que les recherches sur l'axe 2 furent coordonnées par l'ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) créée à cet effet.

[q] Transformation artificielle d'un élément en un autre, par modification du nombre de protons dans le noyau

Quinze ans après la promulgation de la loi, c'est-à-dire fin 2006, le Gouvernement a remis au Parlement un rapport global d'évaluation des recherches, accompagné d'un projet de loi autorisant la création d'un centre de stockage des déchets radioactifs de haute activité à vie longue [8].

I. C. 3. 3. Les recherches sur la séparation poussée

L'objectif général de l'axe 1 est de réduire la nocivité des déchets nucléaires et, ainsi, faciliter leur gestion ultérieure. Le principe de la séparation/transmutation[r] consiste à séparer certains éléments à vie longue présents dans les déchets, puis à les transmuter, en les recyclant dans des réacteurs nucléaires, afin de les transformer en éléments non radioactifs ou à vie plus courte. La stratégie associée à ce concept paraît séduisante dans son principe puisqu'elle permet d'aller plus loin en termes de réduction, à la fois, de l'inventaire radiotoxique à long terme, mais aussi de la puissance résiduelle des colis de verre. Pour répondre à la demande formulée dans le cadre de la loi, le CEA lança un vaste programme de recherche intitulé SPIN (SéParation et INcinération).

En matière de séparation poussée, les recherches se portèrent sur la faisabilité d'une séparation des AMs et de certains PFs des solutions de haute activité issues du traitement des combustibles usés. Les AMs dominent la radiotoxicité à long terme. Ils sont aussi responsables de la chaleur dégagée qui conditionne le dimensionnement et donc le coût d'un stockage géologique. Les PFs concernés par la séparation poussée sont les isotopes à vie longue relativement abondants et aux propriétés physico-chimiques les rendant potentiellement plus mobiles (technétium 99, iode 129 et césium 135), donc susceptibles de diffuser à travers les différentes barrières de confinement [9].

Les procédés hydrométallurgiques mettant en jeu des extractants sélectifs ont constitué la voie de recherche privilégiée. Il a été montré qu'au prix de quelques adaptations, le procédé PUREX permettrait de récupérer 99 % du neptunium et de l'iode et plus de 95 % du technétium. L'extraction sélective du césium, de l'américium et du curium s'est révélée plus complexe et il a fallu développer d'autres procédés recourant à de nouvelles molécules pièges. Un schéma de procédé pour la séparation poussée a ainsi pu être proposé (*cf.* Figure I-4).

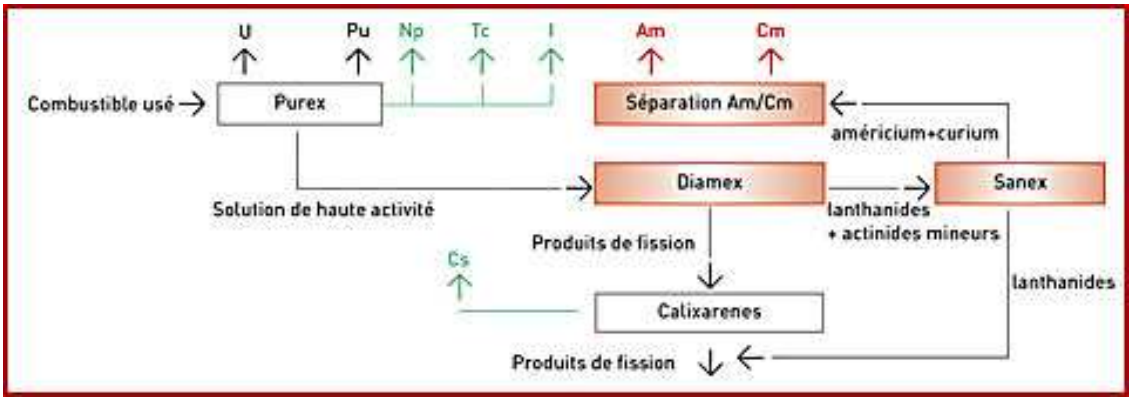


Figure I-4. Schéma de principe pour la séparation poussée

[r] Partionning and transmutation en anglais

Les procédés de séparation du neptunium, de l'américium et du curium ont été testés sur solutions réelles. Les performances de séparation très satisfaisantes permettraient de diminuer au maximum par 100 la radiotoxicité après 500 ans, des verres allégés par rapport à la radiotoxicité des verres actuellement produits (*cf.* Figure I-5) [10].

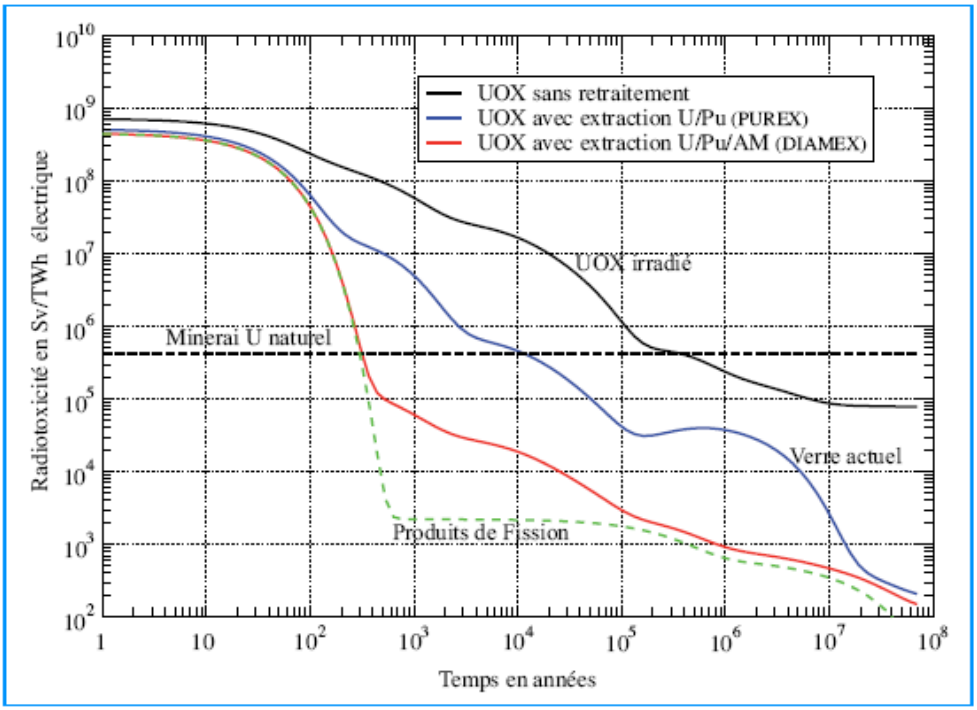


Figure I-5. Evolution de la radiotoxicité des colis de déchets (*versus* celle du minerai d'uranium naturel) [4]

Si la priorité était donnée aux techniques en solutions aqueuses pour rester compatibles avec le procédé PUREX, les autres méthodes n'ont pas été écartées. La seconde voie de recherches est incarnée par les procédés pyrométallurgiques que ces travaux de thèse concernent.

I. C. 4. Les programmes des recherches actuelles

I. C. 4. 1. Bilan de quinze années de recherches

Une fois séparés, les éléments devront être incorporés au sein de combustibles neufs pour être transmutés dans des réacteurs appropriés. Les recherches menées sur la transmutation ont démontré un intérêt pour le multirecyclage des AMs en réacteur rapide. En particulier, la faisabilité scientifique de la transmutation de l'américium (avec des combustibles oxydes) a été démontrée en RNR (Réacteur à Neutrons Rapides) sodium. Les résultats de l'étude du ministère de l'industrie montrent qu'il n'y a pas d'intérêt à mettre en œuvre la séparation poussée en avance sur la disponibilité des réacteurs incinérateurs pour la transmutation.

Le 28 juin 2006, le parlement a décidé de voter la poursuite des recherches, avec pour objectif de proposer une solution industrielle pérenne à l'horizon 2015. Il a été souligné que les recherches concernant la séparation/transmutation devaient continuer jusqu'en 2012, afin de préparer l'arrivée de la future génération de réacteurs [11].

I. C. 4. 2. Vers une séparation groupée

Dans la nouvelle loi programme, les études de séparation/transmutation sont dorénavant menées en synergie avec les systèmes de génération IV[s]. Une option envisagée pour certains de ces systèmes serait de réaliser le recyclage intégral des actinides en réacteurs électrogènes (*cf.* **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et donc de mettre en œuvre la séparation groupée, toujours dans une démarche de réduction de la nocivité.

C'est dans ce contexte qu'est né le procédé GANEX (pour Groupe ActiNide EXtraction). Le schéma est basé sur une première étape de séparation sélective de l'uranium en tête de procédé, suivi d'un cycle de séparation groupée des transuraniens (Np, Pu, Am & Cm noté TRU). Le déploiement des procédés de séparation groupée nécessite cependant des avancées significatives dans la mise au point des techniques de co-conversion[t] des actinides.

I. C. 4. 3. Scénarii et nouveaux procédés de retraitement

Les progrès à court ou moyen termes dans le domaine de l'aval du cycle reposeront essentiellement sur l'adaptation des pratiques actuelles, aucune décision d'investir dans des technologies nouvelles (et donc risquées) n'étant à ce jour envisagée. Par ailleurs, le renforcement du cycle au risque de prolifération interdira vraisemblablement la production d'un flux de Pu pur. Développé pour répondre à ces exigences, le procédé COEX™ (co-breveté CEA/AREVA en 2006) est adapté à une gestion conjointe du plutonium et de l'uranium tout au long des opérations de traitement jusqu'à l'élaboration des produits finis.

A plus long terme, la question de la gestion des déchets nucléaires est indissociable des stratégies internationales de déploiement de l'énergie nucléaire de fission. Dans le scénario de poursuite qui semble engagé, la France plaide en faveur des RNR sodium. Si PUREX a fait ses preuves industrielles, il présente deux inconvénients majeurs : il est très volumineux et supporte difficilement les puissances spécifiques élevées rencontrées dans le combustible rapide. PUREX impose donc des temps d'attente avant traitement très importants qui ont deux conséquences allant à l'encontre des performances recherchées :

- allongement du cycle et augmentation considérable de la masse immobilisée,
- et apparition incontrôlée par décroissance radioactive de produits indésirables.

Ce scénario repose sur un net développement des technologies de séparation, et notamment de celles basées sur la pyrochimie.

---

[s] Dans le cadre du Forum Génération IV, six concepts de réacteurs du futur ont été sélectionnés répondant aux 5 critères suivants: économie du cycle, sûreté, optimisation des ressources, résistance à la prolifération et minimisation des déchets.

[t] Conversion des solutions liquides de nitrates d'actinides issues des procédés de séparation poussée en composés solides homogène précurseurs des nouveaux combustibles

I. D. Le retraitement pyrochimique des combustibles nucléaires

I. D. 1. Définition

La pyrochimie englobe l'ensemble des opérations mettant en jeu des réactions chimiques à haute température. La pyrochimie se caractérise par l'utilisation de solvants non aqueux comme les gaz (on parlera dans ce cas de voie sèche), les sels fondus[u] ou les métaux liquides qui requièrent des températures de travail comprises entre 250 °C et 1 200 °C. Cette particularité permet d'envisager des opérations jugées impossibles ou difficiles en milieu aqueux.

I. D. 2. Historique

Le développement des techniques pyrochimiques appliquées au nucléaire débute dans les années 1930 avec les premières tentatives de Driggs et Lilliendahl pour obtenir de l'uranium métallique [12]. Au cours du projet Manhattan, la démonstration de la faisabilité de l'électrodéposition de l'uranium et du plutonium sous forme métallique en milieu fondu est acquise. Ce n'est réellement qu'à partir des années 1950 que des équipes américaines et européennes réexaminent les potentialités de la pyrochimie. Les efforts se focalisent sur l'obtention et la purification du Pu de qualité militaire et plus particulièrement sur trois procédés :

- la réduction directe de PuO_2 en Pu en milieu chlorure fondu,
- l'extraction de l'américium 241 des armes nucléaires à base de Pu,
- l'électroraffinage du Pu.

L'application des procédés pyrochimiques au retraitement des combustibles nucléaires civils est ultérieurement envisagée dans le cadre du développement de la filière des RNRs. En effet, ces réacteurs demandent une décontamination en PFs moins poussée que dans le cas d'un recyclage en réacteur à neutrons thermiques. Un premier procédé rudimentaire à haute température appelée *melt refining* est proposé puis expérimenté à Idaho Falls (Etats-Unis) de 1964 à 1969 pour le retraitement du combustible métallique d'EBR-II (Expérimental Breeder Reactor) [13]. Un procédé de volatilisation des fluorures voit également le jour dans les laboratoires de l'ANL (Argonne National Laboratory) aux Etats-Unis au début des années 1950. Le concept est à l'étude à partir de 1957 en France au CEA de Fontenay-aux-Roses pour le retraitement des combustibles métalliques irradiés dans le RNR Rapsodie (Cadarache), et ceux déchargés des sous-marins : la cellule ATTILA (ATTaque d'Irradiés-combustibles-en Lits d'Alumine) tourne de 1968 à 1972. Quand la France fait le choix du développement d'un parc tout REP en 1969, le procédé est abandonné.

---

[u] L'appellation sels fondus est réservée aux milieux ioniques constitués d'anions et de cations inorganiques entre lesquels s'établissent de fortes interactions électrostatiques qui assurent la cohésion du liquide. De tels milieux sont caractérisés par des plages d'utilisation en température relativement larges. On les classifie sur la nature de l'anion : les nitrates (300°C - 500°C), les chlorures (400°C - 800°C), les fluorures (700°C – 1 300°C), les tungstates (700°C – 900°C) et les molybdates (1 000°C – 1 200°C).

Les recherches qui suivent se focalisent sur l'utilisation des sels fondus comme milieux réactionnels pour développer une chimie séparative. Dans ces milieux, c'est aux Etats-Unis et en Russie que des résultats significatifs sont acquis, avec le développement de deux procédés qui dépassent le stade du laboratoire (voir le détail des procédés dans le Chapitre II):

- La voie métal/métal à l'INL (Idaho National Laboratory) aux Etats-Unis : conçu dans les années 1980, initialement dans le cadre du concept IFR (Integral Fast Reactor), ce procédé a permis le retraitement de 3,5 tonnes de combustible métalliques de type U-Pu-Zr déchargés du réacteur rapide EBR-II depuis 1996.

- La voie oxyde/oxyde au RIAR (Research Institute of Atomic Reactors) dans l'ex-URSS poursuivie dans le cadre du programme DOVITA[v] a permis le traitement de 5,8 kg d'UO_2 déchargés des RNRs VK-50 & BOR60 entre 1968 et 1973, puis dans les années 90, d'environ 7,6 kg d'$(U,Pu)O_2$ déchargés de BOR60 & BN350.

Dans les deux cas, le cœur du procédé repose sur une séparation électrolytique en milieu chlorures fondus [14].

I. D. 3. Intérêts

Les dernières études américaines ont eu pour conséquence un regain d'intérêt pour les sels fondus dans le milieu du nucléaire et de nombreux pays (Japon, Corée, Inde et Europe) lancèrent des programmes de recherche.

Le principe du traitement pyrochimique consiste en la mise en solution des éléments combustibles en milieu sel fondu (généralement sous forme de mélange d'halogénures d'alcalins et d'alcalino-terreux) maintenu à haute température (entre 400 et 900 °C), suivie de l'extraction et de la séparation des espèces d'intérêt.

L'intérêt des techniques pyrochimiques réside d'abord dans la possibilité d'un traitement quasi immédiat des combustibles au vu des températures de travail et de la relative insensibilité des solvants fondus au phénomène de radiolyse (ce qui n'est pas le cas des extractants organiques utilisés dans les procédés aqueux). Ces techniques ont été explorées pour le recyclage des combustibles métalliques, puisque la décontamination est effective en un nombre d'étages très inférieur à celui qu'exige la voie hydro. D'autre part, compte tenu de l'aptitude de ces solvants à concentrer des déchets de haute activité[w], les volumes des solutions de dissolution (et donc des installations) seraient moindres, assurant *a priori* une compacité du dispositif, et *a fortiori* une génération moindre d'effluents secondaires. Ces caractéristiques en font une technique qui, si elle arrivait à un stade de développement industriel, pourrait trouver sa place dans un cycle intégré sur le site même du réacteur. Les contraintes liées au transport et à la manipulation de matières nucléaires plaident ainsi en faveur du retraitement pyrochimique.

Plus innovante, la pyrochimie doit, toutefois, surmonter de sérieuses difficultés avant d'envisager un déploiement à une échelle significative: hautes températures (qui augmentent

[v] Dry reprocessing, Oxide fuel, Vibropac, Integral, Transmutation of Actinides

[w] Les sels fondus présentent un faible pouvoir modérateur vis-à-vis des neutrons, ce qui leur confère l'avantage de pouvoir solubiliser des masses conséquentes de matière fissile, sans risque de criticité.

les cinétiques de corrosion en présence d'oxygène, d'où la nécessité de travailler en atmosphère inerte et de mettre en œuvre une gestion des effluents gazeux), milieux agressifs (choix de matériaux compatibles), gestion des déchets technologiques.

I. D. 4. Contexte et Objectifs des recherches actuelles

En France, la loi Bataille relança l'intérêt porté à la pyrochimie. Cependant, l'incapacité des techniques hautes températures à séparer les actinides mineurs entre eux (notamment l'américium du curium) et les résultats positifs rapidement acquis en hydrométallurgie font opter pour cette dernière comme voie de référence dans la perspective d'une application industrielle à plus ou moins court terme. Pourtant, l'évaluation de la pyrochimie n'est pas abandonnée pour autant. Un programme de recherche, élaboré en 1999 au sein de la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN) du CEA [15], apporte des éléments de réponse quant à la faisabilité scientifique de la récupération de l'ensemble des actinides. Et ce, pour plusieurs scénarii : soit l'extraction groupée de tous les actinides, soit l'extraction groupée suivie d'une séparation U/TRU (transuraniens) ou U-Pu/AM.

En 2002, le programme a été ouvert aux cycles de combustibles innovants. Les études ont alors eu pour objectif d'évaluer les performances de la pyrochimie pour le traitement d'objets à forte teneur en actinides mineurs et/ou dotés de matrices réfractaires[x], comme les cibles de transmutation et les combustibles avancés des réacteurs à gaz. Par ailleurs, la pyrochimie se trouve spécialement adaptée au retraitement du combustible des Réacteurs à Sel Fondu (RSF) [16].

Les objectifs à moyen terme sont, aujourd'hui, les suivants [17]:

- évaluer les potentialités de la pyrochimie (aussi bien des concepts existants que des options innovantes) pour la séparation ;
- sélectionner un échantillon de concepts prometteurs en regard de la nature de l'objet à traiter, des objectifs de séparation et de la stratégie de recyclage associée ;
- proposer un schéma de procédé autour du cœur de procédé, et en évaluer le coût provisionnel ;
- insister sur le traitement des déchets secondaires.

I. D. 5. Le cœur de procédé

La thématique séparation a été abordée dans le cadre de collaborations nationales (*via* les Groupements de recherche GEDEPEON et PARIS) et internationales (CEA-DOE, CEA-JAEA, CEA-CRIEPI, CEA-KAERI), et surtout des contrats européens dans le cadre du 5ème PCRD (PYROREP), du 6ème (EUROPART) puis plus récemment du 7ème (ACSEPT).

[x] Matrices de type SiC, TiN, ZrC, ZrN, MgO ou ZrO_2

Trois techniques séparatives ont été présélectionnées pour les études : la précipitation fractionnée, l'extraction liquide-liquide et la séparation électrolytique (*cf.* Figure I-6).

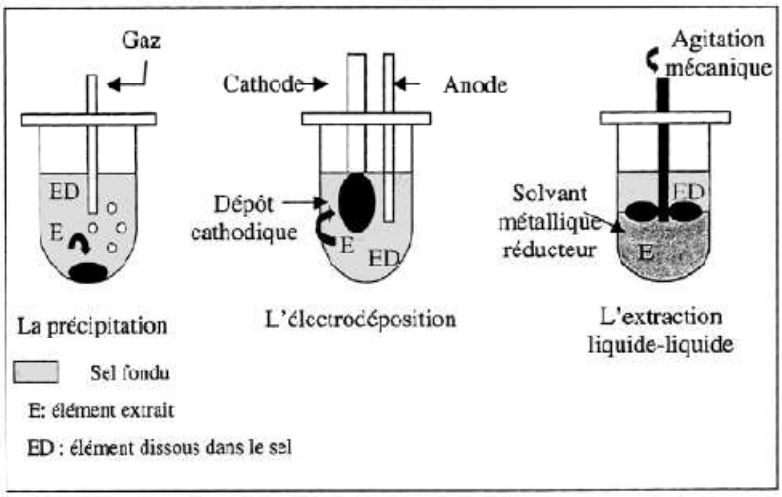


Figure I-6. Procédés de séparation pyrochimique étudiés pour le retraitement du combustible usé [18]

I. D. 5. 1. La précipitation sélective d'oxydes

La précipitation sélective repose sur la différence de solubilité entre deux « espèces » d'un même élément dans un solvant donné. Ainsi, pour extraire sélectivement des éléments, est-il nécessaire d'ajouter un réactif (solide ou gazeux) dans le milieu pour former un composé insoluble qui précipitera dans le solvant.

Cette méthode qui a déjà été appliquée pour la récupération de PuO_2 [19], ne semble pas permettre d'envisager la récupération sélective des actinides mineurs :

- sous O_2(g), la précipitation de l'Am n'est pas observée [20] ;
- avec ajout d'ions oxyde, le domaine d'oxoacidité séparant la précipitation de l'Am du néodyme est trop limité pour conduire à une séparation quantitative [21] ; il en est de même pour la séparation Pu/Ce [22].

I. D. 5. 2. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide (appelée également extraction liquide réductrice) consiste à transférer préférentiellement des éléments entre deux phases liquides non miscibles à l'aide d'une réaction d'oxydoréduction. En général, les systèmes étudiés sont constitués d'une phase saline, à l'intérieur de laquelle le combustible est dissous chimiquement, et d'une phase métallique qui joue le rôle de solvant et d'agent réducteur. Cette technique s'apparente à l'extraction liquide-liquide développée en milieu aqueux, où les électrons jouent le rôle d'extractant sélectif.

Cette technique a été étudiée dans les années 1950 avec des systèmes salins à base d'halogénures alcalins et des phases métalliques comme le bismuth [23], l'aluminium [24], le zinc [25], ou le mercure [26] ; elle est aujourd'hui de nouveau à l'étude avec une configuration chlorures/métal [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33] ou fluorures / métal. Originellement expérimentée

sur le système diphasique LiF-CaF_2 et Mg-Zn [34], la séparation AM/PF est améliorée avec LiF-AlF_3 et Al-Cu[y] [35]. Après mise en contact et agitation des deux phases, plus de 99 % des actinides se retrouvent dans l'alliage liquide tandis que la majorité des lanthanides restent dans le bain de sels fondus [36]. Les calculs montrent que deux étages d'extraction suffiraient en théorie pour extraire 99,9 % des actinides. Un contacteur liquide-liquide spécifique est actuellement en cours de dépôt de brevet au CEA-Marcoule.

Aujourd'hui, cette option constitue l'une des voies de référence [37]. Un procédé global avec une étape de désextraction des actinides en milieu chlorure fondu a été proposé (*cf.* Figure I-7).

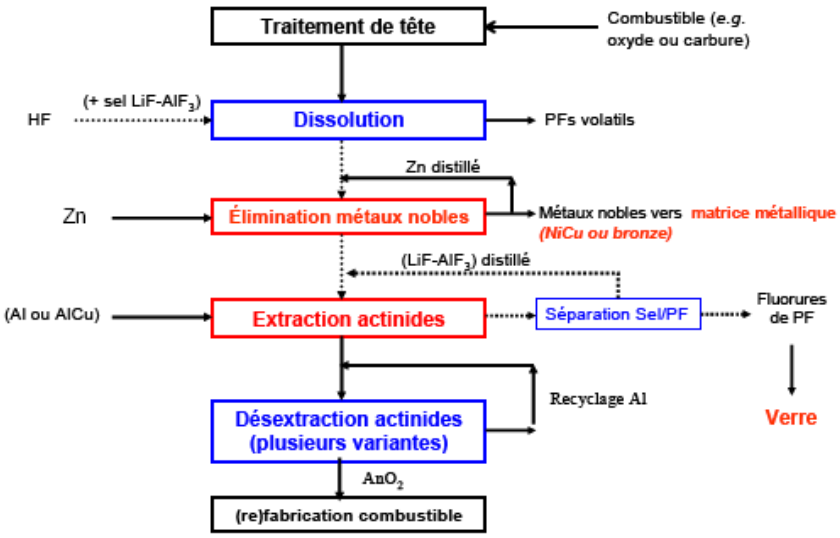


Figure I-7. Procédé de référence du traitement pyrochimique de combustibles type oxyde ou carbure

I. D. 5. 3. Les méthodes électrolytiques

Ces opérations sont effectuées dans un électrolyseur constitué d'une anode et d'une cathode qui peut être solide (inerte ou réactive chimiquement) ou liquide. Schématiquement, le combustible irradié est placé au niveau de l'anode puis l'application d'une différence de potentiel (d.d.p.) entre l'anode et la cathode permet de dissoudre le combustible dans le bain de sels fondus par oxydation anodique. En fonction des couples redox considérés, le contrôle de la d.d.p. permet de réduire sélectivement un (des) élément(s) à la cathode. Le principal avantage des méthodes électrolytiques tient au fait qu'il n'y a, à aucun moment, introduction de réactifs supplémentaires susceptibles de modifier les propriétés chimiques et que le bain électrolytique peut être utilisé pour traiter plusieurs charges. Les techniques électrolytiques sont les seules à avoir été développées à l'échelle pilote ; elles seront détaillées dans le Chapitre II.

[y] Le cuivre n'est ajouté que pour alourdir la phase métallique et faciliter la séparation physique sel/métal.

I. E. Conclusion

Le contexte nucléaire est en pleine évolution. Alors que certains pays européens annoncent qu'ils souhaitent abandonner ce type d'énergie à plus ou moins court terme, d'autres pays, comme les Etats-Unis ou l'Italie, prévoient de relancer leur programme nucléaire. Concernant la gestion de ses déchets nucléaires, le cas de la France, en pointe dans la pratique comme dans la recherche, est particulièrement significatif. Au-delà des avancées techniques qu'elles ont encouragées, les lois de 1991 et 2006 ont contribué à l'acceptabilité sociale du sujet. Les programmes de recherche actuels consistent à remplir les « boîtes à outils » des procédés de séparation.

Aujourd'hui, la pyrochimie n'est plus considérée comme une solution de rechange à l'hydrométallurgie, mais comme une solution complémentaire. La voie du retraitement *pyro* est bien adaptée à la philosophie des systèmes du futur, avec la possibilité d'un traitement rapide (sans temps de refroidissement), sur site (compact) et simplifié (gestion groupée), donc en théorie plus économique (ce qui reste à démontrer). Parmi les diverses techniques séparatives envisagées, l'extraction réductrice chimique par un métal liquide et la récupération électrolytique en milieu halogénure fondu ont été retenues pour leurs performances vis-à-vis de la gestion groupée des actinides.

Références bibliographiques du Chapitre I

[1] ELECNUC, CEA, données nucléaires de 2008

[2] Déchets radioactifs, R. Guillaumont, Dossier Les techniques de l'ingénieur, traité Génie nucléaire

[3] Le cycle du combustible nucléaire, L. Patarin, Collection Génie Atomique, Editions EDP Sciences, INSTN, 2002

[4] Le traitement recyclage du combustible nucléaire usé, monographie DEN, CEA, Editions le Moniteur, 2008

[5] L'épopée de l'énergie nucléaire, P. Reuss, Collection Génie Atomique, Editions EDP Sciences, INSTN, 2007

[6] Retraitement du combustible, M. Bourgeois, Dossier Les techniques de l'ingénieur, traité Génie nucléaire

[7] Les déchets nucléaires : Quels avenirs?, S. Gin, Edition Dunod, Paris, 2006

[8] Déchets radioactifs : des solutions en progrès continu, Les clefs du CEA, n°53, hiver 2005-2006

[9] Les déchets radioactifs à haute activité et vie longue, Recherche et Résultats, Dossier final, CD-ROM, décembre 2005

[10] La R&D en France sur la séparation-transmutation des radionucléides à vie longue, rapport AEN n°6211, 2006

[11] Le plan stratégique de l'Agence pour l'Energie Nucléaire : 2005-2009, rapport OCDE

[12] J.L. Willit, W.E. Miller & J.E. Battles, Journal of Nuclear Material, 195 (1992) pp. 229-249

[13] E.E. Motta, High temperature fuel processing methods, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève, 1955

[14] Actinide separation Science and Technology, K.L. Nash, C. Madic, J.N. Mathur & J. Lacquement, The Chemistry of the Actinides & Transactinide Elements, Edition Springer, 4, 24 (2006) pp. 2691-2725

[15] Évaluation des potentialités des procédés pyrochimiques pour les stratégies de séparation-transmutation : axes de recherche proposés, P. Brossard *& al.*, Rapport technique CEA, 1999

[16] Progress of the R&D Program on Pyrochemistry at CEA, J. Lacquement, S. Bourg, H. Boussier, A. Laplace, M. Lecomte, B. Boullis, J. Duhamet, A. Grandjean, P. Brossard & D. Warin, Proceedings of Global 2005, Japan, paper n°153

[17] Pyrochemical Separations in Nuclear Applications, A Status Report, AEN n°5427, OECD, 2004

[18] C. Jouault, Séparation pyrochimique d'éléments facilement réductibles contenus dans des déchets nucléaires, Thèse de Doctorat, INP de Grenoble, 2000

[19] S. Vavilov, T. Kobayashi & M. Myochin, Journal of Nuclear Science and Technology, 41, (2004) pp. 1018-1025

[20] J. Lacquement & A. Osipenko, Molten Salt Forum, 5-6 (1998) pp. 533-536

[21] D. Lambertin, Propriétés chimiques de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu – Application à la séparation américium-lanthanides (néodyme), Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2001

[22] D. Lambertin, J. Lacquement, S. Sanchez & G. Picard, Proceedings Atalante 2004, Nîmes

[23] O.E. Dwyer, Process for Fission Product Removal from Uranium-Bismuth Fuels by Use of Fused Salt Extraction, Journal of the American Institute of Chemical Engineering, 2, (1956) pp. 163-168

[24] R.H. Moore & W.L. Lyon, Distribution of the Actinide Elements in the Molten System KCl-$AlCl_3$-Al, 1959, USAEC HW-59147

[25] P. Chiotti & S.F.S. Parry, Journal of Less Common Metals, 4 (1962) p. 315

[26] D.F. Bowersox & J.A. Leary, Purification of Plutonium Fuels by Mercury Processing, USAEC LAMS-2518 (1960)

[27] M. Kurata, Y. Sakamura, T. Hijikata & K. Kinoshita, Journal of Nuclear Materials, 227 (1995) pp. 110-121

[28] H. Yamana, J. Sheng, K. Kawamoto & H. Moriyama, Journal of Nuclear Materials, 294 (2001) pp. 53-58

[29] H. Moriyama, H. Yamana, S. Nishikawa, Y. Miyashita, K. Moritani & T. Mitsugashira, Journal of Nuclear Materials, 247 (1997) pp. 197-202

[30] H. Moriyama, H. Yamana, S. Nishikawa, S. Shibata, N. Wakayama, Y. Miyashita, K. Moritani & T. Mitsugashira, Journal of Alloys and Compounds, 271/273 (1998) pp. 587-591

[31] H. Moriyama, D. Yamada, K. Moritani, T. Sasaki, I. Takagi, K. Kinoshita & H. Yamana, Journal of Alloys and Compounds, 408/412 (2006) pp. 1003-1007

[32] D. Lambertin, S. Ched'homme, G. Bourges, S. Sanchez & G. Picard, Journal of Nuclear Materials, 341 (2005) pp. 131-140

[33] F. Lemort, R. Boen, M. Allibert, D. Perrier, Y. Fautrelle, & J. Etay, Journal of Nuclear Materials, 336 (2005) pp. 163-172

[34] F. Lemort, X. Deschanel, R. Boen, L. Rault, M. Heusch & M. Allibert, Nuclear Technology, 139 (2002) pp. 167-173

[35] O. Conocar, N. Douyère & J. Lacquement, Extraction behaviour of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminium system, Journal of Nuclear Materials, 344, 1-3 (2005) pp. 136-141

[36] O. Conocar, N. Douyère, J-P. Glatz, J. Lacquement, R. Malmbeck & J. Serp, Promising pyrochemical actinide/lanthanide separation processes using aluminium, Nuclear Science Engineering, 153 (2006) pp. 253-264

[37] Potentialités des procédés pyrochimiques pour le traitement de combustibles des réacteurs de génération IV et des combustibles dédiés pour la transmutation, Rapport technique CEA, 2004

Chapitre II
Genèse du projet

Sommaire du Chapitre II

II. A. Introduction ---------- **27**

II. B. Les procédés électrolytiques en milieu sel fondu ---------- **28**

II. B. 1. Généralités ---------- *28*

II. B. 2. Application au cas des combustibles nucléaires ---------- *28*

II. B. 2. 1. La voie métal-métal ---------- 28

II. B. 2. 2. La voie oxyde-oxyde ---------- 29

II. C. L'électrorécupération sélective des actinides en milieu sel fondu ---------- **31**

II. C. 1. Principe ---------- *31*

II. C. 2. Etat de l'art ---------- *32*

II. C. 2. 1. Electroséparation TRU/Ln sur cathode inerte ---------- 32

II. C. 2. 2. Electroséparation TRU/Ln sur cathode réactive ---------- 33

II. D. Définition du Projet ---------- **35**

II. D. 1. Rappel des objectifs ---------- *35*

II. D. 2. Orientation du sujet ---------- *35*

II. D. 3. Proposition ---------- *36*

II. D. 4. Méthodologie ---------- *36*

II. E. Conclusion ---------- **37**

Références bibliographiques du Chapitre II ---------- **38**

II. A. Introduction

Face aux nouveaux objectifs en matière de retraitement présentés au chapitre précédent, la pyrochimie est séduisante à bien des égards. Les réflexions autour d'un schéma de retraitement pyrochimique ont démarré avec les données existantes ; il s'agissait de transposer les techniques éprouvées aux problématiques actuelles, avec un risque d'échec si la chimie s'avère *in fine* non conciliante sur la question de la gestion groupée. D'autres études ont, au contraire, cherché à innover : elles se proposaient de déterminer la (les) technique(s) séparative(s) et les conditions adéquates assurant la récupération groupée des actinides, avant d'initier un programme de développement technologique. Le succès d'une telle approche passe, nécessairement, par une démonstration préalable de la faisabilité. C'est dans cette dernière stratégie de R&D en rupture que s'inscrivent ces travaux de thèse. Il s'agit de définir et développer une technique électrolytique qui « optimiserait » l'extraction sélective des actinides vis-à-vis des PFs.

Ce chapitre décrit l'état des recherches menées jusqu'à présent sur la thématique de l'électroséparation en milieu sel fondu haute température, et définit le cadre du projet de thèse.

II. B. Les procédés électrolytiques en milieu sel fondu

II. B. 1. Généralités

La plupart des sels fondus sont des milieux ioniques[a] où la conductivité électrique est grande, les vitesses de diffusion des espèces y sont importantes, les cinétiques électrochimiques élevées et, par conséquent, les équilibres atteints rapidement. A cela s'ajoutent des domaines vastes d'électro-inactivité des solvants qui autorisent la réduction d'éléments très électropositifs. C'est ainsi que les procédés électrolytiques ont été transposés aux milieux sels fondus, et ce malgré les difficultés de mise en œuvre inhérentes aux hautes températures. Parmi les applications possibles, citons l'élaboration et l'électroraffinage de métaux ou d'alliages réactifs (comme Al, Hf, Mg, Li, Zr ou Na), les revêtements métalliques ou encore la production de gaz réactifs (comme F_2).

Hors nucléaire, les procédés électrolytiques en milieu sel fondu sont une réalité industrielle comme l'attestent les productions suivantes : 30 000 kt/an d'aluminium produits par électrolyse de l'alumine extrait de la bauxite en milieu cryolitique[b], 200 kt/an de sodium produit par électrolyse de NaCl, 20 kt/an de fluor produit par électrolyse de HF [1]. Dans le domaine du nucléaire, parmi l'ensemble des procédés pyrochimiques de séparation à l'étude, l'extraction électrolytique figure parmi les plus avancés technologiquement.

II. B. 2. Application au cas des combustibles nucléaires

Deux exemples de procédés de retraitement pyrochimique de combustible, qui ont fait (et font toujours) l'objet d'importants programmes de R&D sont ici donnés. Tous deux font intervenir une étape d'électrolyse en milieu chlorure fondu.

II. B. 2. 1. La voie métal-métal

Les études sur du combustible métallique irradié en RNR furent initiées par les américains dans les années cinquante, d'abord sur l'uranium [2] puis sur le combustible LAMPRE (Los Alamos Plutonium Reactor Experiment) [3]. Elles sont ensuite revisitées dans les années 1980 dans le cadre du programme IFR (Integral Fast Reactor) [4], sorte de concept Gen-IV avant l'heure qui prévoyait un retraitement intégré au site du réacteur. Il s'agit d'un projet de retraitement par pyrochimie basé sur un schéma breveté en 1986 [5], construit autour des étapes suivantes (*cf.* Figure II-1):

- cisaillage des aiguilles en tronçons, placés ensuite dans un panier maintenu dans un bain fondu de LiCl-KCl à 500 °C,
- dissolution anodique partielle des éléments combustibles,

[a] Certains sels, tels que $SbCl_3$, ne sont pratiquement pas ionisés et appartiennent à la famille des solvants dits moléculaires.

[b] Fluorure d'aluminium et de sodium de formule brute Na_3AlF_6

- électroraffinage de l'uranium sur cathode d'acier,
- électrodéposition groupée des transuraniens sur cathode liquide de cadmium (retenu comme matrice de récupération, car facile à distiller[c])

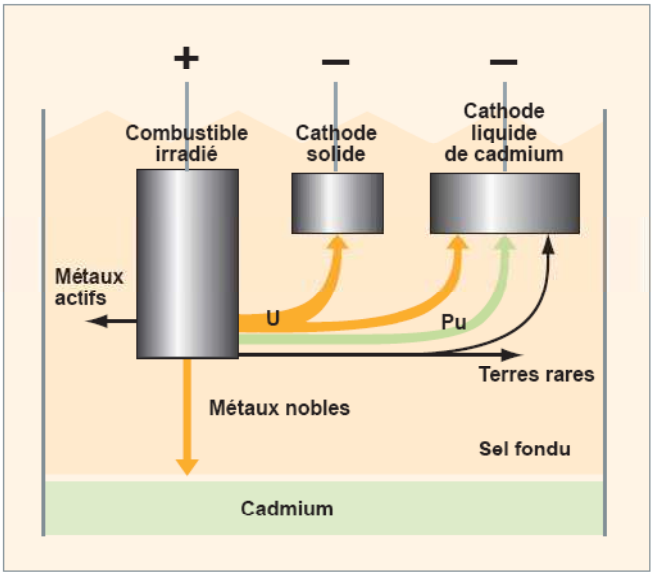


Figure II-1. Représentation schématique du procédé de retraitement pyrochimique développé à l'ANL (US)

Quand le programme s'arrêta en 1994, le projet avait atteint un stade d'avancement tel, qu'il a pu être proposé pour le conditionnement du combustible métallique du type U-Zr déchargés d'EBR-II [6]. Les deux premières étapes du procédé (qui se limitent à la récupération de l'U) ont ainsi pu être testées à l'échelle semi-industrielle à travers les prototypes d'électrolyseurs Mark-IV et Mark-V de la Fuel Cycle Facility (FCF) de l'INL (Idaho National Laboratory) et ont assuré le retraitement de près de trois tonnes de combustible (sur un total de 25 000 tonnes) [7]. L'étape d'électrorécupération des transuraniens sur cathode liquide n'a, quant à elle, jamais vraiment dépassé le stade du laboratoire.

II. B. 2. 2. La voie oxyde-oxyde

Parallèlement, un concept qui combine la technologie du retraitement pyrochimique à celle de la refabrication de combustible par vibro-compactage[d] émerge en ex-URSS [8]. Inspiré des travaux développés à Hanford [9], le procédé DDP (Dimitrovgrad Dry Process) permet de traiter du combustible UOX irradié en réacteur rapide. Il peut-être adapté au retraitement du combustible MOX-RNR (*cf.* Figure II-2) et même à la conversion du Pu militaire en PuO_2, au prix de quelques adaptations (variation de la composition du bain et de la nature de l'atmosphère). Il s'articule autour des étapes suivantes :

[c] $T_{eb}(Cd) = 767$ °C

[d] La poudre est directement remplie dans l'aiguille de combustible, évitant l'étape contraignante de fabrication des pastilles.

- dissolution de la poudre irradiée en milieu NaCl-CsCl à 650 °C par bullage de dichlore,
- électrodéposition d'UO_2 sur une cathode inerte en carbone pyrolytique sous atmosphère neutre,
- et/ou codéposition d'UO_2 et de PuO_2 sous une atmosphère oxydante composée d'un mélange gazeux de Cl_2 et d'O_2.

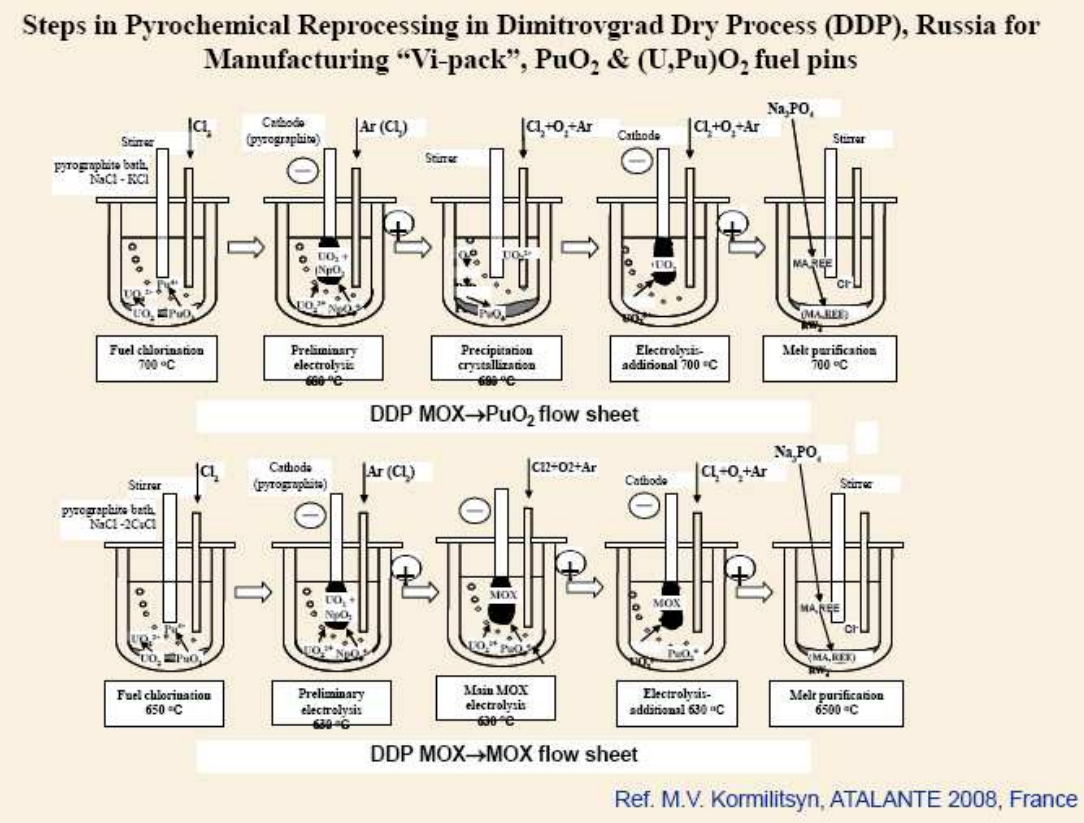


Figure II-2. Représentation schématique des procédés de retraitement pyrochimique développés au RIAR (ex-URSS)

Le procédé a été mis en œuvre dans un chlorateur électrolyseur de 40 L d'une capacité de charge de 30 kg. Depuis les années 1970, seulement une dizaine de kilos de combustible irradié a pu ainsi être traité. Les campagnes de démonstration menées ont, néanmoins, mis en lumière la flexibilité du procédé, à savoir la possibilité d'obtenir des flux d'UO_2 pur, de PuO_2 pur, d'$(U,Pu)O_2$ voire d'$(U,Pu,Np)O_2$. Malheureusement le procédé, tel qu'il est actuellement mis en œuvre, n'assure pas la co-extraction de l'ensemble des actinides.

II. C. L'électrorécupération sélective des actinides en milieu sel fondu

II. C. 1. Principe

La séparation électrolytique (appelée aussi électroséparation) entre deux espèces M et M' consiste à réduire préférentiellement l'espèce la plus facilement réductible. L'écart des potentiels de réduction apparents entre les deux espèces conditionne la sélectivité de la séparation. L'espèce M dissoute en milieu sel fondu sous forme ionique (au degré d'oxydation +n) est réduite électrochimiquement en l'espèce métallique associée (*i.e.* au degré 0) selon l'équation suivante :

$$(M^{n+}, nX^-)_{SF} + ne^- \rightarrow M^{(0)} + nX^- \qquad \text{(Eq. II-1)}$$

où X= ion halogénure constitutif du sel

Le processus de réduction se déroule au niveau de la cathode ; celle-ci peut-être inerte ou réactive selon le type d'application envisagée. L'espèce réduite est récupérée à la cathode sous forme de dépôt métallique, de composé défini ou d'alliage, solide ou liquide (si la cathode est réactive). La réaction d'oxydation qui se déroule au niveau de l'anode dépend, quant à elle, du milieu d'étude, des conditions opératoires et de la finalité du procédé.

Dans le domaine du retraitement pyrochimique, les recherches se focalisent sur la faisabilité d'une séparation des actinides vis-à-vis des lanthanides par électrodéposition sélective des actinides (*cf.* Figure II-3). Les lanthanides sont les constituants des PFs les plus pénalisants[e], car chimiquement (et donc électrochimiquement) proches des actinides. La récupération sélective des actinides mineurs est identifiée comme étant le facteur limitant la gestion groupée.

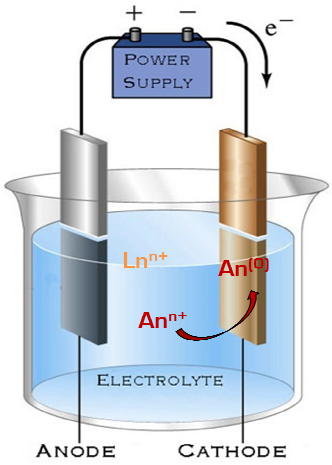


Figure II-3. Schéma de principe de l'électrorécupération sélective des An vs Ln dissous en milieu sel fondu sur cathode solide

[e] Pour détails voir Chapitre III

II. C. 2. Etat de l'art

En matière de séparation électrolytique actinides *versus* lanthanides, les études menées ont exclusivement concerné les milieux chlorures fondus, plus faciles à mettre en œuvre que leurs équivalents fluorés. Un grand nombre de travaux a consisté à acquérir des données de base concernant le comportement électrochimique des espèces en solution ; ces données sont un pré-requis indispensable aux prévisions. La chimie de l'uranium, du plutonium et du neptunium dans les halogénures fondus est décrite dans la littérature ouverte. Celle de l'américium a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années et est maintenant relativement bien connue dans les chlorures fondus. Difficile à mettre en œuvre (coût, protection biologique), celle du curium est tout juste explorée. En revanche, les études d'électroséparation sur des objets « réels » venant confirmer ces prévisions, sont récentes.

II. C. 2. 1. Electroséparation TRU/Ln sur cathode inerte

Sur l'acquis et dans la continuité des travaux menés à l'ANL, les premières études se sont intéressées à la faisabilité d'une séparation groupée sur cathode solide inerte.

Sakamura se propose de quantifier la séparation de divers mélanges de chlorures de lanthanides (Y, La, Ce, Nd & Gd) et d'actinides (U, Np, Pu & Am) dissous en milieu LiCl-KCl. Les électrodépositions sont réalisées sur une électrode de tantale [10]. Les essais montrent que la récupération de l'uranium, du neptunium et même du plutonium est plutôt sélective ; ce n'est pas le cas de l'américium, qui se trouve co-déposé avec les lanthanides (présents à hauteur de 42 % massique dans le dépôt). Lambertin s'intéressera, quant à lui, à la possibilité de séparer le néodyme de l'américium (pour un ratio Nd/Am~2) par électrodéposition de l'Am sur une cathode de tungstène en milieu LiCl-KCl-LiF [11]. Si l'extraction de l'Am est quantitative, elle s'accompagne d'une extraction partielle du Nd présent en solution (de l'ordre de 15 % en masse). Kinoshita confirmera l'impossibilité d'une extraction sélective de l'américium vis-à-vis du néodyme par électrodéposition sur cathode inerte en milieu chlorure [12].

Notons que les auteurs cités précédemment observent une faible adhérence des dépôts métalliques d'actinides en surface de la cathode solide. Ce phénomène est doublement responsable d'une sous-estimation des performances d'extraction électrolytique. En effet, il rend difficile la quantification, il augmente aussi le risque de re-dissolution cathodique du dépôt (si les compartiments ne sont pas séparés) ; il soulève également la question de la récupération ultérieure du dépôt. Pour pallier à cet inconvénient, Kinoshita démontre l'efficacité d'une cathode rotative sur l'adhérence des dépôts [12]. Kwon propose, quant à lui, de développer une CASC (Container-Aided Solid Cathod) ; la cathode solide est insérée dans un creuset en céramique poreuse, destiné à recueillir les dépôts non adhérents [13].

Quoi qu'il en soit, l'impossibilité d'une séparation électrolytique sélective de l'américium vis-à-vis des lanthanides sur cathode inerte a conduit les chercheurs à se tourner vers d'autres options.

II. C. 2. 2. Electroséparation TRU/Ln sur cathode réactive

Les substrats cathodiques sont qualifiés de réactifs lorsqu'ils sont susceptibles de former un alliage ou un composé défini avec l'espèce électrodéposée. Les potentiels de réduction des espèces en jeu voient leurs valeurs modifiées: on parle de conditionnement ou dépolarisation (*cf.* Figure II-4).

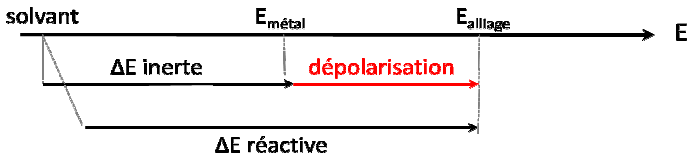


Figure II-4. Principe de la dépolarisation sur cathode réactive

Le recours à un substrat cathodique réactif présente donc un intérêt industriel avec la diminution de l'énergie efficace de récupération des espèces (et donc de son coût). En revanche, la formation d'un alliage complique le procédé en soulevant la question de la récupération des actinides.

Examinons la répartition des potentiels de réduction de quelques chlorures d'actinides et de lanthanides pour quatre substrats cathodiques différents (*cf.* Figure II-5). Malgré une diminution de l'écart de potentiel entre An et Ln en passant d'une cathode inerte à une cathode liquide réactive (cadmium ou bismuth), la proximité des potentiels de réduction An permet d'envisager la possibilité d'une extraction groupée des actinides (de U, Np, Pu et Am) sur cathode liquide. La cathode inerte assure, quant à elle, en théorie, la récupération quantitative d'un flux d'U exempt de TRU.

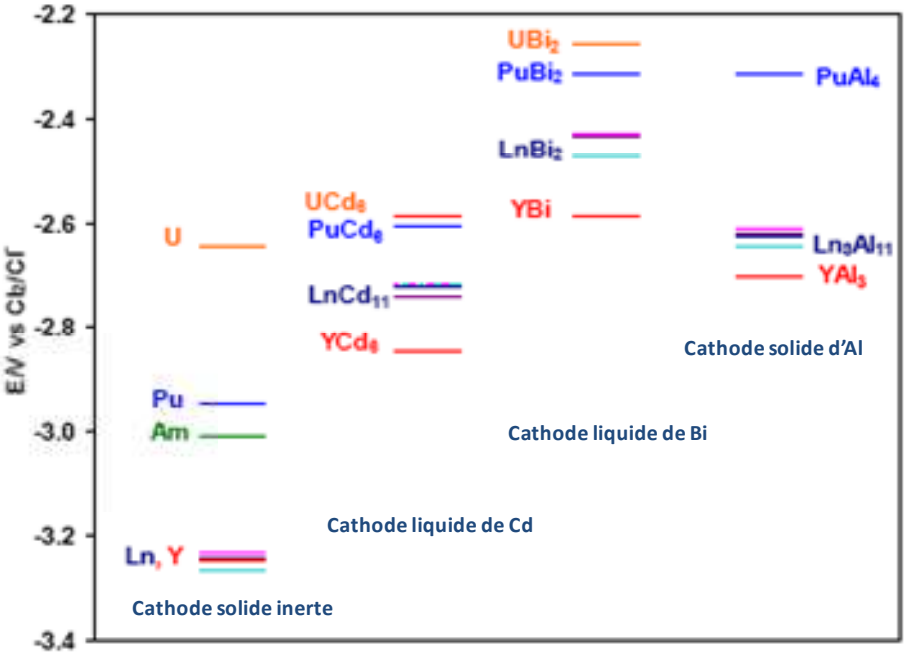


Figure II-5. Potentiels standard apparents de quelques actinides & lanthanides (X_M sel = X_M dans Cd = X_M dans Bi = 0,001) sur cathode solide inerte, de cadmium & bismuth liquide, et d'aluminium solide dans LiCl-KCl à 500 °C (données expérimentales compilées à partir de la littérature ouverte) [14]

Les recherches menées autour de la faisabilité d'une électrodéposition groupée des actinides sur cathode de cadmium liquide (LLC) proposée à l'ANL ont conduit à un important programme d'amélioration de la technologie associée [15]. En effet, les premières tentatives menées à l'échelle du laboratoire ont révélé la complexité et les failles d'un tel procédé. Les essais d'électrodéposition du plutonium ont mis en évidence la formation de dépôts dendritiques de $PuCd_6$ en surface du cadmium, responsables d'une discontinuité du processus d'électrolyse. La technologie a alors été « améliorée » par un système de pilonnage rotatif qui assure le renouvellement de l'interface d'échange [16]. Aujourd'hui, un prototype semi-industriel [17] d'une capacité de charge de 26 kg de cadmium est en cours d'optimisation (*cf.* Figure II-6). Outre la difficulté pour obtenir une surface de contact sel/métal suffisante, les problèmes de manutention du cadmium, fortement volatil et toxique, ajoutent à la complexité du procédé.

Figure II-6. Prototype de cathode liquide de cadmium développé à l'ANL

Les performances de récupération et de séparation ont pu être évaluées, sans grand succès toutefois puisque [18,19] :

- une partie significative des actinides se retrouve dispersée sur les différents matériaux cathodiques : parois extérieures du creuset, pilon, amenée de courant ;
- les facteurs de séparation An *vs* Ln obtenus sont faibles ;
- les rendements faradiques sont faibles également.

Les facteurs de séparation An *vs* Ln étant estimés plus élevés dans le système LiCl-KCl/Bi qu'avec LiCl-KCl/Cd (*cf.* Figure II-5), la séparation se verrait améliorée sur cathode liquide de bismuth. Serp détermine la valeur de densité de courant d'électrolyse optimale pour assurer une séparation efficace du plutonium vis-à-vis du lanthane (ratio molaire initial variable) sur cathode de Bi liquide [20]. Il souligne l'effet bénéfique, et donc nécessaire, d'une agitation mécanique des phases.

Des études électrochimiques récentes [21] ont montré que l'écart des potentiels de réduction An *vs* Ln semble encore plus favorable sur cathode d'aluminium (*cf.* Figure II-5). L'aluminium a la particularité de former des composés définis avec la plupart des actinides. L'électrodéposition de ces derniers sur cathode d'Al conduit à la formation de dépôts compacts et adhérents du type An_xAl_y. L'Institut de Transuraniens (ITU) de Karlsruhe étudie la faisabilité d'une séparation An-Ln par électrodéposition sélective des actinides sur une électrode solide réactive d'aluminium en milieu LiCl-KCl [22,23,24]. Si les premiers résultats s'avèrent prometteurs, le cas limitant de l'américium mérite d'être approfondi.

II. D. Définition du Projet

II. D. 1. Rappel des objectifs

Le point faible de la séparation électrolytique en milieu sel fondu est une sélectivité insuffisante pour ce qui a trait à la séparation des actinides mineurs vis-à-vis des lanthanides. Les travaux présentés dans ce mémoire ont consisté en la définition et la conception d'une technique électrolytique qui améliorerait :

- à la fois la sélectivité de la séparation An-Ln,
- mais surtout le taux d'extraction des An.

La chimie conditionne la sélectivité tandis que les performances de récupération dépendent de la technologie choisie. Au-delà des aspects scientifique et technique, l'optimisation envisagée s'inscrit dans une démarche globale de génie des procédés, où la possibilité d'une intégration dans un cycle de retraitement industriel est omniprésente.

II. D. 2. Orientation du sujet

La réflexion au sujet de l'orientation à donner à ce projet a démarré autour du choix de la nature du substrat cathodique. Il était envisageable de travailler:

- soit sur cathode solide réactive avec pour objectif la formation d'un alliage eutectique liquide à la température de travail, qui s'écoulerait de la cathode permettant ainsi un renouvellement de la surface de dépôt ;

- soit sur cathode liquide.

C'est l'alternative d'une électrodéposition sur cathode liquide qui a été retenue. En effet, le recours à une cathode liquide active chimiquement, présente de nombreux avantages ; elle permet notamment :

- d'envisager une extraction groupée du Pu, Np et Am, le comportement du curium étant inconnu à ce jour ;

- de stabiliser les actinides sous la valence (0) en phase métallique et ainsi éviter tout risque de redissolution ;

- d'éviter l'entraînement de sel dans les dépôts (qui peuvent contenir jusque 20 % de sel en masse) ;

- d'éviter les opérations de chargement et déchargement liées à l'emploi de cathodes solides (les inertes s'empoisonnent, tandis que les réactives se consomment). Cet argument permet d'envisager un fonctionnement en régime continu : on pourrait par exemple imaginer travailler sur des phases mobiles à contre-courant.

Toutefois, face aux difficultés technologiques rencontrées par nos prédécesseurs, il semble nécessaire de repenser le système cathodique dans son ensemble afin d'assurer une reproductibilité des processus.

II. D. 3. Proposition

Cette optimisation de la technique passe nécessairement par le renouvellement de la surface de contact entre le sel et le métal liquide. Pour assurer ce renouvellement, Recasens a développé un dispositif électrolytique unique qui centrifuge la nappe cathodique sur les parois du creuset de fusion [25]. Plutôt que de nous engager dans une direction déjà explorée, nous nous sommes efforcés de proposer une solution innovante. L'objectif de ces travaux est d'évaluer la faisabilité d'une électrodéposition dynamique sur gouttes de métal liquide. Inspirée de la polarographie analytique, l'électrolyse sur gouttes de métal liquide assure en principe :

- un renouvellement continuel de la surface de dépôt, la question de la limite de solubilité locale et donc de la formation de phases solides en surface ne se pose plus ;
- un contrôle de l'interface de dépôt, évitant ainsi empoisonnement, passivation, ou changement de nature ou d'état de la surface cathodique ;
- une géométrie qui optimise le ratio surface d'échange/volume de solution en dispersant la phase cathodique et permet ainsi de maximiser les échanges électrochimiques dans un minimum de volume ;
- une auto-agitation des solutions par convection hydrodynamique, évitant la mise en place d'agitateurs mécaniques (et la maintenance associée) ;
- un meilleur contrôle du voltage.

Il s'agit donc d'évaluer une technique électrolytique originale, jusqu'alors jamais envisagée dans les milieux fondus dont, ni la faisabilité de mise en œuvre, ni l'efficacité électrolytique, n'est acquise.

II. D. 4. Méthodologie

La première partie de l'étude a consisté à sélectionner, à partir de considérations multicritères, un système chimique (solvant et substrat cathodique) qui devrait être suffisamment sélectif vis-à-vis de la séparation actinides/lanthanides (*cf.* Chapitre III). Cette étape de définition des conditions initiales a été suivie d'une validation expérimentale (*cf.* Chapitre IV), permettant de s'assurer aussi bien de la faisabilité de mise en œuvre des systèmes sélectionnés, que de la pertinence de nos prévisions. Parallèlement, il s'agissait de développer un dispositif expérimental adapté aux milieux sélectionnés et capable de mettre en œuvre la phase cathodique sous forme de gouttes (*cf.* Chapitre V). Une étude phénoménologique aux électrodes a permis d'identifier les facteurs qui gouvernent les phénomènes : la tension d'interface est l'un d'entre eux (*cf.* Chapitre VI).

II. E. Conclusion

Les procédés électrolytiques en milieu sel fondu ont acquis une maturité industrielle indéniable dans le domaine de la métallurgie, et sont déjà une réalité semi-industrielle dans le domaine du retraitement des combustibles nucléaires. Aujourd'hui les recherches s'attachent à développer des concepts prometteurs et à évaluer leur fiabilité au regard des futures stratégies de gestion, à partir de considérations tant fondamentales, que technologiques et économiques.

L'étude consiste à évaluer la faisabilité de mise en œuvre d'une cathode liquide à surface renouvelée pour assurer une gestion groupée des actinides. Le concept d'électrodéposition dynamique sur gouttes de métal liquide qui a été proposé n'a encore jamais été exploré. Il présente l'avantage théorique de conduire à des processus d'une grande reproductibilité. Rappelons que la finalité n'est pas de développer entièrement un nouveau procédé de séparation, mais plutôt de fournir les outils théoriques et expérimentaux permettant de répondre à la faisabilité du projet.

Références bibliographiques du Chapitre II

[1] I. Ronga, Procédés industriels en sels fondus, Conférence Phelma « Applications de l'électrochimie », 2009

[2] L.W. Niedrach & A.W. Glamm, Electrorefining for Removing Fission Products from Uranium Fuels, Industrial and Engineering Chemical Research, 48 (1956) p. 997

[3] Pyrometallurgical of Plutonium Reactor Fuels, J.A. Leary, R. Benz, D.F. Bowersox, C.W. Bjorklund, K.W.R. Johnson, W.J. Maraman, L.J. Mullins & J.G. Reavis, Proceedings of the 2nd UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, pp. 376-382

[4] W.H. Hannum, The Technology of the Integral Fast Reactor and its Associated Fuel Cycle, Progress in Nuclear Energy, 31 (1997) (numéro spécial)

[5] W. E. Miller *& al,* US Patent n° 4596657, juin 1986

[6] Pyrochemical Processing of DOE Spent Nuclear Fuel, J. Laidler, 1994, Rapport technique ANL/CMT/CP-84355

[7] Electrometallurgical techniques for DOE spent fuel treatment – Final report, National Academic Press, Washington DC, 2000

[8] Overview of RIAR Activity on Pyroprocess Development and Application to Oxide Fuel and Plans in the coming decade, A.V. Bychkov, O.V. Skiba, S.K. Vavilov, M.V. Kormilitzyn & A.G. Osipenco, OECD Proceedings of the Workshop on Pyrochemical Separations, Avignon, 2000, pp. 37-46

[9] G.E. Benedict, K.M. Harmon, G.Jr. Jansen, L.K. Mudge & F.A. Scott, Production of Reactor Fuel Oxides from Molten Chloride Salt Solutions, New Nuclear Materials including Non-Metallic Fuels, IAEA, 1 (1963) pp. 21-37

[10] Y. Sakamura, T. Hijiktata, K. Kinoshita, T. Inoue, T.S. Storvick, C.L. Krueger, L.F. Grantham, S.P. Fusselman, D.L. Grimmett & J.J. Roy, Separation of Actinides from Rare Earth Elements by Electrorefining in LiCl-KCl Eutectic Salt, Journal of Nuclear Science and Technology, 35, 1 (1998) pp. 49-59

[11] D. Lambertin, Propriétés chimiques de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu – Application à la séparation américium-lanthanides (néodyme), Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2001

[12] K. Kinoshita, T. Inoue, S.P. Fusselman, D.L. Grimmett, C.L. Krueger & T.S. Storvick, Electrodeposition of Uranium and Transuranic Elements onto Solid Cathode in LiCl–KCl/Cd System for Pyrometallurgical Partitioning, Journal of Nuclear Science and Technology, 40, 7 (2003) pp. 524-530

[13] S.W. Kwon, J.B. Shim, E.H. Kim & H.G. Ahn, Electrolysis of Actinide Chloride Using a Solid Cathode Surrounded by a Ceramic Container, Journal of Industrial Engineering Chemistry, 12, 5 (2006) pp. 802-805

[14] Y. Sakamura, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, Y. Arai & Y. Suzuki, Proceedings of International Conference on Future Nuclear Systems, GLOBAL 1999, Jackson Hole, Wyoming

[15] Chemical technology division annual technical report 1987, ANL-88/19, 91-97

[16] Chemical technology division annual technical report 1993, ANL-94/15, 89-91

[17] D. Vaden, S.X. Li, B.R. Westphal, K.B. Davies, T.A. Johnson & D.M. Pace, Engineering-Scale Liquid Cadmium Cathode Experiments, Nuclear Technology, 162, 2 (2006) pp. 124-128

[18] Development of Plutonium Recovery Process by Molten Salt Electrorefining with Liquid Cadmium Cathode, M. Iizuka, K. Uozumi, T. Inoue, T. Iwai, O. Shirai, & Y. Arai, OECD/NEA 6th international information exchange meeting on actinide and fission product partitioning and transmutation, December 2001

[19] Experimental investigations into U/TRU recovery using a liquid cadmium cathode and salt containing high rare earth concentrations, S.X. Li, S.D. Herrmann & M.F. Simpson, Proceedings of Global 2009, Paris, pp. 1174-1183

[20] J. Serp, P. Lefebvre, R. Malmbeck, J. Rebizant, P. Vallet & J-P. Glatz, Separation of Plutonium from Lanthanum by Electrolysis in LiCl-KCl onto Molten Bismuth Electrode, Journal of Nuclear Materials, 340 (2005) pp. 266-270

[21] Electroseparation of Actinides on Solid Aluminium in LiCl-KCl Eutectic, J. Serp, R. Malbeck, E. Yakub & J.P. Glatz, Proceedings of Global 2003, New Orleans, Louisiana, pp. 1945-1950

[22] J. Serp, M. Allibert, A. Le Terrier, R. Malmbeck, M. Ougier, J. Rebizant & J-P. Glatz, Electroseparation of Actinides from Lanthanides on Solid Aluminium Electrode in LiCl- KCl Eutectic Melts, Journal of the Electrochemical Society, 152, 3 (2005) pp. C167-172

[23] L. Cassayre, R. Malmbeck, P. Masset, J. Rebizant, J. Serp, P. Soucek, J-P. Glatz, Investigation of Electrorefining of Metallic Alloy Fuel onto Solid Al Cathodes, Journal of Nuclear Materials, 360 (2007) pp. 49-57

[24] P. Soucek, L. Cassayre, R. Malmbeck, E. Mendes, R. Jardin & J-P. Glatz, Electrorefining of U-Pu-Zr Alloy Fuel onto Solid Aluminium Cathodes in molten LiCl-KCl, Radiochimica Acta, 96 (2008) pp. 315-322

[25] J. Recasens, Electrofusion et électrolyse d'oxydes réfractaires, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 1966

Chapitre III
Choix du système diphasique

Sommaire du Chapitre III

III. A. Introduction ---------- **43**

III. B. Les sels de fluorures fondus ---------- **44**

III. B. 1. Historique ---------- *44*

III. B. 2. Intérêts des fluorures fondus ---------- *45*
III. B. 2. 1. Aspects thermodynamiques ---------- 45
III. B. 2. 2. Aspects électrochimiques ---------- 46
III. B. 2. 3. Gestion des sels usés ---------- 47

III. B. 3. Contraintes liées aux fluorures fondus ---------- *47*
III. B. 3. 1. Contraintes générales ---------- 47
III. B. 3. 2. Contraintes électrochimiques ---------- 48

III. B. 4. Travaux antérieurs ---------- *49*
III. B. 4. 1. Electroséparation en fluorures fondus ---------- 49
III. B. 4. 2. Mise en œuvre d'une cathode liquide en fluorure fondu ---------- 50

III. C. Choix du système ---------- **52**

III. C. 1. Critères de choix des conditions adéquates pour l'électroséparation An-Ln sur cathode liquide ---------- *52*
III. C. 1. 1. Critères physico-chimiques de choix de l'électrolyte ---------- 52
III. C. 1. 2. Critères physico-chimiques de choix du métal liquide cathodique ---------- 53

III. C. 2. Critères de choix du couple électrolyte/substrat cathodique ---------- *53*
III. C. 2. 1. Définitions ---------- 54
III. C. 2. 2. Importance du choix du substrat métallique liquide ---------- 55
III. C. 2. 3. Calculs ---------- 57

III. C. 3. Discussion ---------- *57*
III. C. 3. 1. Choix du sel ---------- 57
III. C. 3. 2. Choix du métal ---------- 59
III. C. 3. 3. Récapitulatif ---------- 61

III. D. Evaluation des performances de récupération et de séparation actinides-lanthanides ---------- **62**

III. D.1. Considérations théoriques ---------- *62*
III. D. 1. 1. Problématique ---------- 62
III. D. 1. 2. Faisabilité d'une séparation électrolytique ---------- 62
III. D. 1. 3. Quantitativité de la séparation ---------- 63

III. D. 2. Etude de cas ---------- *65*
III. D. 2. 1. Conditions initiales ---------- 65
III. D. 2. 2. Calculs ---------- 66

III. E. Conclusion ---------- **68**

III. A. Introduction

Comme précisé précédemment, le projet proposé consiste à définir une technique électrolytique qui « optimise » l'extraction sélective des actinides vis-à-vis des lanthanides en milieu sel fondu. Or, la mise au point de séparations sélectives implique une démarche analytique pour cerner et définir les paramètres qui contrôlent ces séparations. La faisabilité d'une séparation électrolytique An-Ln par électrodéposition est, avant tout, gouvernée par les lois de la thermodynamique. Il convient de s'assurer d'une chimie favorable avant de chercher à optimiser la technique. La nature du solvant et celle du substrat cathodique seront les paramètres ajustables de cette étude.

L'objectif de ce chapitre est de proposer un procédé théoriquement viable. Il s'agit :

- d'exposer la réflexion qui a conduit à sélectionner le système chimique le plus à même de répondre à la problématique, tout en respectant le cadre imposé par l'éventualité d'une mise en œuvre industrielle et d'intégration dans un schéma global de retraitement (en termes de compatibilité avec les étapes amont et aval),
- d'évaluer les potentialités d'un procédé de séparation basé sur ce système.

Dans un premier temps, les raisons qui nous ont fait préférer les sels de fluorures fondus seront exposées. La méthodologie de sélection du système sel/métal sera ensuite présentée. Enfin, un modèle d'évaluation de la préfaisabilité du projet sera proposé.

III. B. Les sels de fluorures fondus

III. B. 1. Historique

S'agissant du traitement pyrochimique des combustibles classiques (UOX et MOX) ou rapides, les milieux chlorures ont été davantage étudiés parce qu'ils permettent de travailler à plus basse température (~ 500 °C) et dans des matériaux disponibles (aciers spéciaux ou carbone pyrolytique).

Les sels de fluorures fondus ont, eux, été proposés dans les années 1950 et 60, comme support liquide pour le combustible nucléaire. En effet, pour des questions à la fois de neutronique (faible section de capture neutronique et stabilité sous irradiation) et de chimie (faible volatilité et possibilité de forte charge en matière radioactive), les sels de fluorures se trouvent bien adaptés au fonctionnement en spectre thermique.

Le concept s'est vu concrétisé par la construction à l'ORNL (Oak Ridge National Laboratory) d'un prototype de réacteur nucléaire électrogène de 7,4 MWth, le MSRE (Molten Salt Reactor Experiment), mis en service en 1964 [1]. Outre la tenue des matériaux de structure, les essais démontrent la stabilité du mélange de fluorures mis en jeu et apportent des éléments d'information quant à la faisabilité d'un retraitement en ligne. Si le processus de fluoration semble maîtrisé, l'opération d'extraction des PFs pose de sérieux problèmes [2].

Le succès de l'expérience justifia le lancement d'un programme d'études de conception d'un réacteur de puissance à support sel fondu associé à une véritable usine de retraitement en ligne, le MSBR (Molten Salt Breeder Reactor) [3]. Ce projet de surgénérateur en cycle thorium se heurta rapidement à la concurrence des réacteurs rapides, de conception plus classique et basés sur le cycle uranium mieux maîtrisé. Pour des raisons financières et politiques, le programme est interrompu en décembre 1976, précipitant l'arrêt des études fondamentales sur les sels de fluorures fondus. Si ce projet n'a jamais abouti à la construction du réacteur, il n'en reste pas moins cohérent et détaillé, tant du point de vue de la thermohydraulique [4] que de celui du schéma de retraitement [5]. C'est encore aujourd'hui une référence en matière de sels fondus.

Les sels de fluorures sont aujourd'hui envisagés aussi bien pour l'extraction réductrice [6] que pour la séparation par électrolyse.

III. B. 2. Intérêts des fluorures fondus

La séparation électrolytique en milieu fluorure fondu fait partie des options les moins abouties en pratique, et pourtant des plus prometteuses en théorie [7].

III. B. 2. 1. Aspects thermodynamiques

En effet, l'approche thermodynamique prédit des écarts dans les enthalpies libres de formation[a] des actinides versus lanthanides (écart qui conditionne l'écart entre les potentiels standard de réduction des espèces) plus importants en milieu fluorure qu'en milieu chlorure (*cf.* Figure III-1), laissant présager une séparation plus favorable en milieu fluorure, et ce, en dépit de l'élévation de la température. D'ailleurs, la comparaison des données d'extraction liquide-liquide confirme cette tendance, puisqu'elle montre des facteurs de séparation An/Ln en milieu fluorure fondu 50 à 100 fois supérieurs à ceux obtenus en milieu chlorure [8].

[a] Les valeurs d'enthalpie libre standard de formation des corps purs sont calculées à partir de la combinaison des données thermodynamiques concernant les éléments impliqués dans la réaction suivante :

$$M + \frac{n}{2} X_2(g) = MX_n \text{ (avec X = Cl ou F)}$$

Les études menées en milieu fluorure ont démontré que la plupart des Ln et An se trouvaient sous forme de trifluorures en solution saline à l'exception de l'europium, et du samarium qui présentent un degré II stable, et du thorium et de l'uranium également stables sous forme de tétrafluorures.

L'enthalpie libre standard (exprimée en kJ/mol sur une plage allant de 700 à 1 500 K) est fonction de la température conformément à la loi suivante :

$$\boldsymbol{\Delta f G^{\circ}(T) = a - b\,T}$$

Les valeurs des coefficients a et b sont obtenues par régression linéaire des valeurs de la littérature à différentes températures [9].

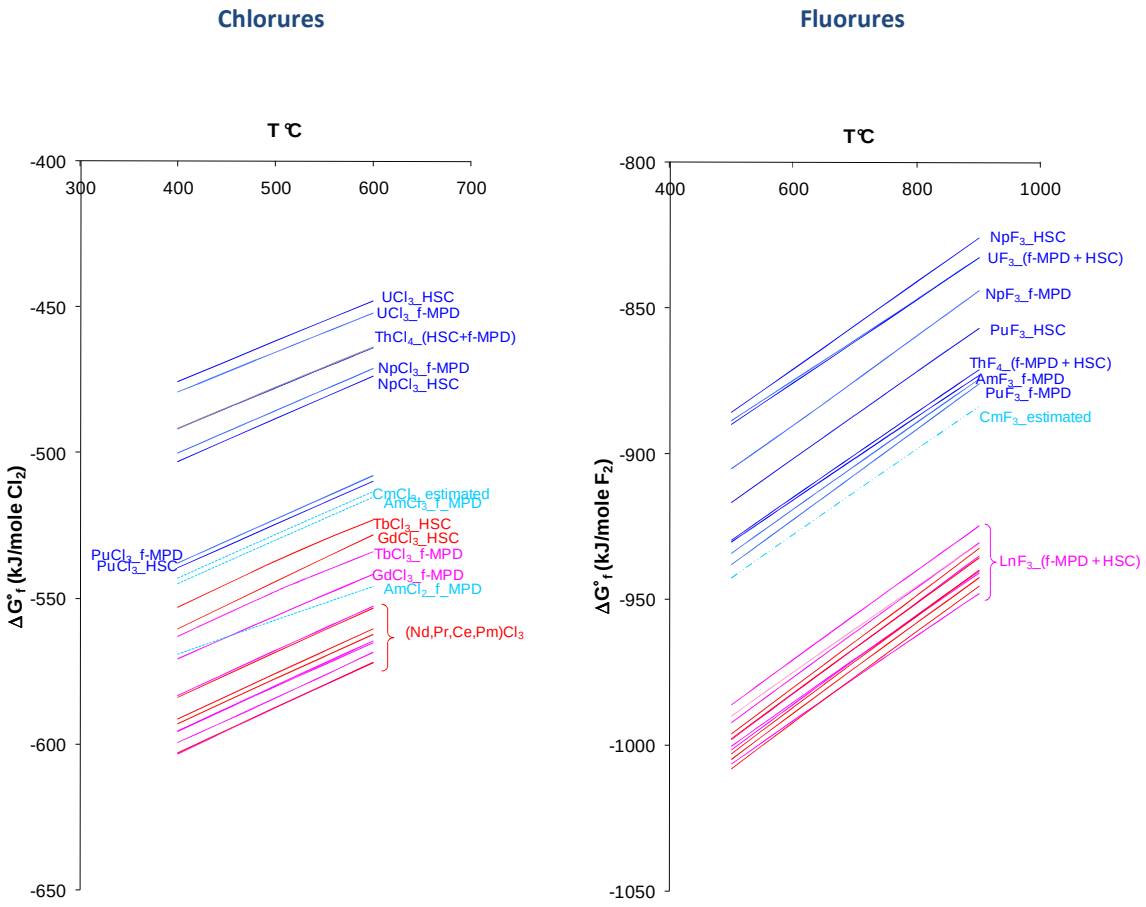


Figure III-1. Comparaison des enthalpies libres standard de formation des chlorures et des fluorures de lanthanides (en rose et rouge) & d'actinides (en bleu) [9 pour _HSC, 10 pour _f-MPD] NB : S'il est possible de trouver les valeurs relatives à AmF_3, celles pour CmF_3 sont obtenues par extrapolation

III. B. 2. 2. Aspects électrochimiques

D'autre part, d'un point de vue électrochimique, il a été démontré que l'ajout de fluorures d'alcalins dans un bain chloré stabilisait les degrés d'oxydation supérieurs des cations métalliques. Ces derniers favorisent la disparition des espèces de valence intermédiaire responsables d'une dissolution du dépôt par anti-dismutation, et donc d'une perte d'efficacité des processus électrolytiques. Par exemple, dans le cas de l'Am, Lambertin [11] montre que l'ajout d'une faible quantité de fluorures d'alcalins au mélange LiCl-KCl favorise la dismutation des ions Am^{II} par complexation sélective des ions Am^{III}. Laplace viendra confirmer cette absence d'Am^{II} en milieu LiF-CaF_2 [12].

III. B. 2. 3. Gestion des sels usés

C'est également en termes de confinement du bain usé en sortie de procédé que les sels de fluorures dévoilent leur intérêt. En effet, l'un des objectifs assignés à un procédé de retraitement est de ne générer que des déchets compatibles avec une matrice de confinement efficace. Or, les études d'incorporation des phases salines issues du retraitement pyrochimique en matrice vitreuse, ont établi que les sels fluorés sont directement vitrifiables sous une forme vitrocéramique[b], et ce jusqu'à une teneur de l'ordre de 15 % en masse [13,14]. *A contrario*, la gestion des flux chlorés pose un vrai problème, en raison de la lixiviation[c] des chlorures à partir des verres nucléaires industriels actuels [15]. La seule voie de gestion des phases chlorées contaminées, développée jusqu'à l'échelle pilote et testée sur flux réels, est celle proposée par l'ANL: il s'agit de conditionner ces phases dans une matrice composite constituée d'une phase de type sodalite[d] noyée dans une phase vitreuse destinée à accueillir les autres PFs. Cette option, qui a reçu l'aval des autorités de sûreté américaines, produit un déchet unique dont le volume est directement proportionnel à la capacité d'incorporation du matériau en sel (inférieure à 2 % en masse).

Au regard de ces avantages, il paraît aujourd'hui essentiel d'acquérir des données relatives aux milieux fluorés, l'objectif étant de pouvoir comparer les potentialités des procédés électrolytiques fluorure *versus* chlorure, autant en termes de rendements d'extraction et de séparation, que de mise en œuvre procédé. Pourtant, l'expérimentation en milieu fluorure et les mesures électrochimiques associées, restent délicates.

III. B. 3. Contraintes liées aux fluorures fondus

III. B. 3. 1. Contraintes générales

Les sels fluorés présentent un premier inconvénient inhérent à leur température d'utilisation et à leur caractère corrosif. Leur mise en œuvre à l'échelle du laboratoire nécessite le choix de matériaux stables thermiquement et inertes chimiquement. Connus pour leur pouvoir de dissolution des oxydes, les sels fluorés sont peu compatibles avec le quartz ou les céramiques classiques comme l'alumine.

Du côté des matériaux isolants, le nitrure de bore (BN) a montré son efficacité en termes de tenue thermique et de tenue à la corrosion. Quant aux matériaux conducteurs, on retiendra le graphite, le carbone vitreux, et certains métaux (*cf.* Tableau III-1).

[b] Car stabilisés par les réseaux riches en calcium

[c] Dissolution par lavage

[d] Formule $(Na,K)_8Al_6Si_6O_24Cl_2$

Matériau		Atmosphère	Limite supérieure d'utilisation en température (°C)	Nature électrique	Limitations
Réfractaires	BN[e]	Sèche, Ar, N_2, He, O_2	1 500	Isolants	Cher, fabrication limitée, contraintes géométriques à l'usinage
	AlN				
Matériaux carbonés	Graphite	Réductrice ou inerte	2 000	Conducteurs	Poreux, réactif avec les cations métalliques (formation ou insertion de carbures)
	Carbone vitreux		1 500		Cher, cassant, sensible aux chocs thermiques
Métaux	Platine	Oxydante, réductrice ou inerte	1 400		Cher
	Or		850		Ductile
	Nickel	Réductrice ou inerte	1 000		-
	Molybdène		1 600		-
	Tungstène		2 000		-
	Tantale		2 000		Cher

Tableau III-1. Matériaux compatibles avec les sels de fluorures fondus [16]

III. B. 3. 2. Contraintes électrochimiques

Les études électrochimiques menées en milieu fluorure fondu ont mis en évidence la difficulté de mise en œuvre d'une référence électrochimique universelle dans ces milieux. Or l'électrode de référence apparaît comme une entité essentielle, aussi bien pour les études analytiques que pour le pilotage d'un procédé électrolytique, surtout quand il est question de séparation (donc de précision dans la conduite du procédé). C'est la raison pour laquelle la plupart des auteurs ont généralement recours à une électrode de comparaison.

L'électrode de première espèce basée sur le couple Ni(II)/Ni développée à l'ONRL [17], est couramment utilisée. Elle est constituée d'un fil de nickel plongeant dans une solution de sel dans laquelle est dilué NiF_2 (de l'ordre de 1 % molaire), la jonction ionique avec le milieu étudié étant généralement assurée par une paroi mince en BN. L'électrode de seconde espèce constituée d'un fil de platine immergé dans la solution est basée sur le couple $Pt/PtO/O^{2-}$. Elle

[e] Également connu sous le nom de « graphite blanc »

est donc sensible à la présence d'ions oxyde, mais d'une grande stabilité si la teneur en O^{2-} ne fluctue pas.

Nos prédécesseurs ont également insisté sur la nécessité de travailler dans des bains très purs ; les ions oxyde, qui proviennent des carbonates, des sulfates et des hydroxydes présents comme impuretés dans les sels fluorés ou simplement de l'atmosphère, interagissent avec les espèces ioniques ; ils forment alors des espèces oxyfluorures susceptibles de venir perturber les systèmes électrochimiques en présence. C'est pourquoi il est indispensable de travailler sous atmosphère inerte contrôlée (comme pour les chlorures) et de prétraiter les sels commerciaux (*cf*. paragraphe 1.1.2 de l'Annexe).

D'autre part, ces études montrent que l'efficacité des procédés électrolytiques menés en milieu fluorure se voit limitée par la formation d'un film de gaz isolant de fluorocarbones du type CF_x autour des anodes en graphite. Ce phénomène réduit alors la surface réelle « vue » par la solution et augmente le risque d'une réoxydation du produit cathodique par les gaz anodiques. On parle improprement de polarisation anodique ou encore d'effet d'anode [20]. Industriellement, l'effet d'anode se traduit par une forte augmentation de la d.d.p. aux bornes de la cellule (de 4 à 50 V). Ce phénomène, dont on cherchera à s'affranchir, est parfois accompagné d'arcs électriques entre électrolyte et anode. Cette observation a motivé la recherche de solutions alternatives. Nourry [18] propose, par exemple, de séparer les compartiments par une membrane en graphite poreux et d'ajouter des chlorures d'alcalins au mélange anolytique de manière à provoquer un dégagement de dichlore.

Enfin, il convient d'évoquer l'aspect économique de la mise en œuvre d'un procédé en fluorures fondus : les fluorures sont des solvants coûteux, tout comme les matériaux qui leur sont compatibles ; et, compte tenu des températures de mise en œuvre, une grande partie de l'énergie nécessaire au procédé est destinée au maintien de la température. A titre d'exemple, le rendement énergétique moyen du procédé Hall-Héroult[f] est aujourd'hui de 50 % [19].

III. B. 4. Travaux antérieurs

III. B. 4. 1. Electroséparation en fluorures fondus

A notre connaissance, aucune étude ne mentionne de tentative d'électroséparation An-Ln quantitative en milieu fluorure fondu.

Un seul programme américain a poussé les études d'électrodéposition d'actinide en milieu fluorure fondu à une échelle quantifiable [20]. Dès 1960, les chercheurs travaillent à l'électro-extraction du plutonium à partir de son oxyde dissous dans divers mélanges fluorés. Ils étudient méthodiquement l'influence des conditions opératoires (nature du sel, température, nature de l'atmosphère, agitation des phases, *etc*.), de la nature, de la forme, ainsi que de la taille à la fois des électrodes et des creusets sur les rendements d'électrolyse. En 1964, ils mettent au point un prototype d'électrolyseur optimisé capable de produire du Pu métallique à hauteur de 50 g/h. Outre les problèmes de coalescence[g] du Pu liquide (T_{fus} = 639 °C) en fond

[f] Procédé industriel de production d'aluminium en milieu fluorure fondu

[g] La coalescence désigne le phénomène par lequel deux volumes dispersés d'une même substance ont tendance à se réunir.

de cuve, d'importants phénomènes de corrosion sont observés, mettant en doute la durabilité de la cellule électrolytique.

Depuis, les études se cantonnent au stade analytique : il s'agit d'acquérir des données de base concernant le comportement électrochimique des espèces (Ln et An) en milieu fluorure fondu (degrés d'oxydation, mécanisme de réduction, paramètres de transport, *etc.*); des essais d'électrodéposition pour caractérisation des dépôts et quantification de l'efficacité sont également menés. Ces données sont des pré-requis indispensables à la définition d'un procédé électrolytique.

III. B. 4. 2. Mise en œuvre d'une cathode liquide en fluorure fondu

Si la faisabilité de mise en œuvre de cathodes solides en milieu fluorure fondu est désormais acquise, celle d'une cathode liquide était loin de l'être au commencement de cette étude. Or combiner cathode liquide et sels de fluorures semble optimiser les conditions nécessaires à une gestion groupée des actinides. Les rares tentatives d'une telle combinaison sont résumées dans le Tableau III-2.

Référence	Milieu	Température (°C)	Nature du métal cathodique	Remarques	Mécanisme étudié
[21]	LiF-NaF-KF (acronyme FLINAK)	500	Pb, Sn & Zn	Métal liquide contenu dans un petit tube en BN muni d'un trou situé au-dessus de la surface libre du métal ; la partie en BN est connectée à un tube en mullite[h] par de la colle céramique ; seule la partie BN plonge en solution ; le contact électrique est assuré par un fil de W protégé par une couverture BN (spray).	Réduction de Cs^+
[22]	FLINAK	500	Pb	n/a	Réduction de Sr^{2+}
[23]	LiF	800	Al (T_{fus}=660°C) & Cu (T_{fus}=1084°C)	Compartiments séparés par une paroi poreuse en BN	Electrodéposition de La à partir de La_2O_3
	$(LiF-CaF_2)_{eut}$	900			
	Na_3AlF_6	1 020			

Tableau III-2. Récapitulatif des études menées en milieu fluorure fondu sur cathode liquide

[h] Formule $3Al_2O_3.2SiO_2$

Il convient de préciser que les études référencées ci-dessus sont éparses (trois références sur les dix dernières années), difficilement accessibles (un article en coréen, un poster) et parfois controversées.

L'un des objectifs de ces travaux de thèse était de mettre en œuvre expérimentalement ce couplage (*i.e.* cathode liquide + sel fluoré), et d'estimer les potentialités d'un procédé basé sur ce couplage pour l'électroséparation An-Ln, dans le cadre d'un procédé de retraitement de combustibles nucléaires.

III. C. Choix du système

Les difficultés de manipulation inhérentes au travail en milieu fluorure fondu ont imposé d'adopter une démarche analytique rigoureuse pour sélectionner en amont les conditions chimiques optimales. Il s'agissait dans un premier temps de présélectionner un ensemble de systèmes répondant au cahier des charges, la thermodynamique venant ensuite confirmer ou infirmer les choix faits.

III. C. 1. Critères de choix des conditions adéquates pour l'électroséparation An-Ln sur cathode liquide

III. C. 1. 1. Critères physico-chimiques de choix de l'électrolyte

Le milieu fluoré adéquat doit répondre aux exigences suivantes :

- La température de fusion doit être suffisamment faible pour pouvoir être mise en œuvre dans un four de laboratoire, ce qui conduit à privilégier les mélanges eutectiques de fluorures d'alcalins et d'alcalino-terreux à bas point de fusion.
- Les mélanges à base de béryllium sont exclus ; outre sa forte toxicité, Be est proscrit du laboratoire pour des questions d'exutoire.

La comparaison des propriétés physico-chimiques de divers mélanges fluorés mis en œuvre couramment a conduit à présélectionner les solvants suivants :

Nature du sel		Composition molaire (%)	Température de fusion (°C)	Elément le plus électropositif du mélange (*i.e.* le moins stable en réduction)	Potentiel de décomposition cathodique du solvant à $T = T_f + 50$ sur électrode inerte (en V vs F_2/F^-)
Binaires (eutectiques)	$LiF-CaF_2$	79,2-20,8	767	Li^+	-5,33
	$LiF-BaF_2$	92-8	765	Li^+	-5,31
	LiF-NaF	60-40	652	Na^+	-4,98
	LiF-KF	50-50	492	K^+	-5,08
Ternaire	LiF-NaF-KF (FLINAK)	46,5-11,5-42	459	K^+	-5,12

Tableau III-3. Propriétés de quelques mélanges de sels fluorés d'intérêt [24]

III. C. 1. 2. Critères physico-chimiques de choix du métal liquide cathodique

Le choix du substrat métallique liquide est dicté par les réflexions suivantes :

- Les températures de fusion et d'ébullition doivent être telles que le métal soit liquide.
- Il doit présenter une volatilité limitée à la température de travail. (*i.e.* une faible pression de vapeur saturante). Le cadmium choisi par les américains (*cf.* Chapitre II) présente une volatilité trop élevée pour être employé aux températures de travail des fluorures. Le zinc est également à éliminer.
- Son comportement en présence du sel doit être en adéquation avec la problématique ; par exemple, l'aluminium liquide présente un comportement intrinsèque de réducteur, ce qui lui confère un intérêt majeur pour l'extraction réductrice, mais pas pour l'électrodéposition.
- La solubilité des éléments à extraire (*i.e.* l'ensemble des An) doit y être suffisamment forte.
- La désextraction ultérieure des An contenus dans le métal (dans l'optique d'un recyclage) doit être réalisable en un nombre d'étapes acceptable économiquement parlant (par distillation, chloration ou fluoration, désextraction oxydante, *etc.*).
- Il doit être facilement manipulable au laboratoire, difficilement oxydable et si possible non toxique (ce qui écarte le thallium, par exemple).
- Idéalement, on privilégiera des matériaux disponibles en grande quantité, et dont le prix n'est pas prohibitif au regard d'une industrialisation ultérieure (ce qui écarte l'indium, par exemple).

Les trois métaux liquides répertoriés dans le Tableau III-4 ont été présélectionnés.

Nature du métal	Ga	Bi	Pb
Température de fusion (°C)	30	271	327
Température d'ébullition (°C)	2 205	1 564	1 749

Tableau III-4. Propriétés des métaux présélectionnés [24]

III. C. 2. Critères de choix du couple électrolyte/substrat cathodique

L'approche thermodynamique qui suit, va conduire à sélectionner le couple sel/métal en adéquation avec la problématique. La sélection est dictée par les critères suivants :

- la réduction des actinides dans la plage d'électro-inactivité du solvant *i.e.* avant sa limite de décomposition cathodique (détaillées dans le Tableau III-3).
- un écart suffisant[i] des potentiels de réduction conditionnés entre le lanthanide le moins réducteur et l'actinide le plus réducteur, la valeur de la différence de potentiel apparent de réduction entre deux espèces constituant un bon descripteur de la séparation électrolytique.

[i] La notion d'écart suffisant sera discutée au paragraphe III.4.

III. C. 2. 1. Définitions

De façon générale, le potentiel d'équilibre $E_{MFn/M}$ du couple redox M^{n+}(sel)/M(métal) se calcule à partir de l'équation de Nernst relativement à l'équilibre suivant :

M^{n+}(sel) + ne^- + métal → M(métal) **(Eq. III-1)**

Le calcul exact intègre les valeurs des coefficients d'activité de l'élément dans les phases saline et métallique.

$$E_{MFn/M} = E°_{MFn/M} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{x_{M(mét)}\gamma_{M(mét)}}{x_{MFn(sel)}\gamma_{MFn(sel)}}\right)eq \qquad \textbf{(Eq. III-2)}$$

$$\text{ou } E_{MFn/M} = E°'_{MFn/M} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{x_{M(mét)}}{x_{MFn(sel)}}\right)eq$$

avec :

- $E°_{MFn/M}$ potentiel standard du couple M^{n+}(sel)/M(métal) ; il est calculé à partir de l'enthalpie libre standard de formation des composés corps purs et référencé à l'électrode au fluor F_2(g)(1 atm)/F^-(a=1).

$$E°_{MFn/M} = -\frac{\Delta fG°(T)}{nF} \qquad \textbf{(Eq. III-3)}$$

- *R* constante des gaz parfaits (8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)
- T température (en Kelvin)
- n nombre d'électrons échangés au cours de la réaction
- F nombre de Faraday (96487 $C.mol^{-1}$)
- $\gamma_{M(mét)}$, coefficient d'activité[j] de M dans la phase métal (dans l'échelle des fractions molaires) et $x_{M(mét)}$ sa fraction molaire à l'équilibre.
- $\gamma_{MFn(sel)}$ coefficient d'activité de M^{n+} dans la phase saline (dans échelle des fractions molaires) et $x_{MFn(sel)}$ sa fraction molaire à l'équilibre.

Les coefficients d'activité au sein de la phase saline variant peu pour un élément donné d'un électrolyte à l'autre, c'est le choix du substrat cathodique qui sera le plus discriminant.

[j] Le coefficient d'activité est la traduction de l'écart énergétique à l'idéalité (état infiniment dilué).

III. C. 2. 2. Importance du choix du substrat métallique liquide

Dans le cas d'une récupération électrolytique sur cathode solide dite inerte, c'est-à-dire où le métal déposé n'interagit pas avec l'électrode, le coefficient d'activité peut être assimilé à un, sous l'hypothèse de la non-miscibilité des éléments déposés. En revanche, dans le cas d'un matériau cathodique réactif, il est nécessaire de prendre en compte ce phénomène d'interaction. En effet, la plupart des métaux solutés étudiés sont considérés comme thermodynamiquement stabilisés par la formation de complexes chimiques avec le solvant métal (ou plus communément d'alliages). Cette stabilisation des éléments f due à une interaction importante avec les solvants métalliques conduit à une enthalpie d'excès négative[k] ; cette dernière est responsable d'une forte diminution de l'activité de ces éléments f dans ces métaux, décalant ainsi le potentiel de réduction du couple M^{n+}/M(métal) vers des valeurs plus anodiques : c'est le phénomène de dépolarisation. La récupération d'une espèce sera d'autant plus aisée que le coefficient d'activité de l'espèce en question est faible.

La base de données relative aux coefficients d'activité en phase métal (présentée dans le Tableau III-5) a été constituée dans le cadre du travail de thèse de Finne[l] [25]. Les coefficients d'activité des solutés à saturation dans la phase métallique (dans l'échelle des fractions molaires) sont fonction de la température conformément à l'équation suivante (avec T en K):

$$\boldsymbol{log\ \gamma_{M(metal)} = a - \frac{b}{T}} \qquad \textbf{(Eq. III-4)}$$

[k] Corrélée à l'enthalpie d'hybridation des orbitales d et f

[l] S'y reporter pour plus de détails concernant les domaines de validité en température

Log γ (dans l'échelle des fractions molaires)		Métaux					
		Ga		Pb		Bi	
		a	b	a	b	a	b
Alcalins & Alcalino-terreux	Li	0,915	3000	0,107	2532	0,33	3854
	Na	1,52	1421	0,63	2113	0,69	3569
	K	n/a		1,2	2814	1,5	5053
	Ca	0,81	6201	n/a		0,43	5882
Lanthanides	La	4,72	13333	0,17	6834	0,78	10957
	Ce	3,02	11681	1,15	7566	2,03	11400
	Pr	3,33	12862	2,82	9427	2,91	11940
	Nd	4,75	12803	2,07	8844	1,9	11074
	Sm	3,72	12673	0,19	7592	1,75	11772
	Gd	4,39	11192	n/a		1,23	9856
Actinides	Th	2,29	8710	1,14	3620	1,33	7430
	U	1,38	4977	1,78	980	1,04	4340
	Np	n/a		n/a		-7,4	
	Pu	2,15	8454	n/a		1,76	8587
	Am	n/a		n/a		-3,91	

Tableau III-5. Coefficients d'activité des éléments en solution dans divers métaux liquides - échelle des fractions molaires, état de référence solide pur [25]

De nombreuses données sont manquantes, notamment en ce qui concerne le comportement des actinides mineurs. Les coefficients d'activité des lanthanides sont, en moyenne, plus faibles que ceux des actinides, tendance qui ne va pas dans le sens d'une meilleure séparation An/Ln. Kurata [26] l'explique en suggérant qu'il existe une corrélation linéaire entre le logarithme du coefficient d'activité et le rayon métallique des solutés.

Les coefficients d'activité sont généralement fonctions de la concentration de l'espèce dans la phase métallique [27] et obéissent à une loi empirique du type :

$$\boldsymbol{log\ \gamma_{M(metal)} = a\ log\ x_{M(metal)} + b} \qquad \textbf{(Eq. III-5)}$$

Il sera supposé, en première approximation, qu'en solution diluée les coefficients d'activité des actinides et des lanthanides dans le métal sont peu dépendants de leur fraction molaire.

III. C. 2. 3. Calculs

L'esprit général de la démarche consiste à établir la répartition des potentiels de réduction apparents des espèces considérées, conditionnés sur les différents substrats métalliques envisagés :

$$E^{\circ\prime\prime}{}_{MFn/M} = -\frac{\Delta fG^{\circ}(T)}{nF} - \frac{2{,}3RT}{nF}\, log\, \gamma \mathrm{M(met)} \qquad \textbf{(Eq. III-6)}$$

Le critère d'observation de la réduction des actinides dans la fenêtre électrochimique du sel de fond n'écarte *a priori* aucun solvant. Néanmoins, pour des raisons expérimentales, il est également demandé de pouvoir observer la réduction des lanthanides. Ce critère supplémentaire écarte les mélanges LiF-NaF, LiF-KF et FLINAK, ceux-ci se décomposant avant la vague de réduction de Nd^{III}, par exemple. Le solvant LiF-BaF_2 a été écarté du fait de l'absence de données concernant les coefficients d'activité du Ba dans les métaux liquides considérés.

Le choix du substrat métallique est, quant à lui, conditionné par la nécessité d'un écart suffisant entre le lanthanide le moins réducteur et l'actinide le plus réducteur. Les premiers calculs ont permis de présélectionner le gallium et le bismuth comme candidats efficaces en termes de facteur de séparation. Quant au plomb, il n'assure pas une séparation suffisante (*cf.* Figure III-3).

III. C. 3. Discussion

III. C. 3. 1. Choix du sel

Il a été décidé que les études seraient menées dans l'eutectique LiF-CaF_2 (*cf.* Figure III-2), qui a auparavant démontré ses qualités [28]. Ses principales propriétés sont reportées dans le Tableau III-6.

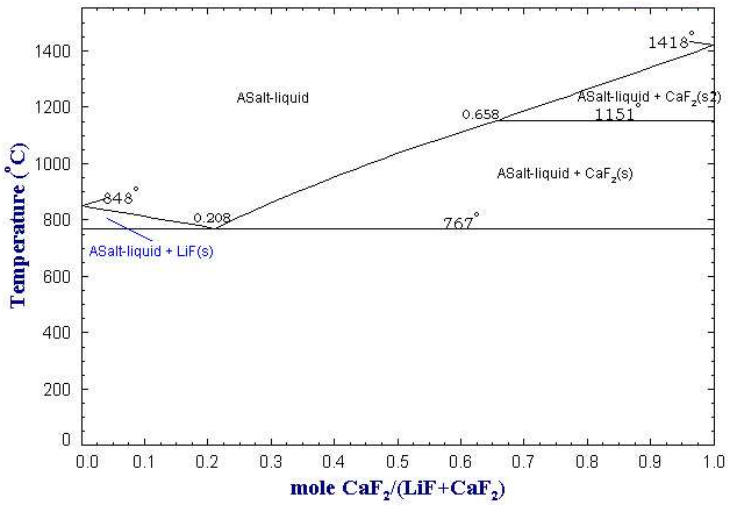
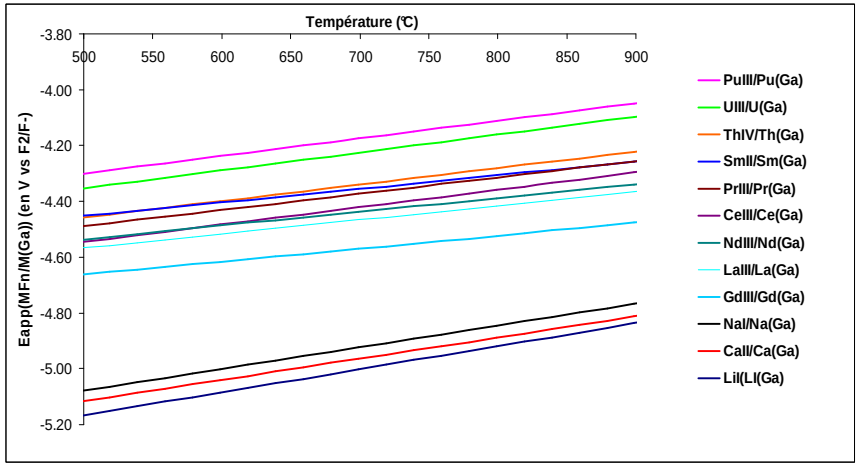
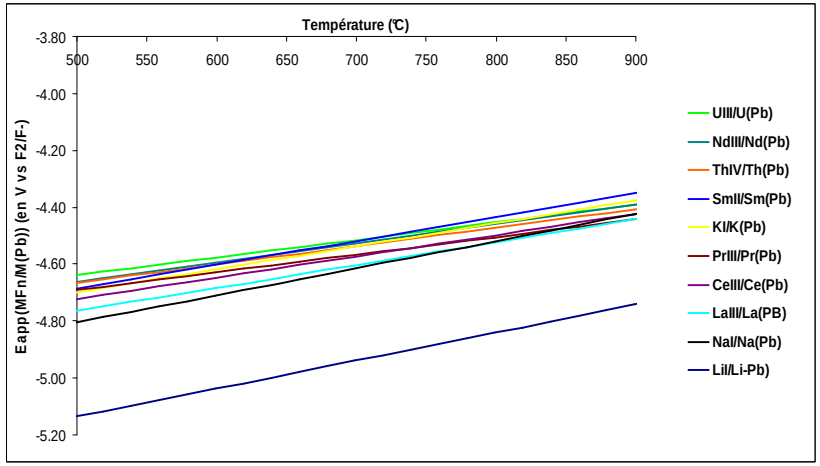


Figure III-2. Diagramme de phases du mélange LiF-CaF_2

(a) sur Ga



(b) sur Pb



(c) sur Bi

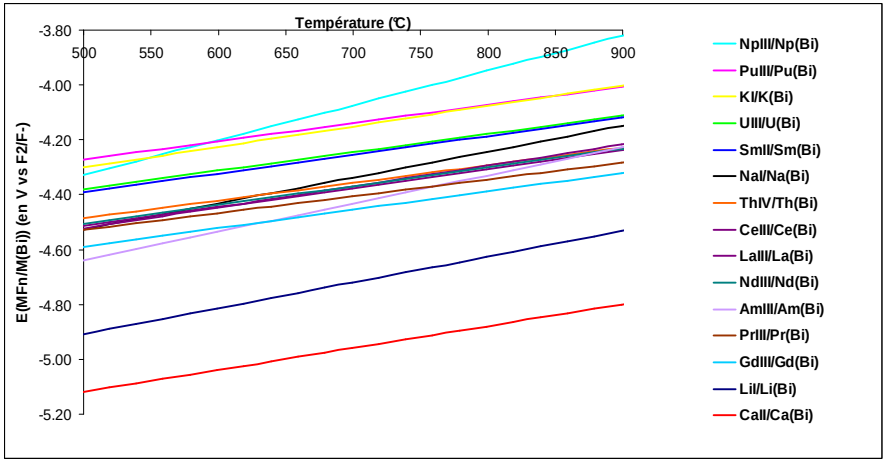


Figure III-3. Variation de la répartition des potentiels de réduction des éléments d'intérêt, conditionnés sur cathode de métal liquide de Ga, Pb et Bi en fonction de la température sur la gamme 500-900 °C

Composition eutectique	pourcentage molaire	79,2-20,8
	pourcentage massique	55,9-44,1
Masse molaire	48,93 g/mol	
Température de fusion	767 °C	
[m] **Masse volumique (g/cm^3)**	Entre 807 et 1 077 °C	$2{,}453 - 3{,}704.10^{-4}T$
	à 810 °C	2,15
	à 850 °C	2,14
	à 900 °C	2,12
[n] **Viscosité dynamique**	à 1 000 °C	1,8 mPa.s
[o] **Conductivité électrique (S/cm)**	Entre 817 et 1 067 °C	$25{,}06\ e^{(-\frac{12118{,}74}{RT})}$
	à 817 °C	6,576
	A 850 °C	6,839

Tableau III-6. Propriétés physico-chimiques de l'eutectique LiF-CaF_2 [29,30]

NB : CaF_2 est un additif courant des bains cryolitiques industriels, il en augmente la densité, diminue la température de fusion, la viscosité mais aussi la conductivité électrique.

III. C. 3. 2. Choix du métal

Les calculs prédictifs (sans tenir compte des concentrations relatives) montrent que le gallium est le métal liquide qui maximise l'écart de potentiel entre les éléments limitants, ce qui confirme les études menées par Laplace concernant la séparation Pu/Ce [31]. Outre la difficulté de manipulation du gallium due à l'oxydation rapide du métal en surface, c'est la désextraction ultérieure des An qui s'avère problématique (vraisemblablement par chloration).

Le bismuth présente l'avantage de pouvoir être distillé sous pression réduite, contrairement au gallium. En général, la distillation sous vide à très haute température est un procédé discontinu adapté aux petites productions (de l'ordre du kilogramme). Les américains ont développé un prototype nucléarisé de distillateur industriel spécifique au cadmium (T_{eb} = 767 °C) qui répond aux exigences requises vis-à-vis de la récupération des actinides [32]. Dans le cas particulier du Bi, ce dernier devrait pouvoir être distillé sous 10^{-2} mbar dès 710 °C [33]. Des

[m] Pour donner un ordre de grandeur, la masse volumique de l'aluminium liquide à 800 °C est de 2,35 g/cm^3.

[n] Pour comparaison, la viscosité de l'eau à 20 °C est de 0,9 mPa.s.

[o] La conductivité de l'eau courante à température ordinaire est comprise entre 0,5 et 0,8 mS/cm, celle de l'eau de mer avoisine 56 mS/cm. Les milieux sels fondus sont considérés comme des électrolytes forts.

essais de distillation du Bi chargé en actinides, menés à Chalk River (Canada), ont montré que si la distillation du Bi est efficace (99,8 % du Bi distillé sous pression réduite[p] à 750 °C après 1h30), une quantité significative d'Am volatil est entraînée dans le distillat [34]. Les conditions opératoires n'ont cependant pas été optimisées.

A l'inverse, dans l'optique d'une mise directe aux déchets, le bismuth présente l'avantage de pouvoir être incorporé en matrice vitreuse. En effet, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 joue le même rôle qu'Al_2O_3 au sein d'une matrice silicatée. L'évaluation des capacités d'incorporation du Bi dans les verres borosilicatés a été initiée dans le cadre de la mise au point du procédé de séparation au phosphate de Bi (*cf.* Chapitre I). Des essais d'incorporation de solutions simulées de raffinat ont montré qu'il était possible d'incorporer jusque 11,3 % en masse de Bi_2O_3 dans un verre classique, sans entraîner une altération notable de ses propriétés [35].

Par ailleurs, le bismuth est considéré comme le métal lourd le moins toxique et son prix de revient (~ 110 €/kg au cours actuel) reste raisonnable. Les principales propriétés du bismuth sont reportées dans le Tableau III-7.

NB : Le Bi possède la particularité, tout comme l'eau, d'augmenter son volume spécifique au refroidissement (d'environ 3 %).

Soulignons que la réduction chimique par le Bi des espèces considérées (An et Ln) n'est thermodynamiquement pas favorable.

[p] Valeur du vide non précisée par les auteurs

Masse molaire	208,98 g/mol	
Température de fusion	271 °C	
Température d'ébullition	1 564 °C	
Masse volumique (g/cm^3)	à 20 °C	9,80
	Entre 271 et 1 200 °C	$10{,}068 - 1{,}33.10^{-3}(T-271)$
	à 450 °C	9,83
	à 810 °C	9,35
Viscosité dynamique (mPa.s)	Entre 271 et 1 200 °C	$0{,}4458\, e^{(\frac{6450}{RT})}$
	à 450 °C	1,30
	à 810 °C	0,91
Pression de vapeur saturante (mbar)	à 500 °C	$1{,}62.10^{-5}$
	à 810 °C	0,112
	à 1 000 °C	2,47
[q] **Conductivité électrique**	à 271 °C	7752 S/cm
[r] **Conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1})**	Entre 300 et 700 °C	15,5
	A 850 °C	17,8

Tableau III-7. Propriétés physico-chimiques du bismuth liquide [24,36]

III. C. 3. 3. Récapitulatif

L'électrodéposition des An dissous en milieu LiF-CaF_2 sur cathode de bismuth liquide devrait être suffisamment sélective. La température de travail sera fixée à 810 °C, soit 50 °C au-dessus de la température de fusion, et ce afin d'assurer une bonne homogénéité des paramètres physico-chimiques (conductivité électrique, viscosité, *etc.*) au sein du bain ; cela évite la formation de gradients (thermique ou matière) responsables d'une chute ohmique supplémentaire.

[q] A titre de comparaison, la conductivité électrique du carbone est de 500 S/cm.

[r] La conductivité thermique de l'eau est d'environ 0,6 W.m^{-1}.K^{-1}. De façon générale, la conductivité thermique des métaux liquides est 20 à 80 fois supérieure à celle de l'eau, ce qui en fait de bons candidats comme caloporteurs pour les réacteurs de Génération IV.

III. D. Evaluation des performances de récupération et de séparation actinides-lanthanides

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer les performances théoriques d'extraction des actinides et de leur séparation des lanthanides par un procédé d'électrodéposition sélective en milieu sel de fluorure fondu sur cathode de bismuth liquide.

III. D.1. Considérations théoriques

III. D. 1. 1. Problématique

Comme présenté précédemment l'objectif de l'étape cœur de procédé est double :

- l'objectif prioritaire est la récupération de la quasi-totalité (99,9 % en masse visé) des actinides présents dans le flux entrant de la chaîne de traitement ;
- le second objectif est d'assurer une « décontamination suffisante » entre les actinides qui vont être recyclés et les PFs.

Le terme « décontamination suffisante » mérite d'être précisé. Il doit prendre en considération non seulement les contraintes neutroniques mais aussi les aspects de radioprotection liés à la refabrication et à la tenue sous irradiation des nouveaux combustibles. En effet, les Ln tendent à s'agréger dans des phases distinctes dont le volume augmente sous l'influence de traitements thermiques et entraînent les An. Ce phénomène conduit à une répartition inégale des gradients thermiques et donc à une fragilisation excessive des nouveaux combustibles [37].

Le niveau de « décontamination suffisante » sera considéré atteint, si les actinides recyclés contiennent moins de 3 % en masse des éléments ayant une pénalité neutronique significative (dont font partie les lanthanides), présents dans le combustible irradié initial.

III. D. 1. 2. Faisabilité d'une séparation électrolytique

La faisabilité d'une séparation électrolytique est contrôlée par l'écart de potentiel formel de réduction entre les éléments à séparer.

Une valeur indicatrice de d.d.p. de 200 mV entre deux systèmes électrochimiques dissous en milieu sel fondu est évoquée usuellement pour garantir une séparation quantitative. La valeur minimale pour des systèmes échangeant trois électrons (ce qui est le cas de nos systèmes) calculée dans le cas d'une électrodéposition sur matériau inerte, dépend en réalité à la fois du ratio initial des fractions molaires et du taux de récupération souhaité (*cf.* Tableau III-8).

Taux de récupération souhaité du composant A (% molaire)		90	99	99,9	99,99	99,999
ΔE minimal (mV)	A/B =1/10	143	215	286	358	429
	A/B = 1/2	93	165	236	308	379
	A/B = 1	71	143	214	286	357
	A/B = 5	21	93	164	236	307
	A/B =10	0	72	143	215	286

Tableau III-8. Valeurs d'écarts minimaux de potentiel nécessaires pour assurer un taux de récupération donné de A sans entraînement de B, pour un ratio molaire initial A/B variable, données à 810 °C [28]

Plus le ratio A/B est important plus il devient facile de récupérer A indépendamment de B.

III. D. 1. 3. Quantitativité de la séparation

Dans le cas d'une récupération électrolytique sur cathode réactive, cet écart de potentiel dépend des objectifs assignés à l'étape d'extraction, mais également des éléments considérés.

Le facteur de séparation FS entre deux espèces permet d'estimer les caractéristiques d'un procédé de séparation donné :

$$\boldsymbol{FS\ (An/Ln)} = \frac{x^{eq}_{An(Bi)} / x^{eq}_{An(sel)}}{x^{eq}_{Ln(Bi)} / x^{eq}_{Ln(sel)}} \qquad \textbf{(Eq. III-7)}$$

Ce paramètre expérimental dépend de la chimie du système (et notamment de l'écart de potentiel apparent entre les éléments à séparer) mais aussi de la conduite du procédé (densité de courant ou potentiel imposé, réaction anodique, agitation ou non, géométrie, *etc*.).

Plus FS est grand, meilleure sera la séparation. *A contrario* plus FS est petit, plus le nombre d'étages devra être grand pour atteindre un objectif de séparation donné.

Pour un FS donné, le taux de contamination en Ln τ(Ln) dépend du taux de récupération souhaité en An τ(An) d'après l'équation suivante (équation valable quel que soit le procédé de séparation envisagé) :

$$\boldsymbol{\tau(Ln)} = \frac{\tau(An)}{[(FS\left(\frac{An}{Ln}\right)(1-\tau(An)]+\tau(An)]} \qquad \textbf{(Eq. III-8)}$$

$$\textbf{où } \boldsymbol{\tau(M)} = \frac{n_{M(Bi)}}{n_{Mtot}} = \frac{n^{eq}_{M(Bi)}}{n_{M(Bi)} + n_{M(sel)}} \qquad \textbf{(Eq. III-9)}$$

Les variations de ce taux en fonction du FS pour différentes valeurs de τ(An) sont représentées sur la Figure III-4.

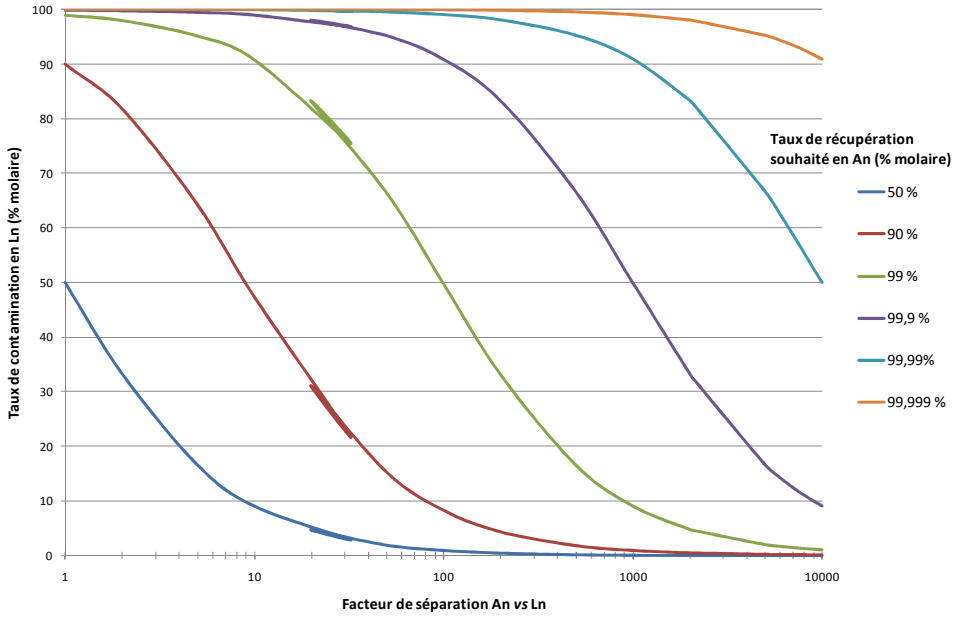


Figure III-4. Taux de récupération des Ln en fonction du facteur de séparation pour différents taux de récupération souhaités en An (en une étape)

Pour une séparation donnée, plus le taux de récupération visé sera élevé, plus le taux de contamination sera également élevé, le tout étant de trouver le meilleur compromis en fonction des exigences de fonctionnement du procédé.

En matière de recyclage, les neutroniciens imposent un taux d'anti-réactivité[s] maximal. Ils demandent à un procédé de retraitement de réduire le taux d'anti-réactivité à 3 % de sa valeur initiale (référence : anti-réactivité du combustible irradié de 100 %) pour envisager une refabrication de combustible [38]. Sachant que les lanthanides (principalement samarium, gadolinium, europium, et néodyme) apportent 28,5 % de l'anti-réactivité totale du combustible irradié, le taux de contamination des actinides en lanthanides en sortie de procédé ne doit pas dépasser 1 % en moles, ce qui rend la séparation exigeante.[t]

A titre d'exemple, si l'on souhaite récupérer 99 % molaire des actinides présents en une seule étape sans dépasser cette limite de contamination, le FS(An/Ln) doit idéalement être supérieur à 10 000 (*cf.* Figure III-4).

En pratique il peut être envisagé de travailler en deux étapes : une première étape de récupération suivie d'une étape de décontamination.

NB : On définit le facteur de décontamination FD comme le ratio :

$$FD = \frac{\tau(An)}{\tau(Ln)} \qquad \textbf{(Eq. III-10)}$$

[s] Mesure de la nocivité des poisons neutroniques

[t] Pour un calcul plus fin, il serait nécessaire de prendre en considération les contributions individuelles de chacun des radioisotopes.

III. D. 2. Etude de cas

III. D. 2. 1. Conditions initiales

Afin de prédire les performances d'une électroséparation An-Ln, il convient de définir au préalable les conditions initiales du procédé.

Etant donnée la diversité des scénarii envisageables, nous considérerons le cas particulier du retraitement d'un élément combustible irradié dans un réacteur rapide type Gen-IV (burn-up[u] de 100 GWj/tU) refroidi 5 ans[v]. Cette situation réaliste est plus pénalisante en terme de séparation que celle d'un combustible classique, puisque la proportion de PFs produits y est supérieure (de l'ordre de 10 % en masse pour 90 % d'actinides).

Parmi les PFs produits, une fraction non négligeable représente les PFs dits gazeux (de l'ordre de 15 % en masse) ; les platinoïdes et les lanthanides contribuent pour chacun à près d'un tiers de la masse totale de PFs. Le reste des PFs est constitué d'alcalins et alcalino-terreux (comme Cs ou Sr).

S'il est supposé que les PFs gazeux sont éliminés avant le stade cœur de procédé et que les métalliques n'interviennent pas dans l'étape cœur de procédé, le ratio massique An (U+Pu+AM)/Ln vaut alors 96,1/3,9 (soit ~25). Etant donné que pour une masse donnée, on compte à peu près deux fois moins de Ln en moles que d'An, le ratio molaire initial An/Ln descend à 12,5. Parmi les lanthanides, le néodyme est l'élément majoritairement produit, le cérium est produit dans des proportions similaires, ces deux éléments représentent à eux seuls près de 70 % de la quantité de lanthanides produits. Quant aux actinides, l'uranium est en proportion bien supérieure à celles de tous les autres transuraniens : il contribue à hauteur de 78 % de la masse totale des actinides, contre 21 % pour le plutonium, les 1 % restants étant constitués des actinides mineurs.

Le sel sera chargé au maximum sans en altérer les propriétés physico-chimiques (absence de précipitation par exemple): une valeur de 10 % massique de charge en radioéléments paraît raisonnable. Une composition typique (détaillée dans le Tableau III-9) de la phase saline en entrée de l'étape cœur de procédé est présentée sur la Figure III-5.

Eléments	Sel de fond	Ln					An								Total
		Nd	Ce	La	Sm	Sous-total	U	Pu	Am	Cm	Np	Sous-total TRU	Sous-total AM	Sous-total An	
Pourcentage massique	90	0,17	0,1	0,06	0,06	0,39	7,5	2	0,08	0,02	0,01	2,11	0,11	9,61	100

Tableau III-9. Composition approximative d'une phase saline à retraiter (les contributions inférieures à 0,01 % massique ont été négligées)

[u] Taux de combustion

[v] Données fournies par CEA/DEN/DER/SPRC issues de simulations menées sur le code de calcul CESAR, 2001

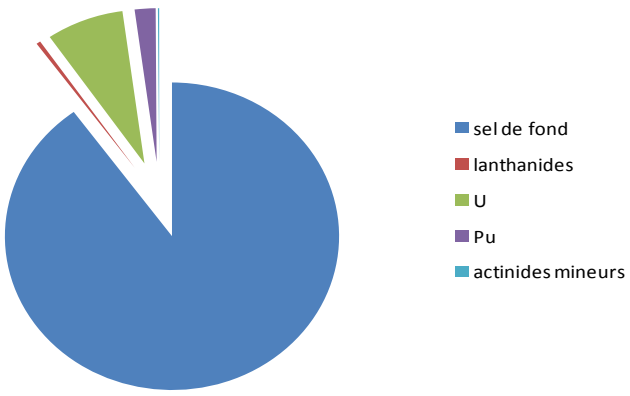


Figure III-5. Représentation schématique de la contribution en masse des différents constituants d'une charge saline en entrée du procédé de séparation

L'intégration de ces concentrations initiales dans le calcul de la répartition des potentiels de réduction (le calcul n'est pas détaillé ici) permet de conclure que :

- le néodyme sera dans ce cas particulier le lanthanide le plus difficile à séparer des actinides,
- les AM seront les actinides les plus difficiles à extraire du sel.

III. D. 2. 2. Calculs

L'objectif étant de maximiser la récupération des actinides dans la phase métal, il est intéressant de comparer les potentiels d'équilibre en limite de solubilité *i.e.* lorsque le soluté est à saturation dans la phase métallique. La fraction molaire d'un élément dans la phase métallique sera donc assimilée à sa valeur de solubilité ; ce modèle d'équilibre est le plus contraignant puisqu'il minimise les écarts de potentiels.

Le calcul sera développé pour estimer l'écart des potentiels en limite de solubilité Pu-Nd et Nd-solvant. L'écart Am-Nd n'a pu être estimé en raison de l'absence des données expérimentales de solubilité de l'Am dans le Bi liquide.

L'hypothèse faite pour le calcul consiste à négliger l'influence des coefficients d'activité dans la phase saline. Les coefficients d'activité des lanthanides et actinides, très dilués en fluorure fondu, n'ont été que peu étudiés. Comme cela a été vérifié en milieu chlorure [39], il est raisonnable de supposer ceux-ci du même ordre de grandeur, étant donné la similitude des rayons ioniques. A titre d'exemple, Lemort [40] a montré que :

$$\boldsymbol{log}\,\frac{\gamma_{UF_3(sel)}}{\gamma_{LaF_3(sel)}} = \mathbf{0,6} \qquad \textbf{(Eq. III-11)}$$

On s'affranchira, en première approximation, de l'influence de ces coefficients d'activité en phase saline.

MF_n/M	LiF/Li	NdF_3/Nd	PuF_3/Pu
E° (V) (*vs* F^-/F_2)	-5,33	-4,89	-4,51
Log $\gamma_{M(Bi)}$ (échelle des molalités)	-3,2	-8,3	-6,3
Limite de solubilité $s_{M(Bi)}$	0,40	0,11	0,15
Fraction molaire initiale en solution saline $x^i_{MFn(sel)}$	0,76	$2,74.10^{-4}$	$2,6.10^{-3}$

Tableau III-10. Données numériques d'entrée à 810 °C [41]

Les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau III-11.

	LiF/Li(Bi)	NdF_3/Nd(Bi)	PuF_3/Pu(Bi)
E^s (V) (*vs* F^-/F_2)	-4,58	-4,48	-4,18

Tableau III-11. Potentiels d'équilibre sur électrode de Bi calculés dans le modèle en limite de solubilité

La valeur de l'écart entre les potentiels de réduction de PuF_3 et NdF_3, représenté sur la Figure III-6 permet de préjuger de la quantitativité d'une électroséparation Pu/Nd.

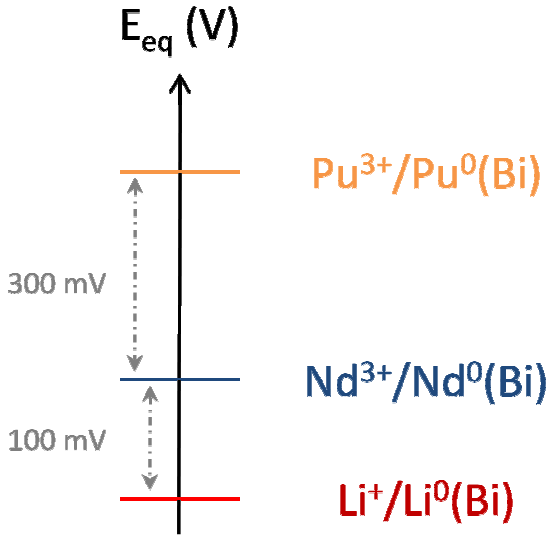


Figure III-6. Ecarts entre les potentiels de réduction calculés dans le modèle en limite de solubilité

La pertinence du modèle est fortement corrélée à la fiabilité des données thermodynamiques disponibles. Une étape préliminaire de validation expérimentale est donc indispensable.

III. E. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de définir le système chimique susceptible de répondre au mieux aux exigences d'un procédé de séparation électrolytique des actinides vis-à-vis des lanthanides, et d'en évaluer les potentialités dans le cadre d'un retraitement pyrochimique de combustibles usés.

La démarche adoptée a conduit à proposer une combinaison milieu/substrat cathodique qui optimise la chimie de la séparation, tout en respectant le cahier des charges inhérent à un procédé industriel de retraitement. Ainsi est-il question d'explorer les potentialités d'une extraction sur cathode de bismuth liquide dans le solvant LiF-CaF_2 à 810 °C, où le Bi jouerait le rôle d'extractant électro-sélectif des actinides. Les données disponibles ne sont pas suffisantes pour proposer une évaluation exhaustive de faisabilité. Néanmoins, les calculs menés avec Nd et Pu prédisent des facteurs de séparation importants.

Il est important de préciser que cette étude est uniquement basée sur des considérations thermodynamiques et, même si le modèle développé se veut le plus contraignant possible, il ne préjuge en rien de ce qui peut réellement se produire. En effet, si la thermodynamique présage de la faisabilité d'une séparation, elle n'en prédit pas la vitesse. Or une bonne séparation nécessite que l'électrolyse soit exhaustive en un temps suffisamment court. La connaissance des facteurs dont dépend la vitesse d'une réaction, ainsi que les mécanismes qui la contrôlent, est fondamentale pour la maîtrise d'un procédé électrolytique.

Références bibliographiques du Chapitre III

[1] P. N. Haubenreich & J. R. Engel, Experience with the Molten Salt Reactor Experiment, Nuclear Applications and Technology, 8 (1970) pp. 118-136

[2] L. Mathieu, Cycle Thorium et Réacteurs à Sel Fondu - Exploration du champ des Paramètres et des Contraintes définissant le "Thorium Molten Salt Reactor", Thèse de doctorat, INPG Grenoble, 2005

[3] M. W. Rosenthal & *al.*, Molten Salt Reactors : History, Status and Potential, Nuclear Applications and Technology, 8 (1970) pp. 107-117

[4] E.S. Bettis & R.C. Robertson, The design and performance features of a single-fluid molten salt breeder reactor, Nuclear Application and Technology, 8 (1970) pp. 190-207

[5] M.E. Whatley & al., Engineering development of the MSBR fuel recycle, Nuclear Applications and Technology, 8 (1970) pp. 170-178

[6] O. Conocar, N. Douyère & J. Lacquement, Extraction behavior of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminum system, Journal of nuclear materials, 344, 1-3 (2005) p. 322

[7] J. Lacquement, H. Boussier, A. Laplace, O. Conocar & A. Grandjean, Potentialities of Fluoride-based Salts for Specific Nuclear Reprocessing : Overview of the R&D Program at CEA, Journal of Fluorine Chemistry, 130, 1 (2009) pp. 18-21

[8] The Comparative Analysis of Pyrochemical SNF Reprocessing in Chloride and Fluoride Melts, V.V. Ignatiev, & R.Y. Zakirov, Report 5.1 ISTC project #1606, 2002-2003

[9] HSC Chemistry 5.11, Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database, Outokompu Research Oy, Pori, Finland, 2002

[10] Consultable sur www.f-elements.net

[11] D. Lambertin, Propriétés chimiques de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu – Application à la séparation américium-lanthanides (néodyme), Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2001

[12] Etude Electrochimique de l'Américium en Milieu de Fluorures Fondus, A. Laplace, F. Peron, & F. Marrot, Note technique CEA, 2007

[13] Feasibility of Immobilizing Fluorinated Pyrochemical Reprocessing Salts in a Glass-ceramic Matrix, A. Grandjean, Proceedings of the MRS Fall Meeting 2004, 848, paper FF9-32-1

[14] Conditioning Matrices from High Level Waste resulting from Pyrochemical Processing in Fluorine Salt, A. Grandjean, T. Advocat, C. Jegou & N. Bousquet, Proceedings of Global 2007, Boise, USA

[15] G. Leturcq & A. Grandjean, Immobilization of Fission Products arising from Pyrometallurgical Reprocessing in Chloride Media, Journal of Nuclear Materials, 347 (2005) pp. 1-11

[16] D. G. Lovering & R. J. Gale, Molten Salt Techniques, Plenum Press, 1982

[17] H. W. Jenkins, G. Mamantov & D. L. Manning, Journal of Electroanalytical Chemistry, 19 (1968) pp. 385-389

[18] C. Nourry, Extraction Electrochimique des Lanthanides des milieux de Fluorures Fondus par Formation d'Alliages, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2008

[19] I. Ronga, Procédés industriels en sels fondus, Conférence Phelma « Applications de l'électrochimie », 2009

[20] Electrodeposition of Plutonium, H. M. Kelley, Rapport DOE-DPST-65-432, 1965

[21] M. Matsumiya, R. Takagi & R. Fujita, Recovery of Caesium Using Liquid Metallic Cathodes in Molten Fluoride Media, Journal of Nuclear Science and Technology, 35, 2 (1998) pp. 137-147

[22] Electrolytic characteristics of strontium ion in FLINAK fluoride melt, Z. B. Shim, B. K. Ahn, S. W. Kweon, O. H. Kim, B.Z. Lee, & J. H. Yoo (en coréen), Proceeding of 2001 autumn meeting of the Korean Nuclear Society, Seoul, Corée

[23] Electrodeposition of Lanthanum from Fluoride Melts, M. Ambrova, V. Danielik & J. Jurisova, Proceedings of the 16th Symposium on VVER Reactor Physics and Reactor Safety, 2006

[24] Smithells Metals Reference book, Seventh Edition, Edited by E. A. Brandes & G. B. Brook, 1992

[25] J. Finne, Chimie des mélanges de sels fondus : Application à l'extraction d'actinides et de lanthanides par un métal liquide, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2005

[26] M. Kurata, Y. Sakamura & T. Matsui, Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium, Journal of Alloys and Compounds, 234 (1996) pp. 83-92

[27] H. Yamana, J. Sheng, N. Souda & H. Moriyama, Thermodynamic properties of lanthanide metals in liquid bismuth, Journal of Nuclear Materials, 294 (2001) pp. 232-240

[28] C. Hamel, Séparation Actinides-Lanthanides (Néodyme) par extraction électrolytique en milieux fluorures fondus, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005

[29] MIST Standart Ref Database 27, Data on single and multicomponent systems, Janz & *al.,* NSRDS-NBS61

[30] S.A. Istomin, V.P. Chentsov, Eh.A. Pastukhov & V.V. Ryabov, Physico-chemical properties of CaF_2-MgF_2, CaF_2-LiF, CaF_2-LiF-NaF eutectic melts, Rasplavy (en russe), 6 (2007) pp. 10-15

[31] Hiérarchisation des métaux à bas point de fusion, A. Laplace, J. Vermeulen, L. Blairat, J. Finne & O. Conocar, Note technique CEA, 2006

[32] B.R. Westphal, J.C. Price, D. Vaden & R. W. Benedict, Engineering-scale distillation of cadmium for actinide recovery, Journal of Alloys and Compounds, 444-445 (2007) pp. 561-564

[33] Récupération d'actinides alliés à l'aluminium par voie pyrochimique – Approche bibliographique et thermodynamique, O. Conocar, Note technique CEA, 2006

[34] D.E. Mc Kenzie, J.W. Fletcher & T. Bruce, The extraction of plutonium from plutonium-aluminium alloys by molten bismuth, Rapport AECL n°314, 1956

[35] M.H. Langowski, The incorporation of P, S, Cr, F, Cl, I, Mn, Ti, U & Bi into Simulated Nuclear Waste Glasses: Literature Study, DOE, PNNL-10980, 1996

[36] G. Chaudron, Monographies sur les métaux de haute pureté, Masson, 1997

[37] ITU Karlsruhe, communication personnelle, J-P. Glatz

[38] Impact neutronique des PF présents lors de la fabrication du combustible des cœurs RNR-G, V. Brun-Magaud, Note technique CEA, 2004

[39] T. Koyama, T. R. Johnson & D. F. Fisher, Journal of Alloys and Compounds, 189 (1992) p. 37

[40] F. Lemort, Etude de la séparation actinides-lanthanides des déchets nucléaires par un procédé pyrochimique nouveau, Thèse de Doctorat, INP Grenoble, 1997

[41] V.A. Lebedev, Sélection d'électrodes à métal liquide dans les halogénures fondus, Chelyabinsk, Metallurgiya, ISBN 5-229-00962-4 (en russe), 1993

Chapitre IV
Evaluation expérimentale

Sommaire du Chapitre IV

IV. A. Introduction ---------- 73

IV. B. Etude du comportement redox du néodyme en milieu chlorure fondu ---------- 74

IV. B. 1. Revue bibliographique ---------- 74
IV. B. 1. 1. Sur électrode inerte ---------- 74
IV. B. 1. 2. Sur bismuth liquide ---------- 74

IV. B. 2. Etude Expérimentale ---------- 75
IV. B. 2. 1. Sur électrode inerte ---------- 75
IV. B. 2. 2. Sur bismuth liquide ---------- 76
i. Identification du système ---------- 76
ii. Etude de la réversibilité ---------- 77
iii. Estimation du potentiel apparent ---------- 79
iv. Estimation du coefficient de diffusion en phase saline ---------- 80
v. Estimation du nombre d'électrons échangés ---------- 81
vi. Proposition de mécanisme ---------- 83
vii. Conclusion ---------- 84

IV. C. Etude du comportement redox du néodyme en milieu fluorure fondu ---------- 85

IV. C. 1. Revue bibliographique ---------- 85
IV. C. 1. 1. Sur électrode inerte ---------- 85
IV. C. 1. 2. Sur électrode réactive ---------- 86

IV. C. 2. Etude Expérimentale ---------- 87
IV. C. 2. 1. Remarques générales ---------- 87
IV. C. 2. 2. Etudes électrochimiques ---------- 89
i. Solvant seul ---------- 89
ii. En présence de néodyme ---------- 90
iii. Discussion ---------- 94
IV. C. 2. 3. Tentative d'électro-extraction ---------- 95
i. Procédure et suivi ---------- 95
ii. Caractérisations ---------- 96
iii. Discussion ---------- 99

IV. D. Conclusion ---------- 100

Références bibliographiques du Chapitre IV ---------- 101

IV. A. Introduction

La validation expérimentale permet de s'assurer aussi bien de la faisabilité de mise en œuvre du système diphasique discriminé au chapitre précédent, que de la pertinence de ce choix. Etant donné la difficulté pour réaliser des essais sur matière radioactive, la vérification expérimentale s'est faite en inactif. Le néodyme a été retenu comme élément représentatif de la famille des lanthanides, et parce que son comportement est proche de celui de l'américium.

La conception d'un procédé électrolytique passe par une compréhension fine des mécanismes réactionnels, du rôle des différents paramètres influents, et surtout de ceux qui sont limitants.

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement électrochimique du néodyme en milieu sel fondu. Les études ont été initiées en milieu chlorure avant d'être transposées au milieu fluorure LiF-CaF_2 choisi. Le choix de présenter ici les résultats obtenus en milieu chlorure est justifié par les études sur « gouttes » du chapitre suivant.

IV. B. Etude du comportement redox du néodyme en milieu chlorure fondu

En raison de sa faible température de fusion (352 °C), le mélange eutectique LiCl-KCl a été choisi comme représentatif des milieux chlorés.

IV. B. 1. Revue bibliographique

IV. B. 1. 1. Sur électrode inerte

Il est connu [1,2] que Nd^{III} dissous en milieu chlorure fondu se réduit sur électrode inerte conformément à un mécanisme en deux étapes (*cf.* Tableau IV-1).

Etape	Système électrochimique	Nombre d'électrons échangés	Mécanisme	Potentiel standard de réduction en milieu LiCl-KCl à 450 °C (en V *vs* Cl_2/Cl^-)
1	soluble/soluble	1	$Nd^{III} + e^- \rightarrow Nd^{II}$	-3,098 [1]
				-3,089 [2]
2	soluble/insoluble	2	$Nd^{II} + 2e^- \rightarrow Nd^0$	-3,120 [1]
				-3,206 [2]

Tableau IV-1. Tableau résumant les caractéristiques de la réduction de NdIII en milieu chlorure fondu

Le degré (II) peu stable se dismute :

$$\mathbf{3\ Nd^{II} \leftrightarrow Nd^0 + 2\ Nd^{III}} \qquad \textbf{(Eq. IV-1)}$$

avec K la constante d'équilibre égale à $10^{-0,33}$ à 450 °C [1]

IV. B. 1. 2. Sur bismuth liquide

Les comportements électrochimiques sur nappe liquide de bismuth, de quelques Ln dissous en milieu LiCl-KCl à 450 °C, ont été étudiés par Castrillejo [3]. Dans le cas du néodyme, la réduction observée résulte de la combinaison d'une réaction de transfert électronique et d'une réaction chimique de formation d'un alliage que l'on peut résumer sous la forme :

$$\mathbf{Nd^{III} + 3e^- \rightarrow Nd^0(Bi)} \qquad \textbf{(Eq. IV-2)}$$

Le potentiel standard de la réduction est calculé à partir des données expérimentales ; une valeur de -2,449 V (*vs* Cl_2/Cl^-) est donnée à 450 °C. La dépolarisation observée est de 700 mV par rapport à une électrode inerte (soit un log γ(Nd dans Bi) de -14,1 cohérent avec les données de [4]).

IV. B. 2. Etude Expérimentale

Les études expérimentales ont été initiées dans le même milieu LiCl-KCl, l'objectif étant de se familiariser avec les techniques propres à l'électrochimie en milieu sels fondus. Les résultats obtenus sur cathode liquide seront détaillés pour expliquer la méthodologie d'étude classiquement suivie. La description des techniques et des dispositifs expérimentaux fait l'objet du paragraphe 3 de l'Annexe.

IV. B. 2. 1. Sur électrode inerte

La fenêtre électrochimique de l'électrolyte s'étend sur 3,6 V et est limitée :

- au niveau anodique, par l'oxydation du bain conduisant à la formation de Cl_2(g),
- au niveau cathodique, par la réduction du solvant et le dépôt de Li métallique.

La Figure IV-1 représente un exemple de voltampérogramme cyclique réalisé sur électrode de tungstène[a] dans un bain de LiCl-KCl chargé à 1 % en masse en $NdCl_3$. On y observe une première vague cathodique Ic (caractéristique d'un système soluble/soluble) à -2,11 V (*vs* Ag/AgCl) correspondant à la réduction de Nd^{III} en Nd^{II}, associée à la vague anodique Ia. Le pic IIc observé à -2,22 V (*vs* Ag/AgCl) associé au pic de stripping IIa, est caractéristique, quant à lui, de la réduction de Nd^{II} en Nd^{0}. L'écart de potentiel observé entre les deux vagues de réduction (~ 110 mV) est conforme aux valeurs de la littérature[b].

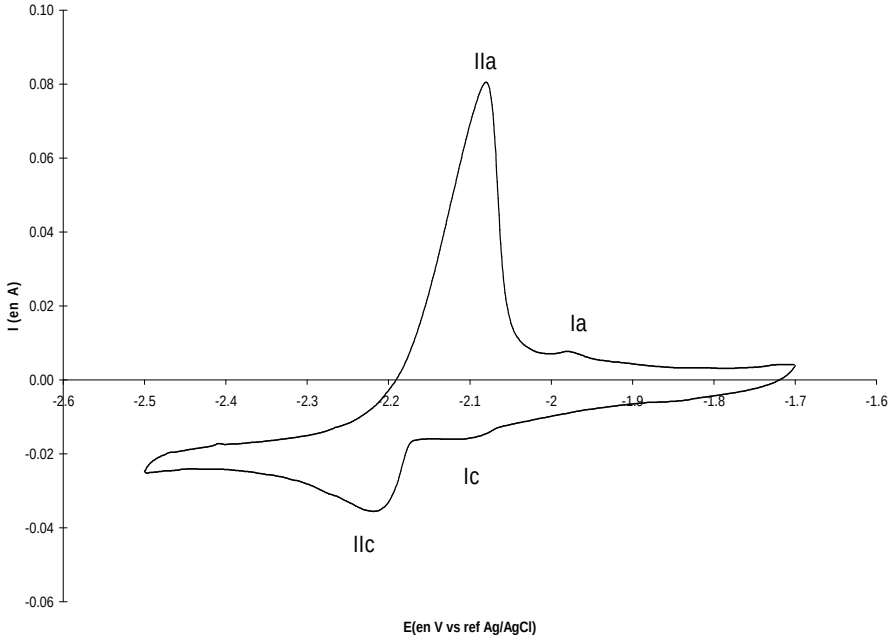


Figure IV-1. Voltampérogramme cyclique d'une solution de LiCl-KCl-$NdCl_3$ (1 % massique) à 450 °C, WE=W, CE=graphite, REF= Ag (fil de diamètre 1 mm) /AgCl dans LiCl-KCl (0,75 mol/kg), vitesse de balayage = 100 mV/s

[a] Considérée comme inerte vis-à-vis du Nd car il n'existe pas d'alliage binaire du type W-Nd

[b] En toute rigueur, il aurait fallu faire varier la concentration en Nd et suivre l'augmentation des courants de pic pour s'assurer qu'il s'agisse de Nd ; on se contentera ici d'une comparaison avec la littérature ouverte.

IV. B. 2. 2. Sur bismuth liquide

La Figure IV-2 présente une série de voltampérogrammes réalisés sur une électrode de travail de petite surface de bismuth liquide (12,6 mm²). Le domaine de potentiel exploitable est plus restreint que sur cathode inerte ; il est estimé à environ 1,2 V et limité :

- au niveau anodique par la dissolution du Bi sous forme de Bi^{III},
- au niveau cathodique par la formation d'un alliage de type Li-Bi [5].

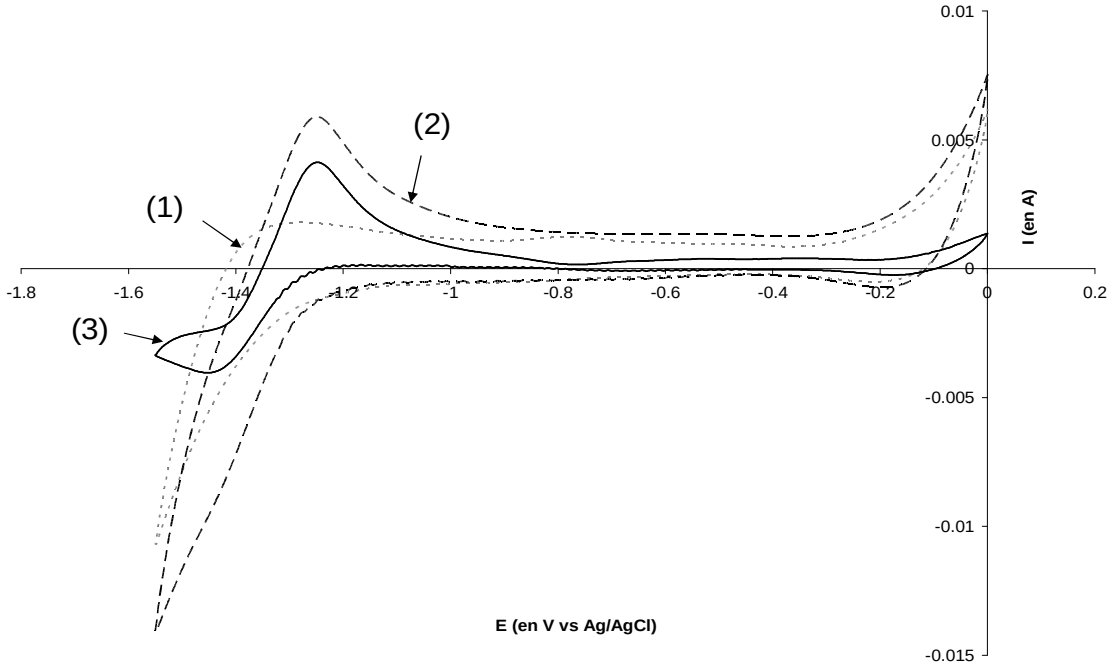


Figure IV-2. Voltampérogrammes cycliques en milieu LiCl-KCl à 450 °C, WE=Bi (S=12,6 mm²), CE=graphite, REF= Ag/AgCl (0,75 mol/kg) dans LiCl-KCl, vitesse de balayage = 50 mV/s
(1) solvant seul
(2) après ajout de $NdCl_3$ (1 % massique)
(3) obtenu par différence (2) – (1)

i. <u>Identification du système</u>

En présence de Nd, le voltampérogramme présente une unique vague cathodique à un potentiel de pic -1,45 V (*vs* Ag/AgCl), auquel on associera le pic d'oxydation anodique à -1,28 V (*vs* Ag/AgCl), dont l'allure est caractéristique d'un système soluble/soluble.

On peut raisonnablement estimer que la vague Ic (*cf.* Figure IV-4) est associée à la réduction de Nd^{III} sous forme de Nd métallique, ce dernier étant stabilisé dans le Bi liquide. Globalement, il s'agit bien d'un système soluble/soluble puisque le Nd métallique diffuse dans le Bi liquide jusqu'à sa limite de solubilité, conformément au diagramme de phase présenté en Figure IV-3, avant de précipiter sous forme de composé défini.

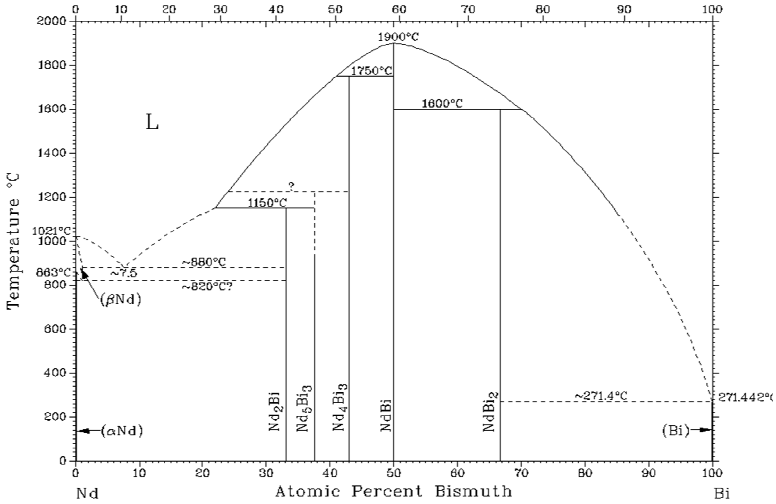


Figure IV-3. Diagramme binaire Nd-Bi [6]

Il convient de souligner que la réduction du Nd^{III} se produit dans la vague de réduction du solvant et donc qu'elle s'accompagne nécessairement d'une co-réduction du Li^{I}. Il sera donc impossible de récupérer quantitativement le Nd^{III} dissous en milieu LiCl-KCl sur cathode de Bi liquide, sans dénaturer le solvant. On s'affranchira de l'influence du solvant pour l'étude qui suit en soustrayant aux courbes obtenues la contribution du solvant (comme dans la Figure IV-2).

ii. <u>Etude de la réversibilité</u>

Les potentiels de pics cathodiques et anodiques évoluent avec la vitesse de balayage (*cf.* Figure IV-4). Le système n'est donc pas réversible sur électrode de Bi.

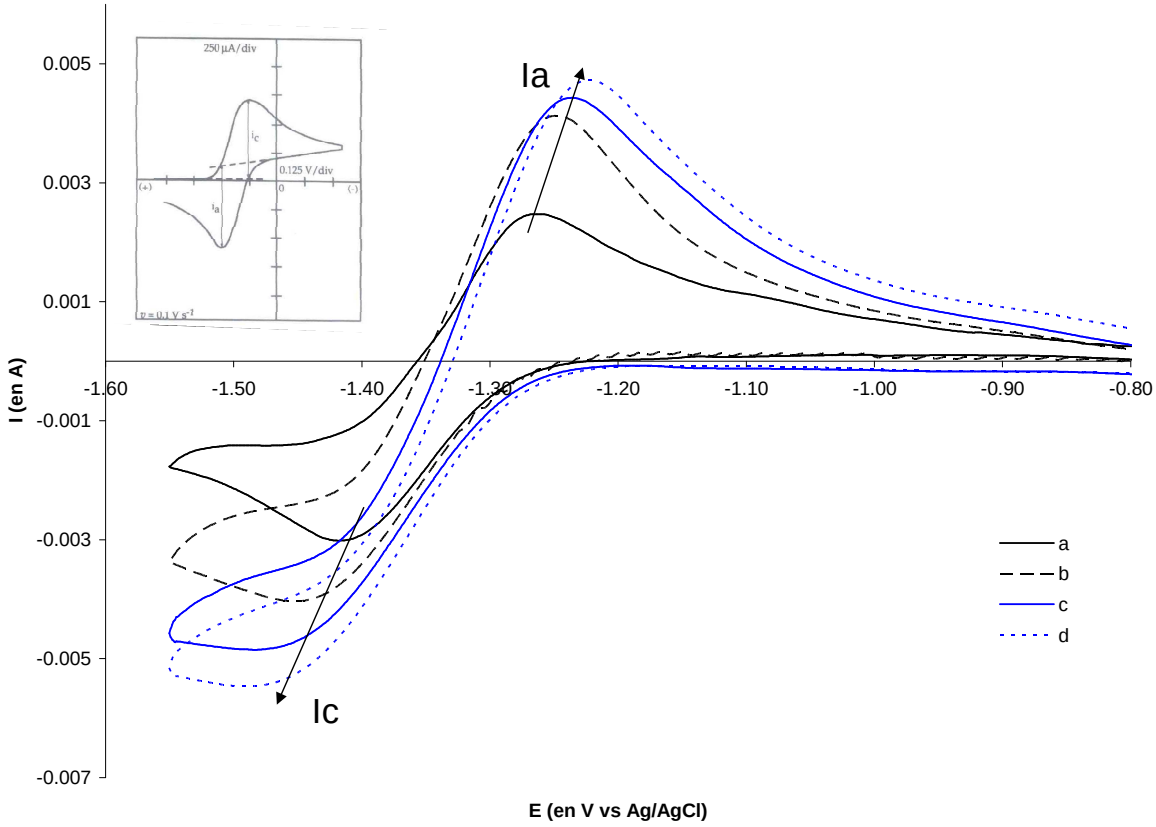


Figure IV-4. Evolution de l'allure des voltampérogrammes cycliques (après correction du 'fond solvant') en fonction de la vitesse de balayage en potentiel
(a) 10 mV/s
(b) 50 mV/s
(c) 100 mV/s
(d) 200 mV/s

Le tracé du potentiel de pic cathodique en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (*cf.* Figure IV-5) révèle qu'une complication cinétique est associée au processus électrochimique. L'existence d'une réaction chimique (C) couplée au transfert électronique (E) modifie les paramètres aller-retour. Le ratio $\frac{I_{pc}}{I_{pa}}$ inférieur à 1 et légèrement décroissant avec la vitesse de balayage confirme que l'on est en présence d'un mécanisme type EC [7].

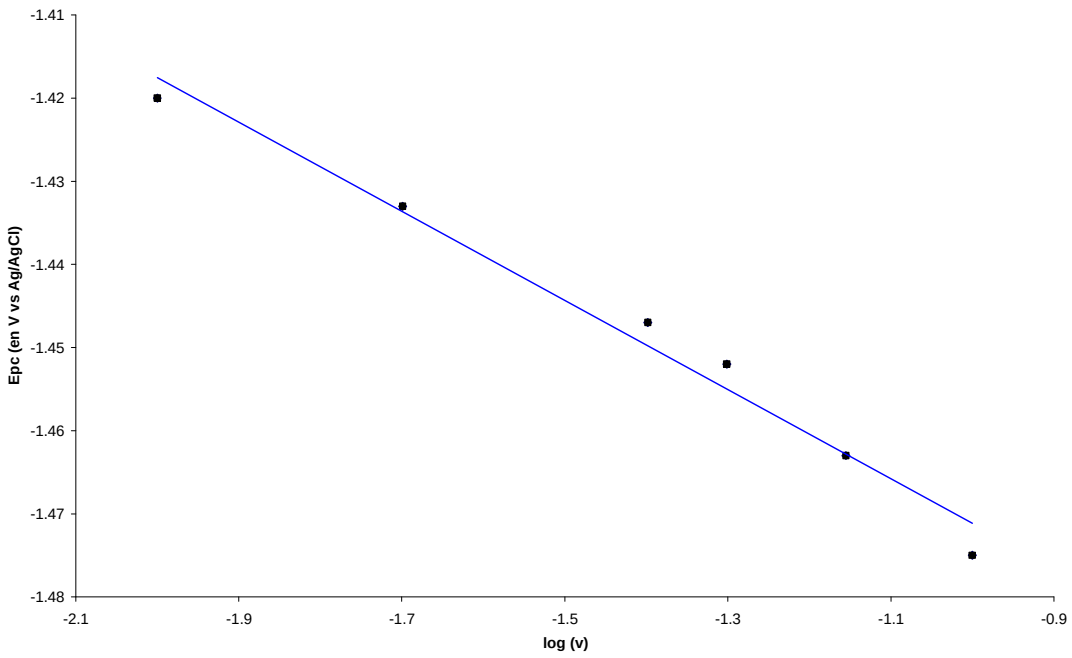


Figure IV-5. Variation du potentiel du pic cathodique Ic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage

iii. Estimation du potentiel apparent

Si l'on fait l'hypothèse pour le calcul qu'il s'agit d'un système global $Nd^{III}/Nd^{0}(Bi)$ soluble/soluble quasi-réversible, le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est alors donné par la relation [7]:

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pa}+E_{pc}}{2} \qquad \textbf{(Eq. IV-3)}$$

En moyennant les valeurs obtenues sur la gamme de vitesses de balayage de 10 à 200 mV/s, une valeur de $E_{1/2}$ de -1,318 V (*vs* Ag/AgCl), à +/- 6 mV près, est obtenue.

Le potentiel normal apparent est alors relié au potentiel de demi-vague par la relation suivante [7] :

$$E_{1/2} = E^{\circ\prime} + \frac{RT}{nF}\ ln\ [(\frac{D_{red}}{D_{ox}})^{1/2}] \qquad \textbf{(Eq. IV-4)}$$

avec D_{red} et D_{ox} les coefficients de diffusion des espèces réduites et oxydées cm²/s

Le ratio des intensités anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} est proche de l'unité ce qui suppose une similitude dans les valeurs des coefficients de diffusion de Nd^{III} en milieu LiCl-KCl et Nd^{0} en milieu bismuth fondu, fait plutôt surprenant pour des milieux chimiquement différents. Il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de ces coefficients en modélisant la diffusion comme le déplacement de sphères dures sans interactions à travers un fluide visqueux. L'équation de Stokes-Einstein[c] relie le coefficient de diffusion à la température, la constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ J/K), la viscosité du solvant, et la dimension de la particule qui diffuse [8]:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \qquad \textbf{(Eq. IV-5)}$$

[c] D'autres modèles plus élaborés tiennent compte de la différence de taille et de charge des espèces en jeu.

D'où $\frac{D_{NdIII}}{D_{Nd0}} = \frac{r_{Nd0}\eta_{Bi}}{r_{NdIII}\eta_{sel}}$

En prenant comme valeurs r(Nd^0) = 185 pm et r(Nd^{III}) ~ 95 pm [9], η(Bi) = 1,30 mPa/s et η(LiCl-KCl) = 2,79 mPa/s à 450 °C [10], on vérifie qu'en première approximation $\frac{D_{NdIII}}{D_{Nd0}} = 0{,}91$.

Négliger le second membre de l'équation IV-4 revient donc à introduire une erreur supplémentaire d'au maximum 3 mV sur la valeur du potentiel apparent.

En supposant les coefficients de diffusion des espèces solvatées quasi-égaux D_{red}~D_{ox}, alors E°' vaut -2,37 V (*vs* Cl_2/Cl^-) à +/- 10 mV en appliquant la conversion standard (détaillée dans le paragraphe 2.1.1. de l'Annexe).

iv. Estimation du coefficient de diffusion en phase saline

La Figure IV-6 représente la variation du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel. La linéarité de cette variation permet de conclure quant à un processus de réduction contrôlé par la diffusion des espèces ioniques en solution saline jusqu'à l'électrode. Le système n'étant pas réversible, le calcul exact du coefficient de diffusion implique la prise en compte des phénomènes de transfert de charge à l'électrode. Cette contribution sera négligée pour donner un ordre de grandeur du coefficient de diffusion ; il est calculé à partir de la pente de la droite, en appliquant la relation de Randles-Sevcik valable pour un système soluble/soluble [7] :

$$\boldsymbol{I_p = 0{,}4463\, nFSC_0 \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} D_{ox}^{1/2}} \qquad \textbf{(Eq. IV-6)}$$

avec I_p l'intensité de pic en A, S la surface de l'électrode en cm², C_0 la concentration molaire en mol/cm³, v la vitesse de balayage en V/s et D_{ox} le coefficient de diffusion en cm²/s

Le calcul (avec n=3) donne une valeur de $9{,}8.10^{-6}$ cm²/s, comparable à celle de $8{,}7.10^{-6}$ cm²/s déterminée par Mottot [1]. Il est important de préciser que cette technique de détermination est peu fiable dans le cas d'une électrode liquide, étant donné l'imprécision sur les valeurs de surfaces d'électrode qui sont généralement approximées planes[d]. Pour une détermination précise du coefficient de diffusion, il faut éliminer le paramètre surface, soit en répétant l'expérience pour plusieurs concentrations, soit en couplant les résultats de la chronopotentiométrie avec ceux de la voltampérométrie. On retiendra simplement l'ordre de grandeur de 10^{-5} cm²/s, légèrement supérieur aux coefficients de diffusion des mêmes espèces en milieu aqueux (~6.10^{-6} cm²/s).

[d] Pour une étude détaillée, voir le Chapitre VI

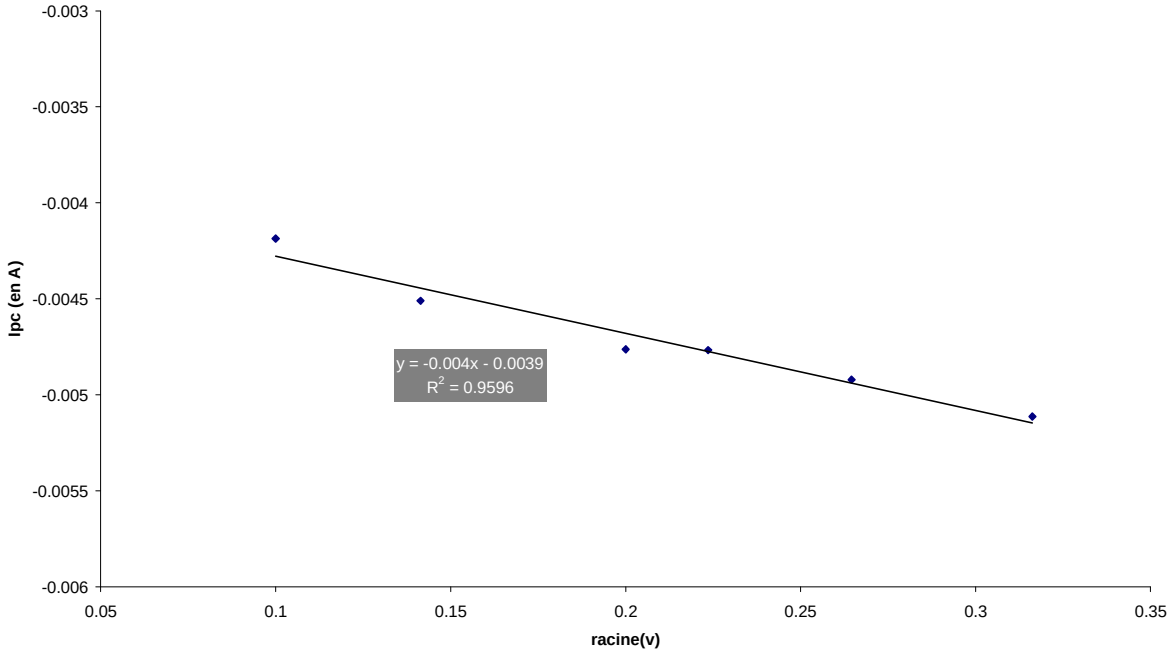


Figure IV-6. Variation de l'intensité du pic cathodique (Ic) en fonction de la racine de la vitesse de balayage (Rq = l'ordonnée à l'origine de la droite est comprise entre les valeurs correspondant à une diffusion cylindrique semi-infinie et une diffusion sphérique)

v. Estimation du nombre d'électrons échangés

Le nombre d'électrons engagés dans un processus de réduction réversible (ce qui n'est pas le cas ici) peut être relié à la demie-différence entre les potentiels de pic cathodique et de demi-vague correspondant [7] :

$$\frac{E_{pc}-E_{pc1/2}}{2} = -\frac{2{,}2RT}{nF} \qquad \textbf{(Eq. IV-7)}$$

L'écart est estimé à 90 mV à 10 % près soit un nombre apparent total d'électrons de 1,3, ce qui peut paraître surprenant dans la mesure où l'on attendait plutôt une valeur de 3.

Au vu de l'intérêt que présente la voltampérométrie à vague carrée [11] (dont le principe est détaillé dans le paragraphe 2.1.2. de l'Annexe), il a été suggéré d'expérimenter cette technique pour vérifier le résultat obtenu. La seule mention faite dans la littérature concernant l'application de la voltampérométrie carrée aux cathodes liquides en milieu sel fondu s'intéresse à la réduction de Nd^{III} sur électrode de Cd [12]. Sa validité sur cathode de mercure liquide en milieu aqueux, sous certaines conditions, est acquise [13].

La Figure IV-7 représente une série de voltampérogrammes carrés réalisés sur électrode de Bi. La courbe (c) présente une vague unique, manifestement associée à la réduction de Nd^{III}. Son potentiel de pic est indépendant de la concentration en Nd^{III} et vaut -1,32 V (*vs* Ag/AgCl). La partie gauche de la courbe (c) est parfaitement modélisée par une gaussienne (avec un coefficient de corrélation de 0,999) mais le pic est asymétrique et il n'est pas possible de modéliser la partie droite de la courbe (c). Cette dissymétrie peut être attribuée au processus de solubilisation. Faute d'information, nous ne nous engagerons pas plus loin dans l'interprétation de cette observation.

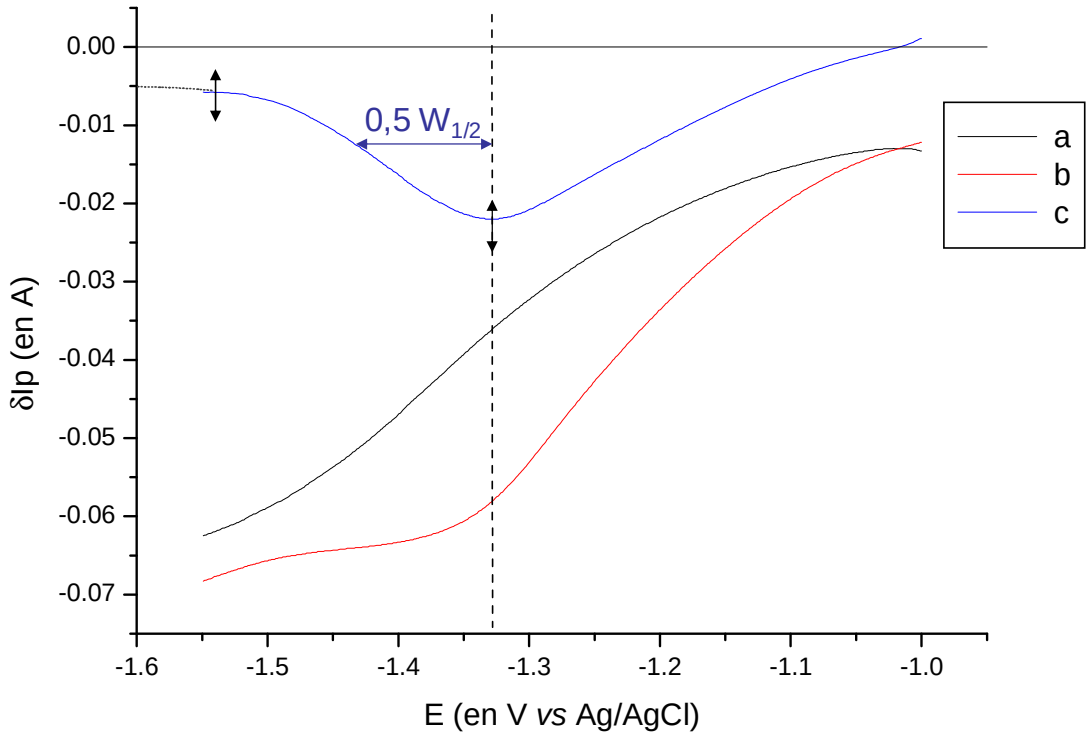


Figure IV-7. Voltampérogrammes à vague carrée réalisés sur électrode de travail de Bi (S=12,56 mm²) en milieu LiCl-KCl à 450 °C, fréquence 35 Hz
(a) solvant seul
(b) après ajout de $NdCl_3$ (2 %massique)
(c) obtenu par différence (2) – (1)

Dans le cas d'un système réversible, la valeur de la largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$ est corrélée au nombre d'électrons échangés d'après l'équation suivante :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \qquad \textbf{(Eq. IV-8)}$$

Cette équation est valable dans le domaine de fréquence pour lequel la variation du courant différentiel est une fonction linéaire de la racine carrée de la fréquence d'impulsion. La Figure IV-8 montre que le potentiel de pic est indépendant de $\sqrt{f}$. En toute rigueur, la relation donnée par l'équation IV-8 n'est pas applicable.

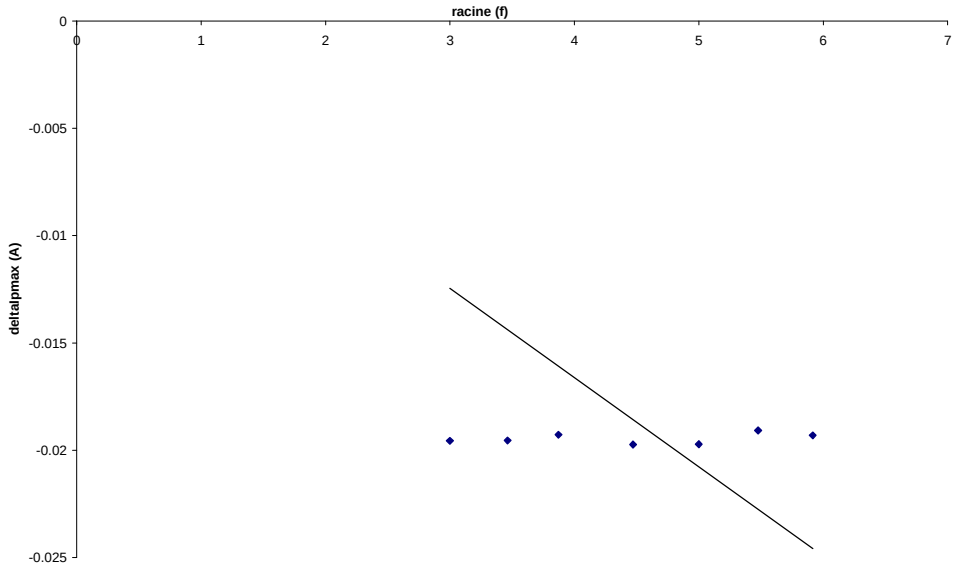


Figure IV-8. Variation de l'intensité maximum différentielle en fonction de la fréquence d'impulsion

Néanmoins, la largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$ est estimée à 168 mV, ce qui conduit à une valeur de n de 1,3.

Il convient d'exprimer des réserves quant à la validité de la méthode qui n'a nullement été démontrée dans le cadre de cette étude. La voltampérométrie carrée réalisée sur cathode liquide semble déceler la présence d'espèces électroactives en solution. En revanche, la validité des équations reste à démontrer.

vi. Proposition de mécanisme

En tenant compte du supposé nombre d'électrons échangés et par analogie avec le mécanisme de réduction du Nd sur cathode de cadmium liquide en milieu LiCl-KCl proposé par Pernel [12], il est proposé de détailler le mécanisme de réduction de la manière suivante :

Etape	Réaction	Type de transfert	Contrôle
1	Nd^{III}(solution) → Nd^{III}(électrode)	Transfert de matière diffusif	D(Nd^{III}) dans LiCl-KCl
2	Nd^{III}(électrode) + e^- → Nd^{II}(électrode)	Transfert mono-électronique	k°,α
3	3 Nd^{II}(électrode) ↔ Nd^0(électrode) + 2 Nd^{III}(électrode)	Equilibre de dismutation homogène	K'
4	Nd^0(électrode) → Nd^0(Bi)	Transfert de matière diffusif	D(Nd°) dans Bi

Tableau IV-2. Tableau résumant les principales étapes de la réduction du Nd^{III} sur cathode de Bi liquide

Le Nd métallique produit au cours de la réaction de dismutation étant stabilisé dans le bismuth liquide, l'équilibre (3) se trouve déplacé vers la droite et devient quantitatif, conduisant au processus global apparent décrit par l'équation IV-2. En dépit de la complexité du supposé mécanisme, le système se comporte comme s'il s'agissait d'une réaction simple.

vii. Conclusion

La réduction du Nd^{III} en Nd° sur cathode de bismuth liquide est observée dans la vague de réduction du solvant LiCl-KCl. La contribution du solvant doit donc être retranchée pour exploiter mathématiquement les voltampérogrammes obtenus. Leurs interprétations ont conduit à proposer un mécanisme réactionnel de réduction et ont confirmé que la vitesse de réaction était contrôlée par la diffusion du Nd^{III} en milieu salin. Alors que dans le cas d'un dépôt sur cathode solide, ce sont les phénomènes d'électrocristallisation qui contrôlent les vitesses de réaction. L'étape de cristallisation des adatomes[e], qui doivent s'insérer dans le système cristallin de l'électrode sur lesquels ils sont déposés, fait apparaitre les systèmes plus lents) qu'ils ne le sont (d'un facteur 1 000) et introduit une surtension cathodique supplémentaire. Le recours à une électrode liquide présente aussi un avantage en termes cinétiques.

[e] Contraction d' « atome adsorbé »

IV. C. Etude du comportement redox du néodyme en milieu fluorure fondu

Malgré le nombre croissant d'études menées ces dernières années, les mécanismes de dépôt électrolytique en milieu fluorure fondu restent mal connus et leurs interprétations mènent souvent à des contradictions. Si le comportement oxydo-réducteur du Nd est désormais bien qualifié sur cathode inerte, ce n'est pas encore le cas sur cathode liquide.

IV. C. 1. Revue bibliographique

IV. C. 1. 1. Sur électrode inerte

Hamel [14] a étudié le comportement en réduction du Nd^{III} dissous en milieu LiF-CaF_2 porté à 810 °C sur électrodes inertes (*cf.* Tableau IV-3).

Electrode de travail	Mo	W	Ag
Plage d'électro-inactivité (V)	2,7	2,7	2,9
Limitation anodique	Oxydation du matériau de l'électrode de travail		
Limitation cathodique	Réduction du Li^{I} en Li^{0}		

Tableau IV-3. Domaines d'électro-inactivité de LiF-CaF_2 à 810°C sur différents substrats cathodiques [15]

Ces travaux concluent quant à un processus de réduction quasi-réversible en une étape mettant en jeu 3 électrons, se produisant à un potentiel de -1,8 V *vs* Qref Pt (*cf.* Figure IV-9). La réaction est contrôlée par la diffusion des ions Nd^{III} en solution saline. Le coefficient de diffusion associé a été estimé entre 1,1 et $1{,}3.10^{-5}$ cm²/s, soit une valeur légèrement supérieure à la valeur obtenue en milieu LiCl-KCl, en cohérence avec l'élévation de température[f].

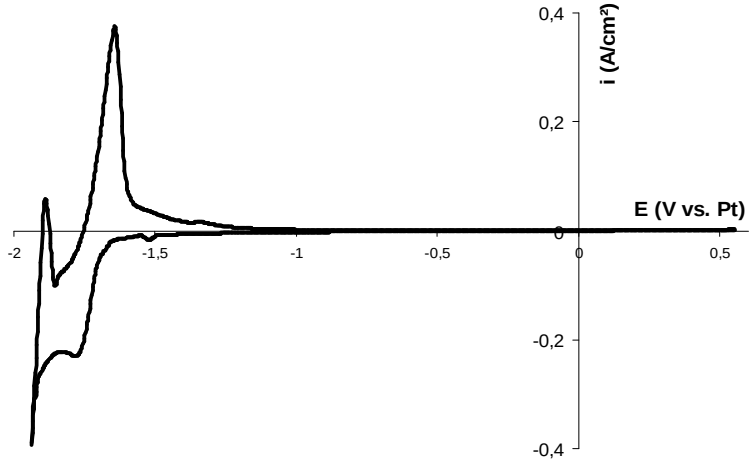


Figure IV-9. Voltampérogramme cyclique d'une solution de LiF-CaF_2-NdF_3 (1,5 % massique eq. [Nd^{III}] = 2.10^{-4} mol/cm³) à 810 °C, WE=Mo, CE=graphite, QREF=Pt, vitesse de balayage = 100 mV/s [14]

[f] Conformément à la loi d'Arrhenius

Nourry complétera ces résultats en étudiant l'influence de la présence d'ions oxyde dissous dans le bain fluoré [16]. Les espèces formées modifient les équilibres électrochimiques et sont vraisemblablement responsables des divergences observées dans l'interprétation du mécanisme de réduction de Nd^{III} en milieux fluorures dans les études antérieures [17,18,19,20,21].

La principale différence dans le comportement redox du Nd en milieu fluorure *versus* chlorure réside dans l'absence d'une valence (II) intermédiaire.

IV. C. 1. 2. Sur électrode réactive

L'utilisation d'une cathode réactive conduit à un décalage du potentiel de réduction des ions Nd^{III}, dont la valeur dépend du matériau cathodique (*cf.* Tableau IV-4).

Nature du matériau cathodique réactif	Ni	Cu
Dépolarisation observée / inerte (mV)	470	330

Tableau IV-4. Valeurs de décalages du potentiel de début de la vague de réduction du Nd^{III} (0,12 mol/kg) dissous en milieu LiF-CaF_2 à 800 °C [16]

Le comportement redox du Nd dissous en milieu LiF-NaF-ThF_4 porté à 650 °C sur électrode liquide de Bi (*cf.* Figure IV-10) a été exploré par Delpech [22].

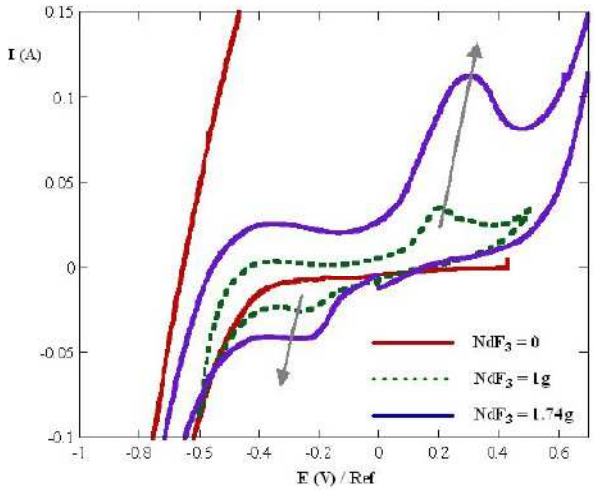


Figure IV-10. Voltampérogrammes cycliques de LiF-NaF-ThF_4-NdF_3 (concentration du soluté et nature de la CE non précisées) à 650 °C sur électrode de Bi liquide [22]

La Figure IV-10 représente la réponse d'un système électrochimique dont l'intensité augmente à mesure que la quantité de Nd^{III} ajoutée augmente. Ces résultats font l'objet d'une controverse, concernant notamment l'usage inadapté du pyrex (*cf.* Chapitre III), susceptible de modifier le comportement du Nd en contaminant l'électrolyte.

IV. C. 2. Etude Expérimentale

Les efforts se sont concentrés sur la mise en œuvre expérimentale d'une cathode liquide de Bi. Il s'agit de vérifier, à l'aide des techniques d'analyses électrochimiques éprouvées en milieux chlorures, et de techniques de caractérisation classiques, la faisabilité d'une réduction électrochimique conformément aux prévisions thermodynamiques avancées au Chapitre III.

IV. C. 2. 1. Remarques générales

En l'absence d'un retour d'expérience suffisamment précis concernant l'usage de cathode liquide en milieu fluorure, la démarche adoptée a donc été de :

1) s'inspirer des travaux réalisés (ailleurs et au laboratoire) en milieu chlorure,
2) les adapter au milieu fluorure choisi (avec une attention particulière quant au choix des matériaux),
3) optimiser les conditions de mise en œuvre afin d'obtenir des courbes exploitables,
4) réitérer les mesures afin de vérifier leur reproductibilité.

Notons que l'absence de visuel inhérent à la mise en œuvre des fluorures (*cf.* paragraphe 3 de l'Annexe) complique considérablement le pilotage des manipulations. Soulignons également que l'usage d'une quasi-référence bien que relativement stable dans les conditions de travail (puisque la dérive observée n'excède pas une centaine de mV sur 2 jours) impose un travail de recalibration[g] des courbes *a posteriori* pour autoriser les comparaisons.

Les essais exploratoires menés au laboratoire ont mis en évidence :

- une forte sensibilité des mesures électrochimiques au pO^{2-} [h] impliquant la mise au point de protocoles de purification préalables des phases saline et métallique (détaillés dans le paragraphe 1.1.2. de l'Annexe) ;
- une disparition de la quasi-référence en Pt. Le Pt est soluble jusqu'à 60 % en masse dans le Bi liquide à 810 °C (*cf.* Figure IV-11). Ce phénomène conduisant à une importante fluctuation des signaux, nous avons veillé à ce qu'il n'y ait pas de contact physique entre ces deux matériaux ;
- un bon comportement à 810 °C du Bi, qui ne se volatilise pas.

[g] Sur le mur de réduction du solvant
[h] $pO^{2-} = -\log a(O^{2-})$

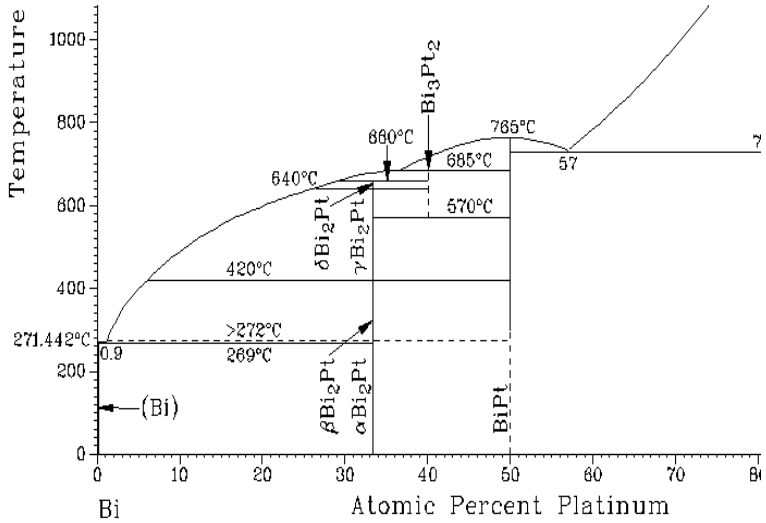


Figure IV-11. Portion du diagramme binaire Bi-Pt [6]

Dans la suite de notre étude, deux configurations d'électrode liquide sont envisagées (*cf.* Tableau IV-5):

- dans la configuration « panier », le Bi liquide est contenu dans un petit creuset immergé dans le bain fondu ;
- dans la configuration « nappe », le Bi liquide tapisse le fond du creuset de fusion.

	Remarques expérimentales	Avantages	Inconvénients
Panier (1,8 cm²)	Panier nécessairement isolant électrique	Petite surface de l'électrode de travail mieux adaptée à l'étude électrochimique	Mise en œuvre délicate Nécessité d'une grande quantité de sel
Nappe (15,2 cm²)	Creuset nécessairement isolant électrique	Agencement plus simple	Nécessité d'une grande quantité de métal pour éviter la formation d'une bille fuyante

Tableau IV-5. Configurations envisagées pour l'électrode liquide

La configuration dite en panier est adaptée à l'étude analytique du comportement électrochimique des espèces en solution. Les études ont été initiées avec un panier en alumine, la dissolution de l'alumine dans le milieu choisi n'est *a priori,* thermodynamiquement parlant, pas favorable (calculs menés avec HSC [23]). Le dosage de l'Al en solution saline s'avérant délicat[i], les études sur la cinétique de dissolution de l'alumine sont éparses [24,25]. Des tests de dissolution d'un barreau en alumine, menés préalablement aux études électrochimiques, ont montré que la corrosion de l'alumine n'était pas détectable *de visu* après 48 h d'immersion sous un bullage d'Ar. Alors que sous une atmosphère d'HCl(g), la partie immergée du barreau disparaît en grande partie. Un simple bilan de masse conduit à une concentration maximum d'Al^{III} en solution de 0,25 % massique. Il sera donc supposé que, dans

[i] Pour l'analyse élémentaire par ICP-AES, les prises d'échantillon de sel fluoré doivent être dissoutes dans une solution d'$Al(NO_3)_3$ à 1 M. Les tests de dissolution des prises fluorées en milieu HNO_3 pur ne sont pas convaincants.

les conditions de notre étude, l'alumine se dissout lentement et, que la quantité d'Al^{III} susceptible d'être relarguée dans le bain est négligeable devant la quantité de Nd^{III} introduite (minimum 1 % massique). Quoi qu'il en soit, l'alumine est inévitable comme matériau de gainage des amenées de courant[j] dans le cadre d'une étude qui n'engage pas de développement technologique conséquent[k] (la priorité étant donnée au développement du dispositif alternatif à gouttes du Chapitre V).

Si la configuration nappe est généralement réservée aux essais d'électrodéposition, l'utilisation des techniques électrochimiques pour qualifier le comportement des espèces est possible, moyennant les conditions suivantes :

- descendre aux faibles vitesses de balayage pour une meilleure résolution des signaux ;
- augmenter la concentration en espèce électroactive.

En revanche, il n'est pas possible d'appliquer, dans ce cas, les lois classiques de la voltampérométrie.

IV. C. 2. 2. Etudes électrochimiques

i. Solvant seul

Les premiers essais ont consisté à définir le domaine d'électro-inactivité du solvant dans les conditions d'étude. La Figure IV-12 fait apparaître un domaine très restreint, qui s'étend sur environ 600 mV.

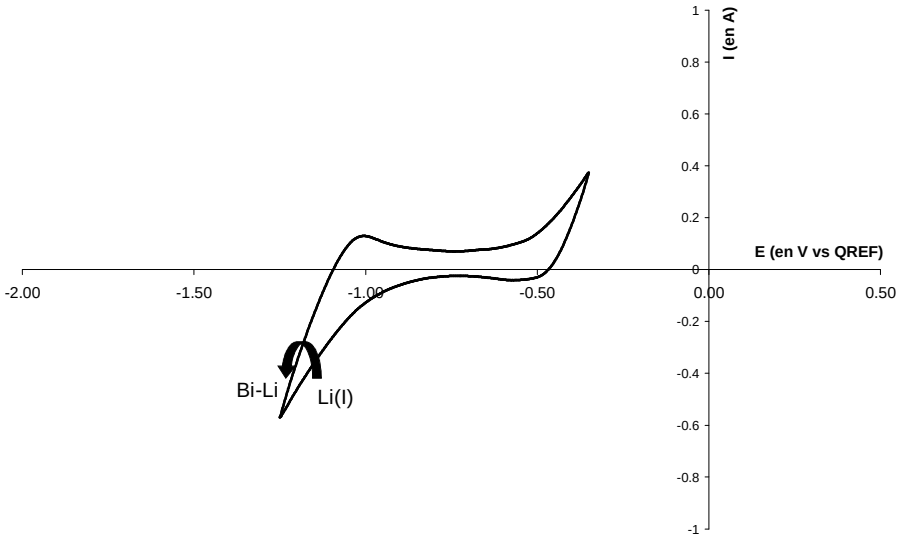


Figure IV-12. Voltampérogramme cyclique en milieu LiF-CaF_2 à 810 °C, WE=Bi (S= 15,2 cm^2), CE=graphite, QREF= Pt (Φ 0,5 mm), vitesse de balayage = 100 mV/s

[j] Les amenées de courant sont sorties du bain entre chaque mesure afin de minimiser le temps de contact.

[k] L'équipe du LGC (Laboratoire de Génie Chimique) de l'Université de Toulouse travaille actuellement à la mise au point de cathodes liquides 'classiques' dédiées aux milieux fluorures.

Le domaine est limité :

- au niveau cathodique, par la réduction du Li[l] ; la dépolarisation observée entre Bi et une électrode inerte est estimée à environ 1,1 V ;
- et au niveau anodique, vraisemblablement par la dissolution d'un matériau solide. En effet, l'augmentation de la borne supérieure d'acquisition des voltampérogrammes indique bien qu'il s'agit d'une limite anodique (intensité supérieure à 400 mA sur la Figure IV-12) et fait apparaître le pic de retour correspondant en réduction[l] (*cf.* Figure IV-13). Remarquons que cette limite est stable et reproductible, quelle que soit la configuration envisagée (nappe ou panier). Par analogie avec ce qui est observé en milieu chlorure, la limite anodique aurait pu être attribuée à l'oxydation du Bi. Pourtant, les calculs thermodynamiques montrent que le domaine est trop restreint pour que ce soit le cas, puisque la plage attendue est de 2,36 V. Les espèces susceptibles d'interférer sur la réponse ont été répertoriées ; en l'absence de données suffisantes, aucune option n'a pu être discriminée.

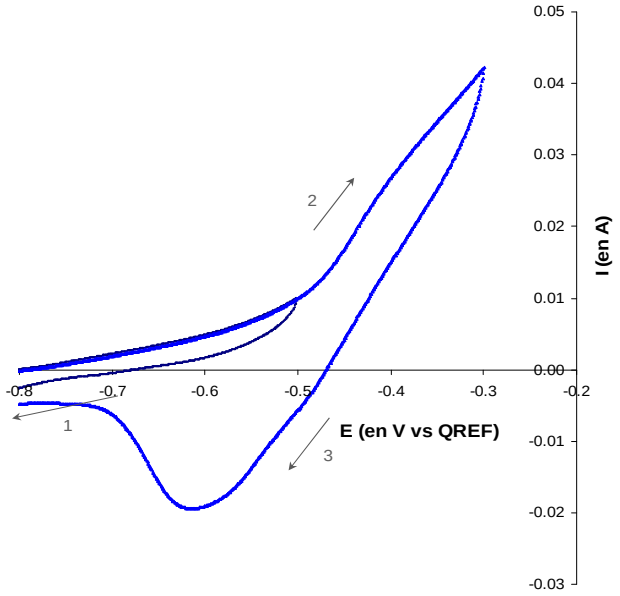


Figure IV-13. Variation de la borne anodique de voltampérogramme cyclique en milieu LiF-CaF_2 à 810 °C, WE=Bi (S= 180 mm²), CE=carbone vitreux, QREF= Pt (Φ 0,5 mm), vitesse de balayage = 10 mV/s

ii. <u>En présence de néodyme</u>

Après ajout de NdF_3 dans la solution saline, il apparaît une unique vague de réduction que l'on attribuera intuitivement au Nd. Cette réduction se produit à un potentiel de pic espacé d'environ 120 mV du mur du solvant[m], et auquel n'est associé aucun pic retour en oxydation (*cf.* Figure IV-14). Cette absence de pic est certainement imputable à l'alumine : en effet les traces d'Al_2O_3 dissoutes oxyderaient spontanément le Nd^0 formé à la surface de la nappe de Bi

[l] Alors qu'un dégagement gazeux se serait traduit pas des « oscillations » sur le signal en oxydation et une absence de pic retour

[m] Le potentiel des électrodes de référence utilisées n'ayant pas une valeur définie avec précision, le potentiel d'équilibre n'a pas de sens et on parlera plutôt en termes de différence avec le potentiel de réduction du solvant.

(ΔrG°(810 °C) = -169 kJ/mol), ce qui expliquerait logiquement qu'il ne soit pas visible au balayage retour. La valeur de 120 mV entre le pic de la vague de réduction observée et le mur du solvant coïncide avec la valeur de l'écart théorique calculée au chapitre précédent. Cette remarque est loin d'être suffisante pour s'assurer qu'il s'agisse bien de néodyme.

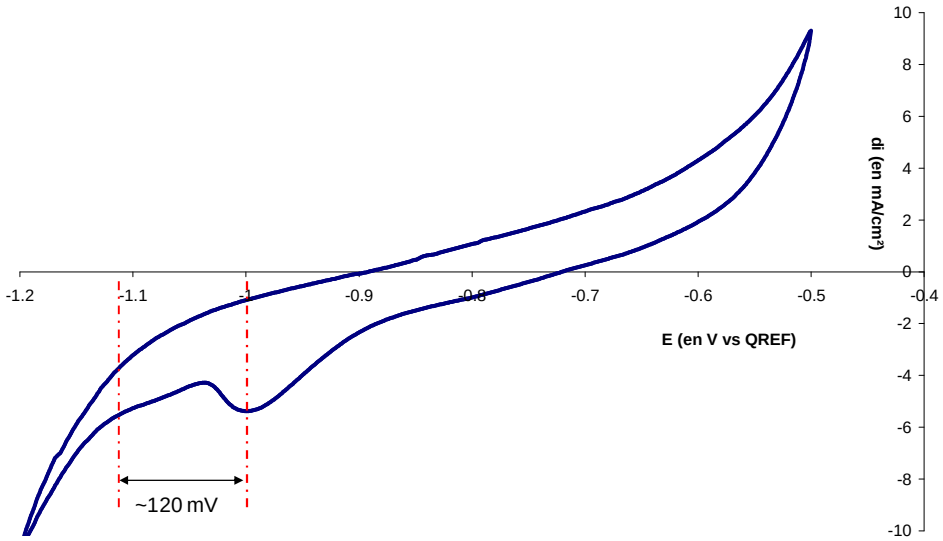


Figure IV-14. Voltampérogramme cyclique de LiF-CaF_2-NdF_3 (1,13 % massique) à 810 °C, WE=Bi (S=1,8 cm²), CE=creuset en carbone vitreux, QREF= Pt (Φ 0,5 mm), vitesse de balayage = 100 mV/s

L'évolution des voltampérogrammes avec la vitesse de balayage (*cf.* Figure IV- 15) ne permet pas de déterminer le mécanisme de réduction ni les paramètres thermodynamiques et cinétiques associés.

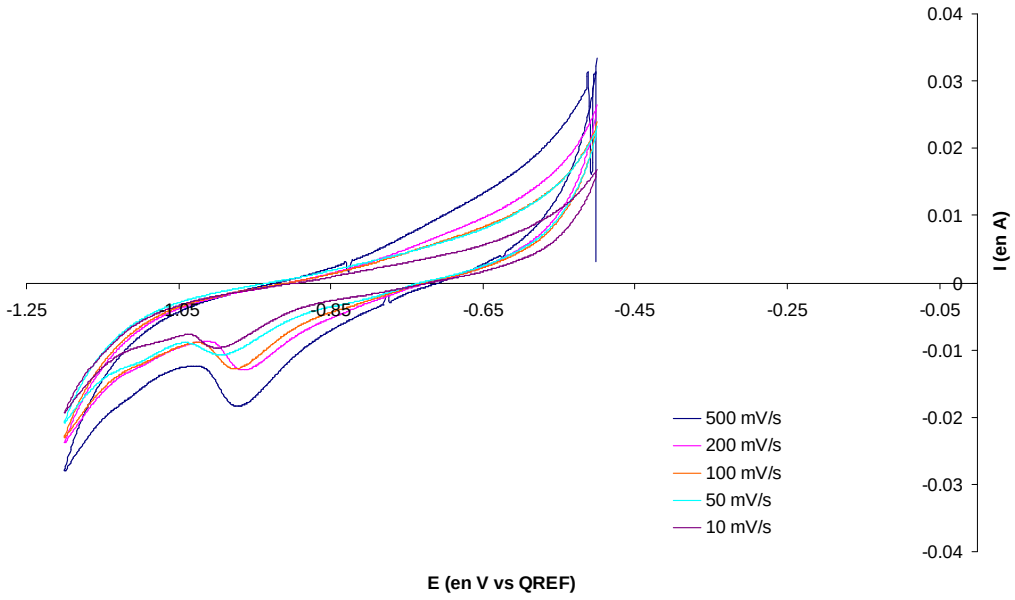


Figure IV- 15. Variation de l'allure des voltampérogrammes cycliques en milieu LiF-CaF_2-NdF_3 (1,13 % massique) à 810 °C en fonction de la vitesse de balayage (de 10 à 500 mV/s), WE=Bi (S=1,8 cm²), CE=creuset en carbone vitreux, QREF=Pt (Φ 0,5 mm),

Il a été suggéré de remplacer le matériau du panier contenant le Bi liquide par du BN. Plusieurs tentatives ont été faites dans ce sens, malheureusement sans succès[n].

En passant aux études sur nappe de Bi, il apparaît après ajouts croissants de NdF_3 en solution un signal représentatif d'un système redox, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de NdF_3 introduite (*cf.* Figure IV-16). L'apparition d'un pic anodique dans ce cas, vient confirmer le rôle de l'Al_2O_3 supposé dans le cas de l'utilisation du panier alumine.

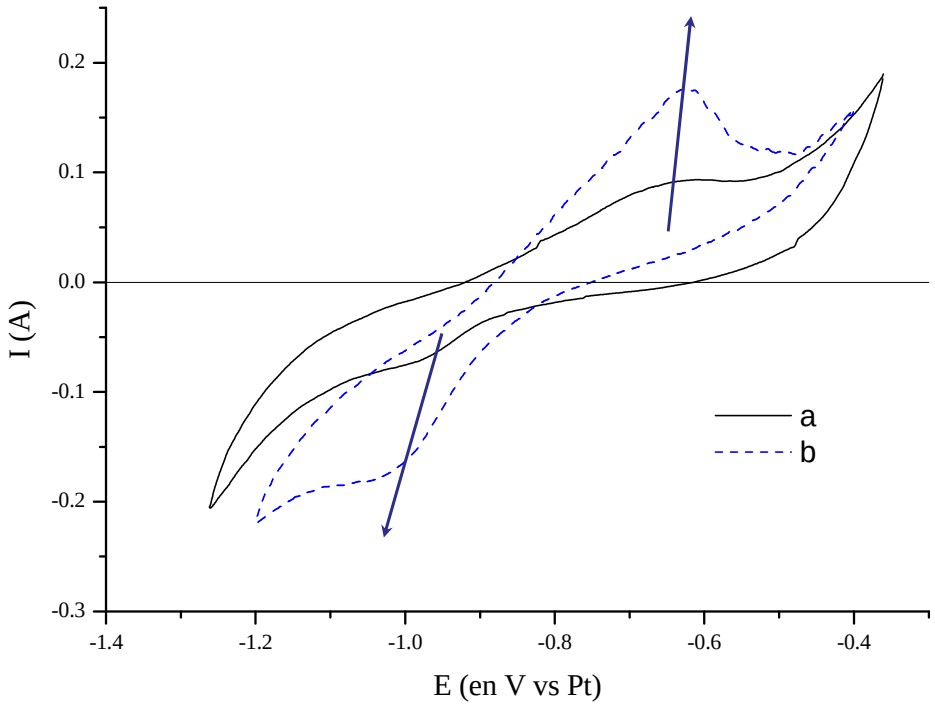


Figure IV-16. Voltampérogrammes cycliques de LiF-CaF_2-NdF_3 à 810 °C, WE=Bi (S=15,2 cm²), CE=graphite, QREF= Pt (Φ 0,5 mm), vitesse de balayage = 10 mV/s (courbes recalibrées)
(a) 4,08 % massique en NdF_3
(b) 6,27 % massique en NdF_3

Ces observations confirment en partie que le signal observé est imputable au Nd. Soulignons néanmoins que cela ne nous renseigne pas sur la nature des espèces échangées, les espèces oxyfluorées NdOF et $NdOF_5^{4-}$ étant également électroactives en solution [16]. L'écart moyen entre les potentiels des vagues d'oxydation et de réduction est d'environ 360 mV. Le suivi de l'évolution des signaux lors d'ajouts croissants d'un oxyde soluble (type BaO), comme l'avait fait Hamel [14], devrait permettre de discriminer la nature des espèces échangées.

Avec les mêmes réserves que celles exprimées au paragraphe précédent concernant l'usage de la voltampérométrie à vague carrée, la technique semble mettre en évidence la présence d'un unique système redox observable sur cathode de Bi (*cf.* Figure IV-17).

[n] Le panier se renversant au cours de la chauffe

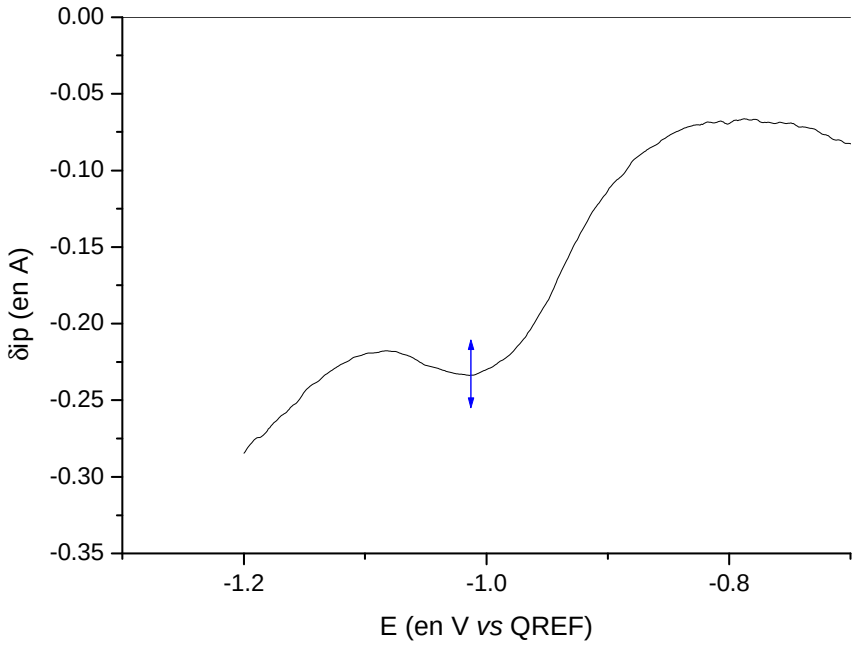


Figure IV-17. Voltampérogrammes à vague carrée réalisés sur électrode de travail de Bi (S=15,2 cm²) en milieu LiF-CaF_2-NdF_3 à 810 °C, fréquence 9 Hz

L'estimation du nombre d'électrons engagés dans le processus redox à partir de la largeur à mi-hauteur (*cf.* Eq. IV-8) conduit à une valeur de n de 2,47 (avec un coefficient de corrélation de la modélisation gaussienne de 0,999).

Il pourrait être objecté que le signal observé est attribuable à l'aluminium dont la quantité en solution augmenterait à mesure du temps écoulé. Afin de réfuter cet argument, de l'AlF_3 en quantité significative a été ajouté aux solutions précédentes[o]. La Figure IV-18 met alors en évidence l'apparition d'un second système redox.

[o] La solubilité de l'Al dans le Bi est d'environ 30 % en moles.

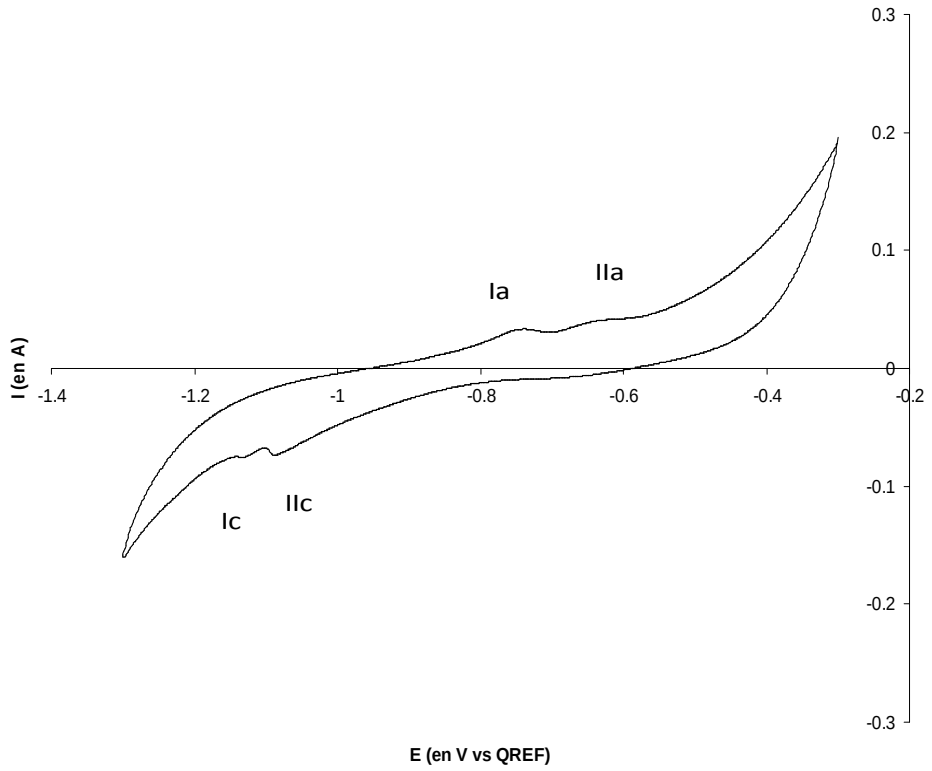


Figure IV-18. Voltampérogramme cyclique de LiF-CaF_2-NdF_3(3,26 % massique)-AlF_3(1,02 % massique) à 810 °C, WE=Bi (S=15,2 cm²), CE=graphite, QREF= Pt (Φ 0,5 mm), vitesse de balayage = 100 mV/s

Il est délicat d'attribuer avec certitude les pics observés. Néanmoins, en s'appuyant sur les remarques faites dans le chapitre précédent, il sera supposé que le système redox (II) sur la Figure IV-18 est relatif au Nd tandis le système (I) correspond à l'Al.

Nous ne nous engagerons pas plus loin dans l'interprétation, la vérification des hypothèses avancées requérant des expérimentations supplémentaires (dont notamment l'étude du comportement électrochimique sur Bi de l'Al^{III} seul en solution).

iii. Discussion

Sont à retenir de l'étude du comportement électrochimique du Nd sur cathode liquide de Bi en milieu fluorure que :

- Les contraintes imposées par l'usage des fluorures (haute température, corrosifs) compliquent considérablement les expérimentations et leurs interprétations.
- Néanmoins, la réduction du Nd^{III} en Nd° a pu être observée dans la plage d'électroinactivité du solvant LiF-CaF_2. Elle résulterait d'un transfert tri-électronique et serait cinétiquement contrôlée par les paramètres de transport (tout comme en milieu chlorure).
- L'écart entre le potentiel de réduction et le mur du solvant est estimé à 120 mV. A partir de cet écart de potentiel, il est possible d'estimer le taux d'extraction du Nd théoriquement atteignable sur cathode de Bi. En appliquant la méthodologie développée dans la référence [16], il advient un taux de 100 %, c'est-à-dire qu'une extraction totale est en théorie possible.

IV. C. 2. 3. Tentative d'électro-extraction

i. Procédure et suivi

Il a donc été proposé d'extraire une quantité donnée de Nd^{III} dissous en milieu $LiF-CaF_2$ (4 % massique) par réduction électrolytique sur nappe de bismuth liquide (S = 15,2 cm²)[p], l'objectif étant de vérifier que la vague observée sur la Figure IV-14 est effectivement caractéristique du néodyme.

Rappelons que la réduction chimique du NdF_3 par le Bi n'est thermodynamiquement pas favorable sous atmosphère inerte, il en est de même pour Bi_2O_3. Il sera donc supposé que toute réduction observée est de nature électrochimique.

Plusieurs cycles d'électrolyse ont été effectués :

- à potentiel imposé menant à des courants très faibles (de l'ordre de la dizaine de µA),
- à intensité imposée (variable entre 50 et 75 mA).

La quantité cumulée d'électricité est suffisante en théorie pour observer une réduction *a minima* du tiers de la quantité de Nd introduite en solution (si c'est l'unique espèce réduite).

Le suivi du potentiel d'électrode au cours de la réduction (*cf.* Figure IV-19) ne permet pas un pilotage précis de la réaction. En effet, la réponse cathodique présente d'importantes fluctuations, curieusement régulières. Ces fluctuations peuvent être expliquées par l'instabilité de la quasi-référence en Pt, ou dues plus vraisemblablement à des phénomènes de polarisation anodique (décrits dans le Chapitre III).

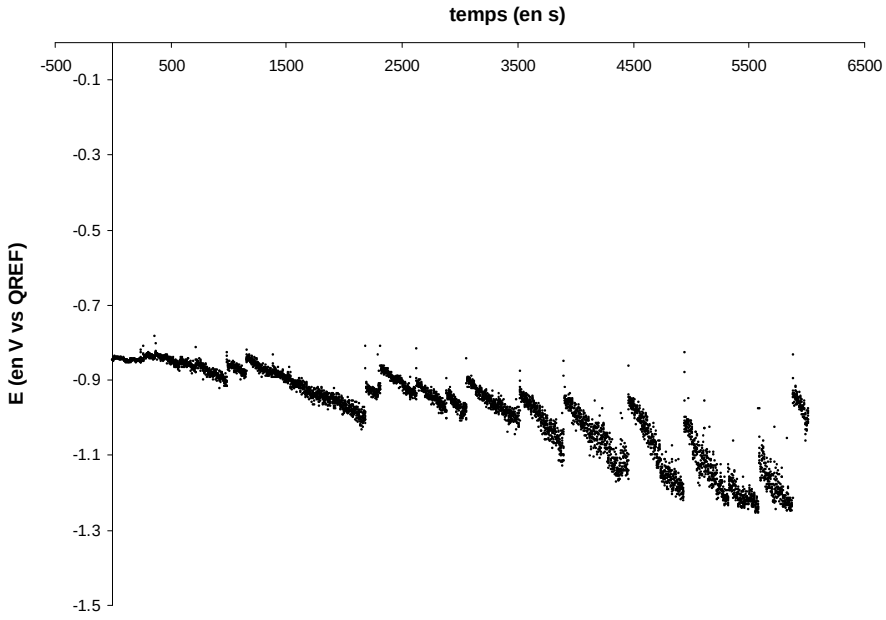


Figure IV-19. Suivi du potentiel cathodique sur un cycle d'électrolyse galvanostatique (i=75 mA)

Le potentiel d'équilibre en fin d'électrolyse varie entre -1,25 et -0,83 V, autour d'une valeur moyenne de -1,13 V (*vs* Qref en Pt), cohérente avec le potentiel de réduction du Nd^{III} sur électrode de Bi déterminé précédemment.

[p] *Versus* une anode en graphite

ii. Caractérisations

Des prises d'échantillons (PE) de la phase saline ont été effectuées à chaud entre les cycles d'électrolyse. Les analyses élémentaires par ICP-AES permettent ainsi de suivre la concentration de Nd en solution (*cf.* Figure V-20).

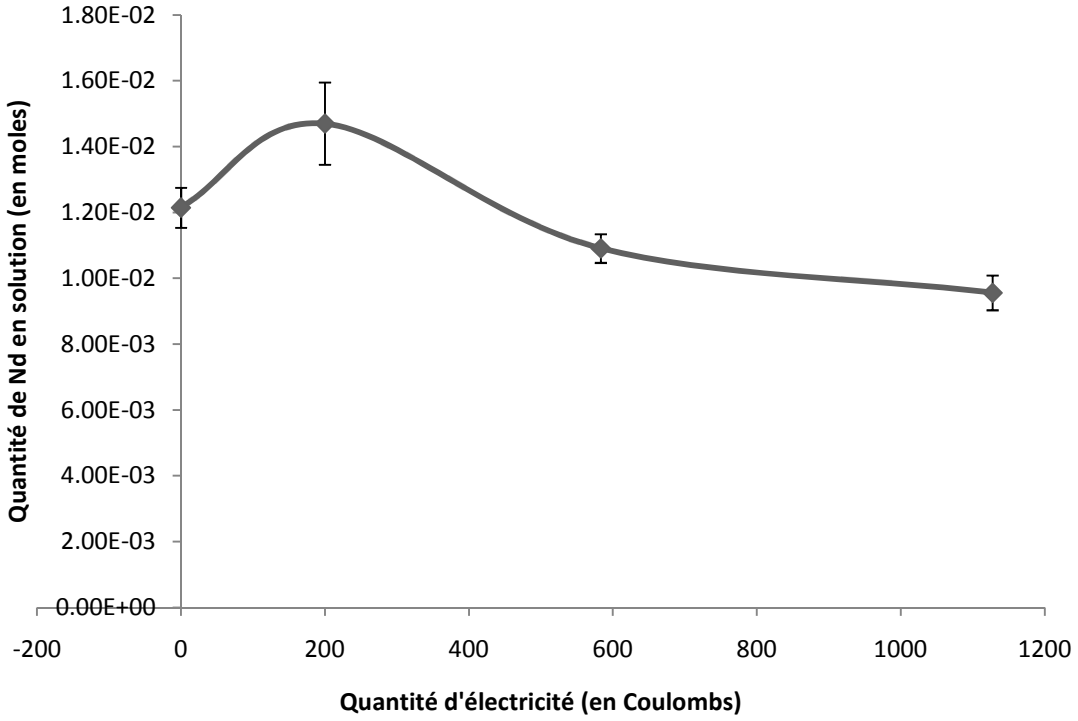


Figure IV-20. Variation de la quantité de Nd^{III} analysée en solution saline au cours d'une électrolyse

La première remarque concerne le fait que, globalement, le sel s'appauvrit en Nd. La seconde remarque concerne la singularité du second point (à 200 C). Il faut comprendre que les PE se font à l'aveugle et, malgré tous les efforts faits pour assurer une homogénéisation des solutions et une reproductibilité des PE, il est probable qu'un gradient de concentration s'installe.

Des analyses MEB-EDS (*cf.* paragraphe 2.2.2. de l'Annexe) ont été effectuées sur le système refroidi.

Les analyses de la phase saline volumique révèlent qu'il s'agit bien d'une phase eutectique exempte d'oxygène. Les phases claires de la Figure IV-21 correspondent à des cristaux de CaF_2 tandis que les phases sombres correspondent à LiF[q].

[q] Le lithium n'étant pas détecté en EDS, seul le signal relatif au fluor apparaît.

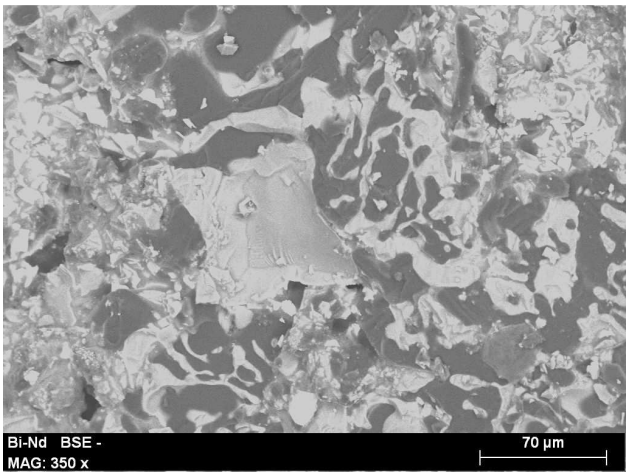


Figure IV-21. Cliché MEB de la phase saline solidifiée

La surface cathodique, après décollement du bloc de sel, n'est pas homogène. Les analyses élémentaires indiquent que :

- la zone 1 de la Figure IV-22 correspond à du Bi pur,
- la zone 2 correspond au sel,
- le Nd se concentre dans les zones 3 et 4 (*cf.* Figure IV-23).

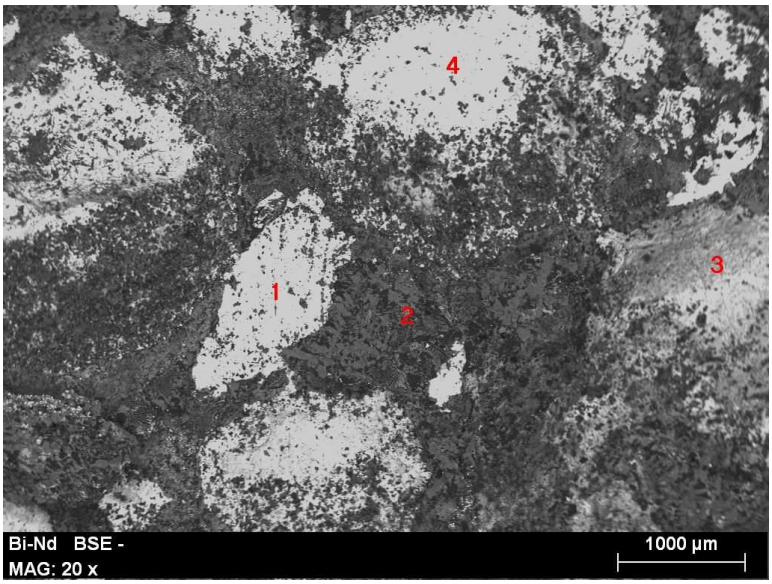


Figure IV-22. Cliché MEB de la surface cathodique de bismuth solidifiée

Le néodyme semble se répartir uniformément à la surface de bulles coincées à l'interface. Les analyses indiquent une forte concentration en oxygène au niveau de cette interface. Il s'agit vraisemblablement d'une couche mince (de 0,2 à 0,5 µm) de Nd_2O_3. Le Nd° s'est probablement ré-oxydé au contact de l'air après l'ouverture de la cellule inertée. Il se peut également qu'il se soit directement déposé sous la forme de Nd_2O_3 au cours de l'électrolyse. Dans ce cas, en tant que mauvais conducteur, il viendrait dégrader les performances de l'électrolyse. Les analyses révèlent également la présence d'une phase en aiguille (*cf.* Figure IV-23) qui concentre du Nd. Ce type de phase est généralement caractéristique d'un composé défini, que l'on attribuera à $NdBi_2$ après examen du diagramme de phase (*cf.* Figure IV-3). Compte tenu de la faible teneur en Nd° déposée dans le Bi liquide, cette phase apparait vraisemblablement par cristallisation au refroidissement. Les analyses révèlent également la présence de Pt qui se serait solubilisé

dans le Bi liquide, ce qui peut expliquer les fluctuations de potentiels observés sur la Figure IV-19.

Quoi qu'il en soit, il n'a pas été possible d'évaluer la quantité de Nd déposée. D'autre part, une analyse microscopique en coupe de la cathode aurait été utile pour une analyse détaillée de sa composition.

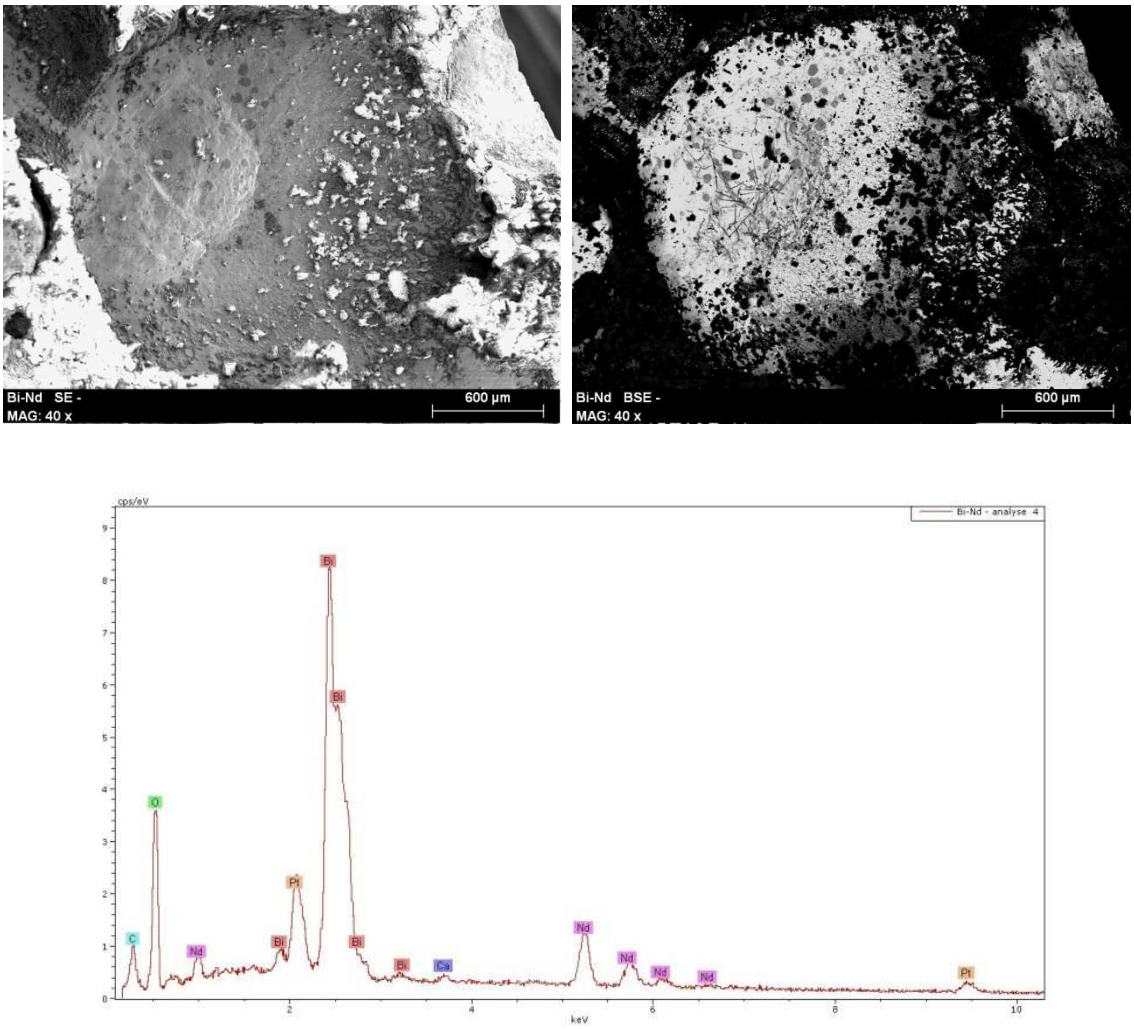


Figure IV-23. Clichés MEB (à gauche électrons secondaires, à droite électrons rétrodiffusés) et analyse EDS de la zone 4 de la Figure IV-22

L'anode en graphite a également été caractérisée. En effet, pendant l'électrolyse il a été « observé » un phénomène parasite, à savoir la formation d'un bloc de sel solide autour de l'anode. L'examen visuel de l'anode refroidie indique que la solidification s'est déroulée au cours de l'électrolyse et non au refroidissement, aucun ménisque n'étant observé. Les analyses MEB (*cf*. Figure IV-24) confirment qu'il s'agit d'un bloc compact contenant des cristaux de LiF, CaF_2 et NdF_3, mais également du chlore en grande quantité (dans les phases sombres de la Figure IV-24), provenant vraisemblablement de la purification des sels (*cf.* protocole de purification détaillé dans le paragraphe 1.1.2. de l'Annexe). Cela signifie donc que, au cours du processus d'électrolyse, les ions Cl^- diffusent vers l'anode, modifiant localement la composition du sel pour donner un mélange dont la température de fusion est supérieure à la température de travail ; le sel adjacent à l'électrode se solidifie bloquant ainsi le passage du courant. Soulignons que ce phénomène ne modifie en rien ce qui se passe à la cathode dans la mesure

où le potentiostat accepte l'augmentation de la résistance globale de la cellule électrochimique. En revanche, il peut expliquer la limite anodique observée en voltampérométrie, encore non expliquée, et qui serait imputable à la présence d'une espèce chlorée, oxychlorée voire oxychlorofluorée. Le protocole de purification des sels fluorés est donc à modifier.

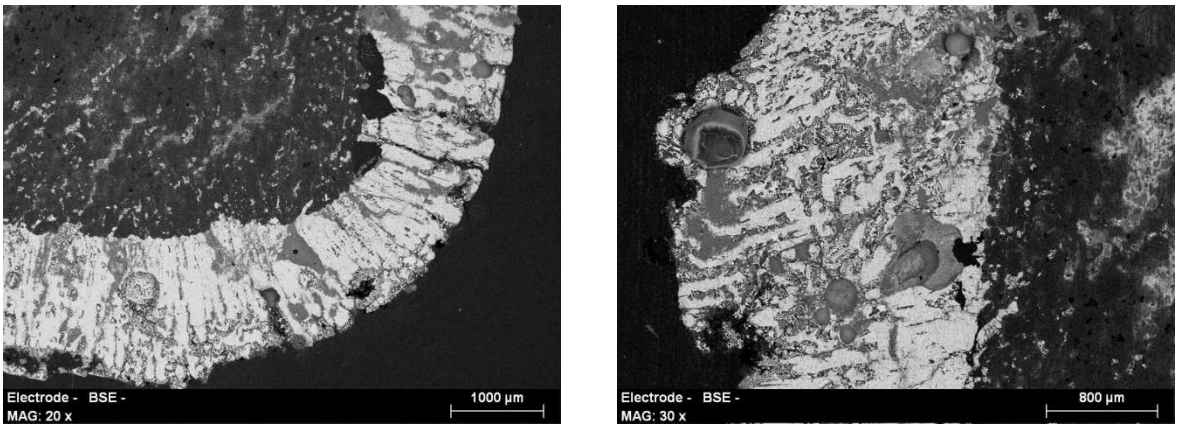


Figure IV-24. Clichés MEB de l'anode graphite avec sa couche de sel solidifiée en coupe

iii. Discussion

Cette expérience d'électro-extraction confirme qu'une partie du Nd a été réduite. Toutefois, les courants d'électrolyse enregistrés sont faibles et le rendement semble limité. Les études pour comprendre les phénomènes physiques et/ou chimiques empêchant la récupération quantitative mériteraient d'être approfondies, d'autant que l'étape d'électrolyse exhaustive constitue un enjeu pour le retraitement du combustible d'un réacteur à sels fondus. Elles ne seront pas poursuivies dans le cadre de cette étude.

IV. D. Conclusion

Les techniques électrochimiques classiques ont été éprouvées *via* l'étude du comportement électrochimique du Nd sur cathode de Bi liquide en milieux salins. Les expérimentations et leurs interprétations sont désormais maîtrisées en milieu chlorure fondu. Ce n'est pas le cas en milieu fluorure fondu où les difficultés expérimentales ne permettent pas une élucidation aussi aisée. Néanmoins, cette étude a permis :

- de préciser le comportement redox du Nd dans les conditions définies précédemment ; les résultats, utiles à l'argumentaire, obtenus ailleurs et dans le cadre de ces travaux sont résumés dans le tableau suivant :

Ecart entre les potentiels de début de vague de réduction de Nd^{III} et de Li^{I} (en mV)	En milieu LiCl-KCl à 450 °C	En milieu LiF-CaF_2 à 810 °C
Sur cathode inerte	~ 600 (valeur moyenne)	~ 160 [14]
Sur cathode liquide de Bi	dans le mur cathodique	~ 200

- d'éprouver la faisabilité de mise en œuvre d'une cathode liquide de bismuth en milieu fluorure fondu porté à haute température ; l'essai d'électrorécupération montre l'inefficacité d'un tel procédé en l'état actuel. Il est notamment nécessaire de travailler sur le développement d'une technologie alternative s'agissant du dispositif cathodique.

Il conviendrait désormais d'appliquer la même méthodologie à l'étude du comportement redox du plutonium sur cathode liquide de Bi en milieu LiF-CaF_2 pour estimer la sélectivité de la séparation Nd-Pu. *A priori,* le Pu adopte un comportement en réduction similaire à celui du Nd, si ce n'est que le potentiel de réduction se voit décalé vers des valeurs de potentiel plus anodiques. Par ailleurs, étant donné la bonne concordance observée dans l'écart des potentiels de réduction Nd-solvant, on peut imaginer que l'écart Pu-Nd déterminé au chapitre précédent (*cf.* 280 mV) ne devrait pas être loin de la réalité.

D'autre part, l'élévation de température en passant des chlorures aux fluorures devrait modifier les constantes, en accélérant les équilibres, et augmenter la solubilité des actinides dans le Bi, donc le taux de récupération.

Références bibliographiques du Chapitre IV

[1] Y. Mottot, Propriétés chimiques et électrochimiques des chlorures de lanthanides cériques en milieux chlorures fondus : Stabilité thermodynamique des alliages La-Ni et Nd-Fe à haute température, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1986

[2] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A. M. Martinez, & P. Diaz Arocas, Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar $CaCl_2$-NaCl melt at 550 °C, Journal of Electroanalytical Chemistry, 545 (2003) pp 141-157

[3] Separation by Electrolysis in Chloride Media, Deliverable n°3, PYROREP, project n° FIS5-1999-00199, 2003

[4] V.A. Lebedev, Sélection d'électrodes à métal liquide dans les halogénures fondus, Chelyabinsk, Metallurgiya, ISBN 5-229-00962-4 (en russe), 1993

[5] M.A. Lewis & T.R. Johnson, Journal of Electrochemical Society, 137 (1990) p. 1414

[6] Binary Alloy Phase Diagrams, S. E., ASM International, 1996

[7] Electrochimie: Principes, méthodes et applications, A.J. Bard & L.R. Faulkner, Masson, 1983

[8] Chimie Physique, P. W. Atkins, De Boek Université, 2000

[9] M. Kurata, Y. Sakamura & T. Matsui, Thermodynamic quantities of actinides and rare earth elements in liquid bismuth and cadmium, Journal of Alloys and Compounds, 234 (1996) pp. 83-92

[10] Smithells Metals Reference book, Seventh Edition, Edited by E.A. Brandes & G.B. Brook, 1992

[11] P. Chamelot, B. Lafage & P. Taxil, Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition on niobium, Electrochimica Acta, 43 (1997) p. 607

[12] C. Pernel, Comportement électrochimique de l'américium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu en vue de sa séparation des lanthanides par électrodéposition, Thèse de Doctorat, INPG, Grenoble, 2002

[13] M.M. El Belamachi, Voltammétries à échelon de potentiel sur électrode non- renouvelable, solide plane ou à gouttes de mercure, dans le cas de réactions réversibles simples avec ou sans formation d'amalgame, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1996

[14] C. Hamel, P. Chamelot & P. Taxil, Neodymium (III) cathodic processes in molten fluorides, Electrochimica Acta, 49 (2004) pp. 4467-4476

[15] M. Kamionka, Etude électrochimique du néodyme en milieu sels fondus, Rapport de stage, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001

[16] C. Nourry, Extraction Electrochimique des Lanthanides des milieux de Fluorures Fondus par Formation d'Alliages, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2008

[17] N. Schnuriger, Solvatation et acido-basicité dans LiF pur et le mélange $4LiF+CaF_2$: cas particulier du fluorure de néodyme, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1993

[18] C. Shiguan, Y. Xiaoyong, Y. Zhongxing & L. Qingtao, Cathodic process of Nd and its dissolution behavior in molten fluoride, Rare Metals, 13, 1 (1994) p. 46

[19] L. Xing-fang, M. Hong-Jun, D. Shu-zhen, S. Qing-Rong & W. Xin-Dong, Study on the cathode process of neodymium ions in fluoride molten salt, Chinese Rare Earths, 20, 4 (1999) p. 21

[20] E. Stenfanidaki, C. Hasiotis & C. Kontoyannis, Electrodeposition of neodymium from LiF-NdF_3-Nd_2O_3 melts, Electrochemica Acta, 46, 17 (2001) p. 2665

[21] Electroseparation studies of uranium and selected lanthanides in molten LiF-NaF- KF, P. Soucek, F. Lisy & R. Zvejskova, Proceedings Global 2003, Nouvelle Orléans, USA, p. 1582

[22] Actinides/Lanthanides Separation for the Thorium Molten Salt Reactor Fuel Treatment, S. Delpech, Proceedings Atalante 2008, Montpellier, France, 2008

[23] HSC Chemistry 5.11, Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database, Outokompu Research Oy, Pori, Finland, 2002

[24] G. Picard, Y. Bertaud, E. Prat, & M. Leroy, Evidencing the electrochemical mechanism at carbon/bath interface by means of impedance measurement : an improved approach to the aluminium reduction process, Light metals (1987) pp. 507-517

[25] A. S. Tenorio, M. C. Carboni & D. C. R. Espinosa, Recycling of aluminium – effect of fluoride additions on the salt viscosity and on the alumina dissolution, Journal of Light Metals, 1 (2001) pp. 195-198

Chapitre V Développement d’un dispositif cathodique à gouttes de métal liquide

Sommaire du Chapitre V

V. A. Introduction----------105

V. B. Conception ----------106

V. B. 1. La polarographie ----------106
V. B. 1. 1. Définition et Principe----------106
V. B. 1. 2. Techniques----------106
V. B. 1. 3. Historique ----------107
V. B. 1. 4. Conclusions bibliographiques----------109

V. B. 2. Méthodologie ----------110

V. B. 3. Design et Réalisation----------110
V. B. 3. 1. Choix d'une technique----------110
V. B. 3. 2. Architecture ----------111
V. B. 3. 3. Contrôle de la coulée de métal liquide----------112
V. B. 3. 4. Matériaux de structure----------113
i. Seringue----------113
ii. Piston ----------113
V. B. 3. 5. Concept ----------113
V. B. 3. 6. Pré-dimensionnement----------115

V. C. Essais ----------119

V. C.1. A froid ----------119
V. C. 1. 1. Agencement du matériel----------119
V. C. 1. 2. Etanchéité----------119

V. C. 2. A chaud ----------120
V. C. 2. 1. Préambule----------120
V. C. 2. 2. En absence de polarisation ----------120
i. Etablissement du protocole opératoire ----------121
ii. Choix du diamètre d'injection----------122
iii. Maîtrise du débit ----------124
V. C. 2. 3. Sous polarisation ----------125
i. Procédure expérimentale ----------125
ii. Suivi analytique ----------126
iii. Caractérisations----------127
iv. Discussion ----------129

V. D. Réflexions et Perspectives----------131

V. E. Conclusion ----------133

Références bibliographiques du Chapitre V----------134

V. A. Introduction

Les essais d'électro-extraction du chapitre précédent ont confirmé le fait qu'il était nécessaire de repenser la technique électrolytique, afin d'assurer une reproductibilité des processus électrochimiques. Cette partie du travail de thèse est dédiée au développement d'un dispositif cathodique spécifique, qui contribuerait à améliorer les performances d'extraction des actinides dissous en milieu fluorure fondu. Le concept retenu a été présenté au Chapitre II : il s'agit de fractionner la phase cathodique de métal liquide sous forme de gouttes.

L'objectif *in fine* est de disposer d'un prototype de cellule d'électrolyse de petite taille, adaptée aux milieux sélectionnés dans le Chapitre III (Bi liquide et mélange eutectique de LiF-CaF_2) et dimensionnée correctement. Les efforts se sont concentrés sur la mise au point d'un dispositif d'étude « mono-goutte », dont le principe repose sur une technologie jusqu'alors jamais envisagée dans les milieux fluorures fondus, et dont il est difficile de juger, en amont, la faisabilité. L'objectif a évolué au fur et à mesure de l'avancement des travaux et de la détection des verrous technologiques. Il s'agissait d'aller le plus loin possible dans la réalisation d'un tel dispositif.

Ce chapitre explique la démarche conceptuelle et expérimentale de développement adoptée, discute en détail des résultats obtenus et ouvre des voies de réflexion.

V. B. Conception

Les technologies basées sur un transfert de matière entre phases dispersées ont été étudiées dans le cadre du retraitement du sel des RSF. Citons à titre d'exemple le bullage d'He en phase saline pour l'extraction de certains PFs, ou la fluoration de gouttes de sels au sein d'une vapeur de F_2 [1]. Dans tous les cas, les systèmes envisagés concernent une phase vapeur dispersée dans une phase saline ou inversement. En revanche, lorsqu'il s'agit d'étudier les phénomènes liés à la dispersion d'une phase métallique au sein d'une phase saline (formation de gouttes, trajectoires et coalescence), la plupart des études raisonnent par analogie avec les systèmes eau/mercure (*e.g.* [2]). La description des techniques expérimentales de formation de gouttes de métal liquide polarisables en milieu sel fondu est à chercher dans la bibliographie relative à la polarographie haute température.

V. B. 1. La polarographie

V. B. 1. 1. Définition et Principe

La polarographie n'est qu'un cas particulier de voltampérométrie où les courants sont mesurés par rapport à une électrode indicatrice liquide, faite de gouttes de mercure s'écoulant à l'extrémité d'un canal capillaire de faible diamètre.

La polarographie a été mise en œuvre pour la première fois par Heyrovsky en 1922 ; cette découverte lui vaudra de recevoir le Prix Nobel de chimie en 1959. Du fait de la forte surtension de l'hydrogène sur le mercure, la polarographie était initialement dédiée à l'étude des phénomènes de réduction difficiles à mettre en évidence sur des électrodes classiques. L'intérêt de la polarographie analytique réside dans la bonne reproductibilité du régime de diffusion pseudo-stationnaire. En effet, chaque goutte correspond à une nouvelle électrode, identique à la précédente du point de vue géométrique mais ne gardant pas mémoire du phénomène électrochimique ayant affecté les gouttes antérieures. Cela autorise l'application rigoureuse des lois mathématiques régissant les phénomènes. L'exploitation des polarogrammes donne accès aux principaux paramètres thermodynamiques et cinétiques que sont les coefficients de diffusion, les énergies d'activation relatives aux dits phénomènes de diffusion, ainsi que les valeurs des potentiels d'amalgame.

V. B. 1. 2. Techniques

S'agissant de la technologie, plusieurs variantes ont été développées :

- l'électrode à goutte de mercure tombante (ou DME pour Dropping Mercury Electrode). Il s'agit de l'électrode la plus classique : le mercure s'écoule librement sous forme de gouttelettes à l'extrémité du capillaire. La taille et la durée de vie des gouttes sont fixées par le diamètre du capillaire et la charge du réservoir de mercure qui l'alimente (*cf.* Figure V-1).

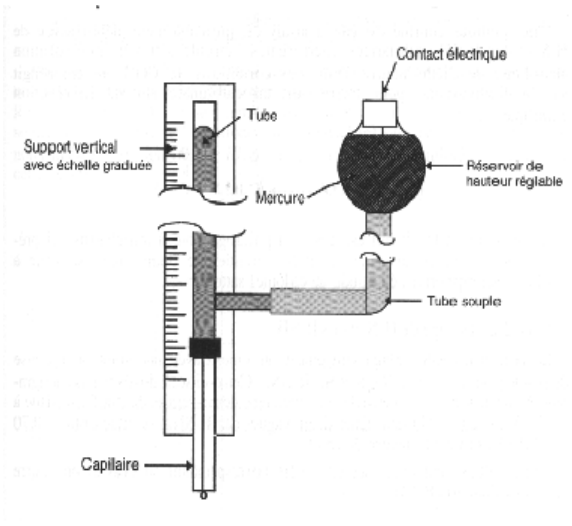


Figure V-1. Représentation schématique de la DME

- l'électrode à goutte de mercure pendante (ou HMDE pour Hanging Mercury Drop Electrode). Dans ce cas, une goutte est formée à l'extrémité du capillaire et reste suspendue pendant toute la durée de l'enregistrement. Cette électrode permet une consommation très modeste de mercure avec, en plus, une bonne stabilité de la ligne de base de par la suppression du courant capacitif.
- l'électrode à goutte de mercure statique (ou SMDE pour Static Mercury Drop Electrode). Cette électrode, la plus récente, combine les propriétés de la DME et de la HMDE. La mesure du courant est réalisée lorsque la surface de la goutte est constante et statique, comme pour la HMDE, mais la goutte est renouvelée à un rythme contrôlé, un marteau venant frapper le capillaire à une fréquence donnée.

Dans les méthodes HMDE et SMDE, la goutte de mercure est nécessairement plus petite que dans la méthode DME car elle ne doit pas tomber sous l'effet de son poids. Une vanne à aiguille commandée par un système électropneumatique obture généralement le capillaire dès que la goutte a atteint une taille convenable.

Le diamètre interne des capillaires standards est de l'ordre de 50 µm et les gouttes obtenues ont une surface pouvant varier de 0,2 à 0,6 mm². La durée de vie d'une goutte qui dépend des conditions expérimentales et de la technique de mesure utilisée, varie, quant à elle, entre 0,5 et 8 s.

V. B. 1. 3. Historique

Les possibilités offertes par l'utilisation de ce type d'électrode ont encouragé très tôt les recherches au sujet de son adaptation aux milieux non aqueux. La première publication faisant mention de son utilisation en milieu organique date de 1924 [3].

Les premiers à se lancer dans l'étude de la faisabilité d'une transposition des techniques polarographiques aux milieux fondus sont Steinberg et Nachtrieb [4]. Ils étudient le comportement électrochimique du Ni^{II}, du Cu^{II} et du Bi^{III} sur DME dans l'eutectique NH_4NO_3-$LiNO_3$-NH_4Cl porté à 125 °C, un solvant qui s'avère malheureusement instable à la température choisie. Ils publient deux ans plus tard un article décrivant le comportement de divers cations

métalliques (Pb^{II}, Ni^{II}, Cd^{II} et Zn^{II}) en milieu nitrate KNO_3-$NaNO_3$-$LiNO_3$ à 160 °C, toujours sur goutte de mercure [5]. Ils obtiennent des vagues polarographiques reproductibles qui vérifient la relation d'Ilkovic[a].

Ils cherchent ensuite à transposer la technique aux milieux chlorures, ce qui les oblige à opérer sur d'autres métaux que le mercure. En effet, l'emploi de la DME dans les sels fondus est limité par la pression de vapeur du mercure qui devient trop élevée dès que l'on dépasse une température de 220 °C[b] [6]. Leurs tentatives d'obtention d'électrodes de bismuth ou de plomb adaptées au milieu LiCl-KCl porté à 450-500 °C se soldent par un échec, les capillaires en pyrex ne résistant pas. Ils mettent alors au point une électrode d'argent dotée d'un capillaire en quartz, qu'ils testent à 1 000 °C d'abord en milieu NaCl puis en milieu borax[c].

Parallèlement, Giguère et Lamontagne sont les premiers à opérer sur une DGE (Dropping Gallium Electrode) en milieu aqueux à 30°C [7]. Ils démontrent que le choix du gallium n'est pas des plus appropriés. En effet, le gallium présente une forte tendance à l'oxydation ce qui rend sa mise en œuvre délicate et les prédictions théoriques faussées. La DGE semble adopter un comportement irrégulier en termes de reproductibilité des mesures, le courant résiduel est 300 fois plus important sur le gallium que sur le mercure, et le phénomène d'électrocapillarité[d] semble plus marqué que dans le cas de la DME [8]. Ces observations confortent le choix fait d'écarter le Ga pour les études (*cf.* Chapitre III).

En 1960, Heus et Egan proposent de travailler en milieu chlorure LiCl-KCl à 450 °C sur DBE (Dropping Bismuth Electrode) [9]. Ils suggèrent les améliorations technologiques suivantes :

- la formation des gouttes sera assurée par une surpression d'hélium au-dessus du réservoir de bismuth ;
- le capillaire en pyrex est équipé d'un fritté intégré destiné à filtrer les impuretés solides du bismuth.

Ils étudient alors le comportement polarographique de quelques ions métalliques (Pb^{II}, Zn^{II}, et Cd^{II}), calculent les coefficients de diffusion associés, et démontrent leur adéquation avec les valeurs obtenues par chronopotentiométrie.

Encouragée par ces résultats prometteurs, une équipe russe s'essaie à la construction d'une électrode à goutte de plomb liquide, avec pour objectif d'assurer un débit de goutte à une fréquence optimale [10]. En utilisant des pressions d'azote de 150 à 300 mm d'Hg, ils obtiennent des gouttes d'une durée de vie de l'ordre de 2 à 5 s. Ils étudient ainsi le comportement de Zn, Cd, Al, Mn et Be en milieu LiCl-KCl à 450° C et acquièrent des polarogrammes d'une excellente reproductibilité.

En 1963, Schwabe et Ross réitèrent l'expérience de la goutte de bismuth liquide en milieu LiCl-KCl à 450 °C [11]. Ils s'inspirent de la conception proposée par Heus et Egan et l'améliorent en

[a] Relation de proportionnalité entre le courant limite de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive

[b] $P_{sat}(Hg)$ = 3,87 kPa à 220 °C

[c] Formule brute $Na_2B_4O_7$

[d] Variation de la fréquence de chute en fonction du potentiel appliqué (phénomène détaillé dans le Chapitre VI)

ayant recours à un capillaire en quartz. Ils étudient le comportement d'un nombre très important de cations ($U^{IV/III}$, Pb^{II}, T^{II}, Co^{II}, Cd^{II}, Zn^{II}, Cu^{I}, Fe^{II}, et Ni^{III}) avec succès.

L'année suivante, une équipe russe met au point une électrode à gouttes de Bi utilisée entre 700 et 740 °C en milieu NaCl-KCl [12]. Pour optimiser le dispositif, ils effectuent une étude systématique de l'influence du capillaire en quartz sur l'écoulement, en faisant varier ses dimensions (longueur et diamètre) mais également la forme de son extrémité (droite, conique concave, conique convexe). Ils améliorent leur technique en utilisant un fil de platine qui assure la polarisation du métal et vient s'insérer à l'extrémité supérieure du capillaire, permettant ainsi de contrôler manuellement le débit. La poussée est assurée par une surpression d'air. Leur plan d'expériences se heurte cependant à d'importantes difficultés que sont : d'une part, l'oxydation rapide du Bi et, d'autre part, la résistance qu'oppose le métal à passer au travers du capillaire. Pour pallier à ce second inconvénient, ils adaptent la profondeur d'immersion du capillaire au sein du sel, ainsi que la hauteur du fil de Pt et parviennent à contrôler minutieusement le débit de métal. Ils obtiennent alors des gouttes dont la masse varie de quelques mg à une centaine de mg sur des durées allant de 1 à 15 s.

En 1971, Hoff repense la fabrication d'une électrode à goutte utilisable jusqu'à 850 °C en milieu NaCl-KCl [13]. Il propose de travailler sur un alliage argent-cuivre à bas point de fusion. L'injection de l'alliage métallique est assurée par un piston graphite motorisé qui garantit la maîtrise du débit. Les études sont menées sous atmosphère réductrice contrôlée. À partir de la mesure du poids des gouttes formées, Hoff vérifie la validité de l'équation de Hagen-Poiseuille[e] en utilisant des capillaires de dimensions variables. Il en déduit ainsi le facteur correcteur dû au régime de diffusion sphérique *via* l'étude de la réduction de Cu^{I}. Son dispositif est considéré comme un « miracle de technologie ». Malheureusement, la durée de vie des capillaires en silice est limitée par la diffusion de l'argent au sein du verre.

Enfin, en 1981, l'Institut Fédéral de Technologie met au point une électrode à goutte utilisable à 1 000 °C en milieu KCl [14]. Les électrodes proposées sont de deux natures : en argent pur ou à base d'un alliage or-bismuth. L'électrode est constituée d'un tube de quartz muni d'un réservoir sphérique de métal, l'extrémité se terminant en capillaire. Malheureusement le quartz se dégrade rapidement à haute température, provoquant l'obstruction des capillaires. Stehle essayera de transposer la technique au milieu cryolitique en passant à des matériaux en nitrure de bore : les nombreuses difficultés rencontrées ne justifient pas, selon lui, l'effort expérimental à fournir. Il préfère abandonner le développement des électrodes à gouttes liquides au profit des solides [15]. A notre connaissance, cette étude constitue la dernière tentative d'adaptation des techniques polarographiques aux milieux fondus à haute température.

V. B. 1. 4. Conclusions bibliographiques

La revue bibliographique précédente met en évidence la faisabilité d'une transposition des techniques de polarographie classique aux milieux fondus, tant du point de vue de la technologie que de celui de la validité mathématique des lois. Néanmoins, ces études se restreignent aux sels chlorés et n'engagent pas de rupture technologique évidente. La transposition aux milieux fluorures s'avérant laborieuse, les auteurs ont préféré se tourner vers la conception de microélectrodes à disque tournant (*e.g.* [16]). D'autre part, les

[e] Loi qui relie le débit volumique aux dimensions du capillaire (plus exactement au rapport r^4/L)

technologies proposées sont uniquement des dispositifs destinés à la polarographie analytique, c'est-à-dire qu'ils engagent des paramètres adaptés au régime de diffusion : dimensions des capillaires, fréquence de chute et petits volumes de métal liquide.

V. B. 2. Méthodologie

La conception d'un dispositif cathodique à gouttes constitue une étape critique du travail de thèse, puisque c'est là que réside la prise de risque majeure. En cas d'échec, la faisabilité entière du projet se voit remise en cause. La phase de conception doit donc s'inscrire dans une démarche patiente d'investigation. Elle passe par la définition précise des contraintes et la hiérarchisation des objectifs. Il s'agit de proposer le système le plus simple possible et susceptible d'évoluer au fur et à mesure des retours d'expériences. L'objectif est de développer, réaliser et optimiser un dispositif capable de générer des gouttes de bismuth liquide:

- à très hautes températures,
- en milieu fluorure fondu,
- polarisables,
- de façon reproductible.

La démarche adoptée a été la suivante : il a fallu s'inspirer des techniques de polarographie haute température (décrites dans le paragraphe précédent) pour penser le montage, puis l'adapter à la problématique du sujet, c'est-à-dire :

- au milieu fluorure (vis-à-vis de la compatibilité des matériaux),
- au quantitatif (vis-à-vis du dimensionnement),
- et *in fine* à la nucléarisation (vis-à-vis de l'agencement et de la facilité de manipulation).

V. B. 3. Design et Réalisation

V. B. 3. 1. Choix d'une technique

Au commencement du projet, la possibilité d'inverser les phases fixe et mobile a été envisagée: au lieu de procéder à une électrolyse sur gouttes tombantes de métal, les gouttes de sel pourraient monter au sein d'une phase métallique statique[f] (*cf*. Figure V-2). Le principe d'électrolyse est *a priori* identique, mais la technologie associée diffère quelque peu. Les avantages et inconvénients des deux techniques ont été discutés, chacune d'elle présentant des intérêts et des difficultés selon que le point de vue soit celui du laboratoire ou de l'industriel (*cf.* Tableau V-1).

[f] Principe de l'*upward hanging drop*

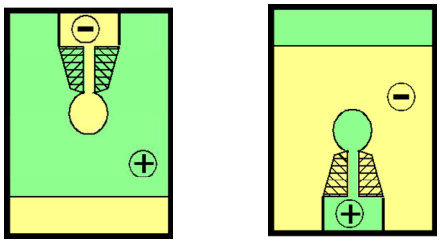


Figure V-2. Goutte tombante de métal (en jaune) *versus* goutte montante de sel (en vert)

	Gouttes tombantes de métal	Gouttes montantes de sel
Avantages	Possibilité de faire circuler autant de métal que nécessaire jusqu'à l'obtention d'une valeur voulue de concentration dans le sel Possibilité d'une mesure *in-situ* du coefficient d'activité γ_M dans le métal *via* une électrode supplémentaire de métal pur pour un suivi de l'extraction	Possibilité de procéder en fonctionnement continu avec réinjection du sel, soit une quantité moindre de métal à traiter en sortie
Inconvénients	Contrôle de la tenue et de la tombée d'un élément dense Recirculation du métal non adaptée	Difficulté de maintenir le contact électrique avec la convection thermique Risque d'obturation de l'orifice d'arrivée Risque de retour de métal chargé dans la buse d'injection

Tableau V-1. Avantages et inconvénients des deux techniques envisagées : gouttes tombantes de métal *versus* gouttes montantes de sel

Le choix d'une technique gouttes tombantes a été conditionné, d'une part, par les dimensions imposées au laboratoire, et d'autre part, par la bibliographie existante.

V. B. 3. 2. Architecture

Les réflexions menées autour du design se sont toutes trouvées confrontées à la même contrainte qui est celle imposée par les dimensions des fours[g] insérables en boîte-à-gants.

Un premier concept de cellule dans lequel le réservoir de métal liquide se situerait au-dessus du sel a été imaginé. Le creuset contenant le sel pourrait être divisé en plusieurs sections et monté sur un barillet, permettant plusieurs manipulations pendant une seule chauffe.

Un autre concept dans lequel le réservoir de Bi serait situé sous le creuset de sel a alors été envisagé, le bismuth remontant *via* une canalisation (*cf.* Figure V-3). Surpression et gravité allant en sens contraire, la conduite du système en serait ainsi mieux maîtrisée. Toutefois, le design de cette solution paraît compliqué à réaliser dans l'espace imparti.

[g] À savoir, un diamètre maximum pour l'ensemble de la cellule de 65 mm sur une longueur maximale de 150 mm

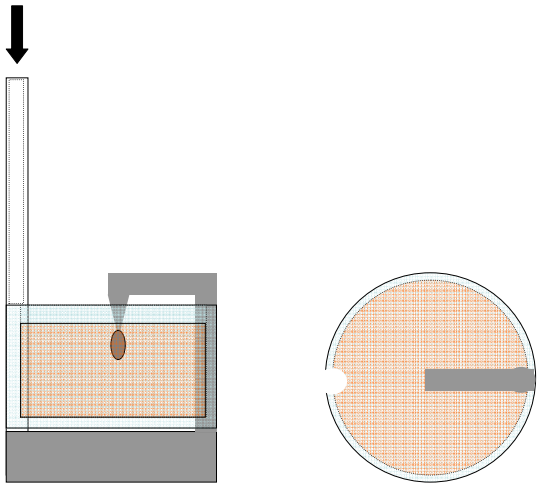


Figure V-3. Deuxième concept de dispositif à gouttes (coupe latérale et transversale)

Autrement, le bismuth pourrait être contenu dans un creuset adjacent au creuset de sel, le débit d'injection étant contrôlé par la pression hydrostatique du Bi (*cf.* Figure V-4). Cette option a été écartée pour des raisons d'encombrement et d'incertitude de pilotage des essais (constance du niveau de bismuth, introduction d'un flotteur aux dimensions précises, formation d'un ménisque à la surface libre du Bi, *etc.*).

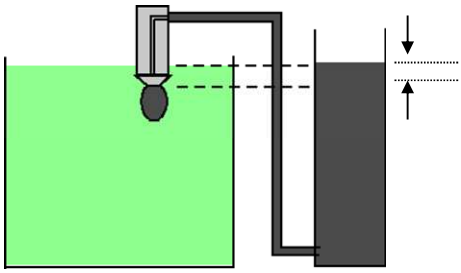


Figure V-4. Troisième concept de dispositif à gouttes

La géométrie retenue est finalement celle d'un réservoir de métal situé au-dessus du creuset de sel, en position centrale. Le réservoir repose sur un couvercle capable de maintenir ce dernier en position, et surtout de supporter son poids total une fois rempli. Le couvercle (qui limite l'évaporation du sel en confinant les éventuelles vapeurs corrosives) est percé d'orifices alignés sur les traversées étanches de la tête de cellule afin d'assurer le positionnement des électrodes. A la base du réservoir, un capillaire dont seule l'extrémité inférieure plonge dans la solution saline, permet l'écoulement du métal liquide.

NB : se reporter à la Figure V-10 pour plus de détails.

V. B. 3. 3. Contrôle de la coulée de métal liquide

L'examen des éléments bibliographiques a conduit à envisager en première approche un système de régulation du débit de Bi par surpression de gaz, ce dernier pouvant être inerte ou réducteur (par exemple Ar+4%H_2) pour limiter l'oxydation du métal. La valeur de la surpression à appliquer afin d'obtenir un volume de goutte donné est de quelques centaines de millibar seulement. Divers moyens de régulation de cette faible pression ont été envisagés (pompe

engrenage, granulateur, débitmètre, *etc.*), mais s'avéraient peu concluants. Le principe paraît d'autant plus difficile à mettre en œuvre que la maîtrise de l'étanchéité du système semble compromise, étant donnée l'erreur introduite par la dilatation des gaz dans cette gamme de températures.

La réflexion au sujet de l'injection contrôlée a été poursuivie et diverses techniques ont été passées en revue : quenouille, pointeau, vanne à aiguille, extrudeuse et piston. Le choix s'est finalement porté sur un système de régulation mécanique type piston glissant, l'étanchéité étant assurée par joint liquide. Il a été convenu que le déplacement du piston serait contrôlé par une vis micrométrique solidaire d'une platine de translation fixée sur la tête du four, et que ce contrôle pourrait être d'abord manuel, avant d'être automatisé.

V. B. 3. 4. Matériaux de structure

i. Seringue

En toute rigueur, seule la partie au contact du sel devrait être faite d'un matériau isolant électrique; néanmoins, pour des questions de compatibilité, l'ensemble du dispositif a été conçu dans le même matériau isolant, annihilant ainsi les risques de courts-circuits. Après avoir envisagé différentes options, c'est le nitrure de bore (BN) qui a été retenu pour son inertie chimique, sa bonne tenue à haute température, son excellente résistance aux chocs thermiques, et sa faible dilatation thermique[h]. Dans le secteur spatial, des chercheurs ont développé une technologie de propulsion basée sur la mise en œuvre d'une cathode de bismuth liquide à flux continu capable de subir de forts taux de décharge, pour laquelle le BN a également été choisi comme matériau du compartiment cathodique [17].

ii. Piston

Le graphite a été retenu comme matériau de structure du piston : son coût est peu élevé, il est facilement usinable[i], et suffisamment mouillé par le bismuth fondu qu'il doit correctement polariser.

V. B. 3. 5. Concept

Etant donné les risques latents d'obturation, voire de casse, le bismuth se dilatant au refroidissement, l'embout d'injection du dispositif cathodique a été défini comme un élément consommable. L'embout capillaire est amovible et la fixation à la base du réservoir est assurée par un système d'écrou, le couvercle devenant alors solidaire de la seringue (*cf.* Figure V-10).

La méconnaissance des phénomènes de mouillabilité du sel et du métal liquide sur les matériaux de structure a conduit à envisager deux types de capillaires :

- tout en BN,

[h] De l'ordre de 1 ppm/°C

[i] Alors que le carbone vitreux doit être moulé pour être mis en forme

- ou en acier inoxydable ; dans ce cas une isolation céramique est nécessaire pour éviter que l'électrodéposition ne se fasse sur cathode solide ; une chemise en INOX vient s'insérer à l'intérieur d'un embout en BN de diamètre adéquat (*cf.* Figure V-5).

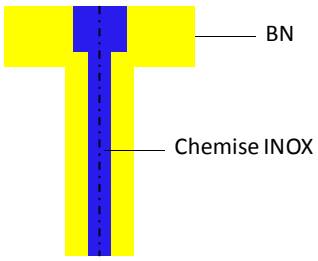


Figure V-5. Représentation schématique de la buse chemisée

Le recours à l'INOX se justifie par ce qu'il permet de :

- tester les différences de mouillabilité : *a priori* la mouillabilité de l'acier par le Bi liquide est supérieure à celle du BN, conduisant à la formation de plus grosses gouttes (*cf.* Figure V-6) ;
- moduler à moindre coût[j] le diamètre du capillaire de sortie.

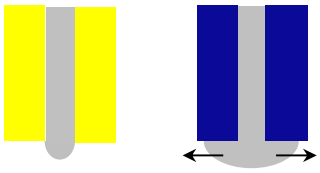


Figure V-6. Différences de mouillabilité supposées BN *versus* INOX

Idéalement, il conviendrait de travailler également la géométrie de l'injecteur *(cf.* Figure V-7) ; cette action n'a pu être envisagée dans le cadre de cette étude.

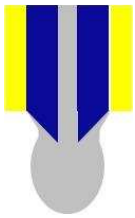


Figure V-7. Exemple de design avancé de buse d'injection

La géométrie du piston a été étudiée de manière à assurer une bonne polarisation du métal liquide et une vidange quasi complète du réservoir en fin de course. Un bouchon (en BN également) percé en son centre permet de maintenir la tige du piston dans l'axe (*cf.* Figure V-8).

[j] En effet, le micro-perçage du BN se fait par laser ; la mise en œuvre de cette technique est facturée 150 € par embout.

V. B. 3. 6. Pré-dimensionnement

Les critères à prendre en considération pour le dimensionnement du dispositif tiennent à la nécessité d'assurer une électrolyse quantitative, c'est-à-dire que :

- le volume total de métal liquide doit être suffisamment conséquent pour traiter un volume donné de solution saline chargée en éléments à extraire ;
- la surface des gouttes formées doit être suffisamment grande pour maximiser l'échange et limiter l'impact d'éventuelles fluctuations locales. On cherchera donc à maximiser la taille des gouttes en augmentant le diamètre capillaire, la difficulté étant de rester tout de même dans un régime d'écoulement goutte-à-goutte.

Ces arguments sont à confronter aux limitations que sont :

- l'espace disponible pour l'ensemble du dispositif,
- les contraintes d'usinage imposées pour le BN, où le rapport longueur/diamètre d'un trou débouchant doit être inférieur à 5. C'est-à-dire qu'il n'est pas possible d'usiner un tube « capillaire » en BN, au sens où on l'entend habituellement ; on parlera plutôt de buse d'injection.

Le système a été conçu de manière à ce que la capacité maximale du réservoir avoisine les 10 ml (équivalent à une centaine de grammes). Un inconvénient lié au choix du BN réside dans le fait que ce dernier peut devenir conducteur par imprégnation de sel. Cette propriété, qui a été mise à profit dans le cas des électrodes de référence, devient gênante pour une électrode à gouttes, le courant de fuite pouvant s'additionner au courant limite. On s'en affranchira en imposant des épaisseurs de paroi très importantes (supérieures à 5 mm). La Figure V-8 représente une coupe légendée du dispositif.

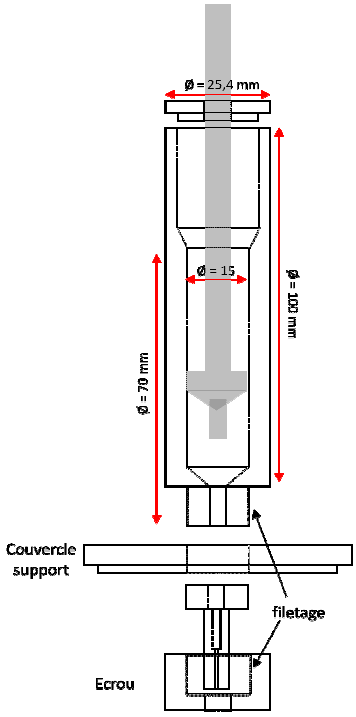


Figure V-8. Design de l'injecteur

Le contrôle des paramètres géométriques des gouttes est un problème délicat. En condition statique, la taille maximale d'une goutte est gouvernée par les dimensions du capillaire, les paramètres physico-chimiques du système étant connus par ailleurs. Soit une goutte de liquide pendante à l'extrémité d'un capillaire (*cf.* Figure V-9) :

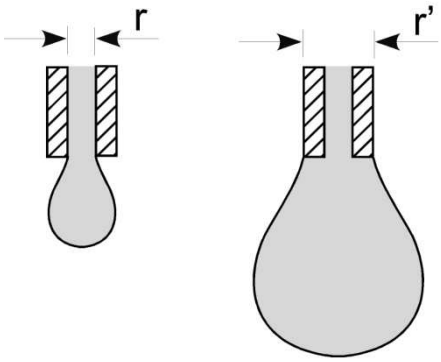


Figure V-9. Représentation schématique d'une goutte pendante à l'extrémité d'un capillaire (fluide non mouillant *versus* fluide mouillant)

Dans le cas où la goutte reste suspendue à la bordure interne du capillaire, les gouttes sont petites. Un certain étalement du fluide sur la base du capillaire peut également se produire ; il dépend de la mouillabilité du matériau du capillaire et de sa rugosité. La configuration réelle peut donc être comprise entre les deux situations limites décrites précédemment.

Le calcul complet donnant le volume de la goutte en fonction des différents paramètres du problème est assez complexe et sera abordé au Chapitre VI. On se contentera ici d'une expression approchée. La loi qui exprime la relation entre le volume d'une goutte et le rayon r (ou r') du capillaire est connue sous le nom de loi de Tate :

$$\boldsymbol{V} = \frac{\pi r \gamma}{\Delta \rho g} \qquad \textbf{(Eq. V-1)}$$

avec γ la tension à l'interface sel fondu / métal liquide (en mN/m), Δρ la différence de masses volumiques des deux milieux (en kg/m^3) et g l'accélération de la pesanteur (9,81 N/kg)

En pratique, il faut appliquer un facteur géométrique de correction. Celui-ci tient compte du fait que la goutte laisse une fraction de liquide sur le tube capillaire en se détachant (fraction pouvant s'élever jusqu'à 40 % du volume total). Ce facteur correctif dépend empiriquement du rapport d'aspect $\frac{a}{V^{1/3}}$.

La tension interfaciale (γ) conditionne fortement les phénomènes de formation de goutte, puisque le volume maximal des gouttes obtenues est directement proportionnel à sa valeur. Or, la tension à d'interface du bismuth liquide au contact du sel choisi (*i.e.* LiF-CaF_2) est une donnée inconnue au commencement de l'étude. C'est pourquoi, il a été proposé de tester différents diamètres « capillaires », sur une gamme allant de 0,1 à 2 mm. En prenant pour γ une valeur réaliste de 415 mN/m[k] [18], on s'attend à des gouttes dont le volume est compris entre 1 et 18 µL[l].

[k] Valeur de la littérature pour le système LIF-KF (% mol 50-50)/Bi à 810 °C

[l] Soit 4 à 80 fois plus que pour une DME classique

Le concept finalisé est représenté sur la Figure V-10 et la Figure V-11 regroupe les photographies des différents éléments[m].

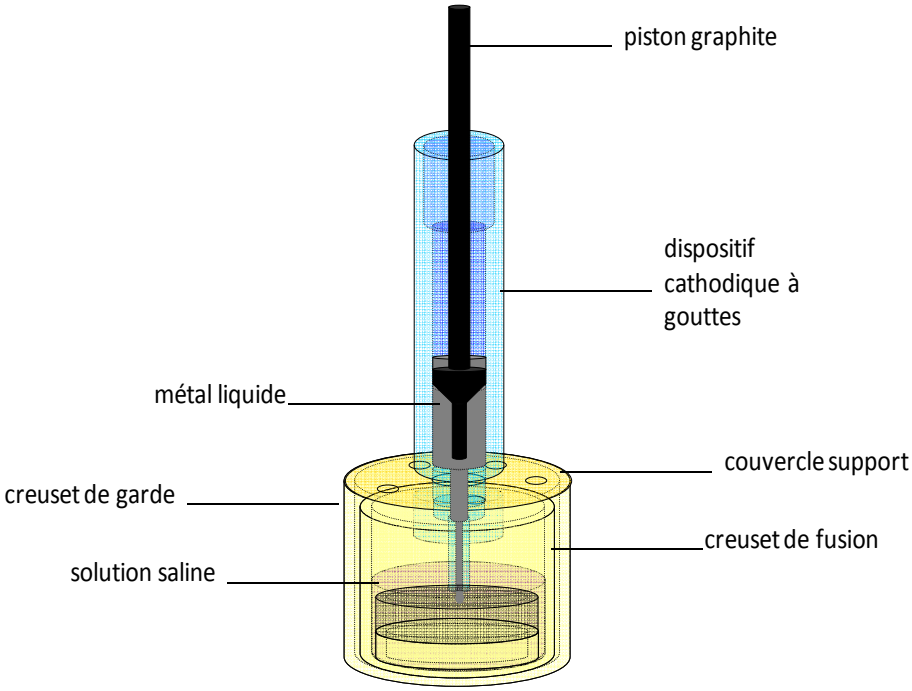
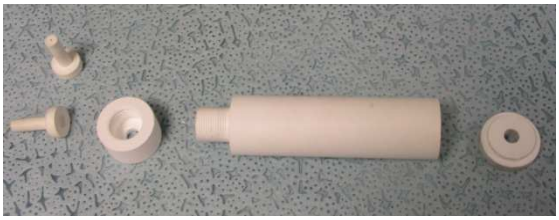


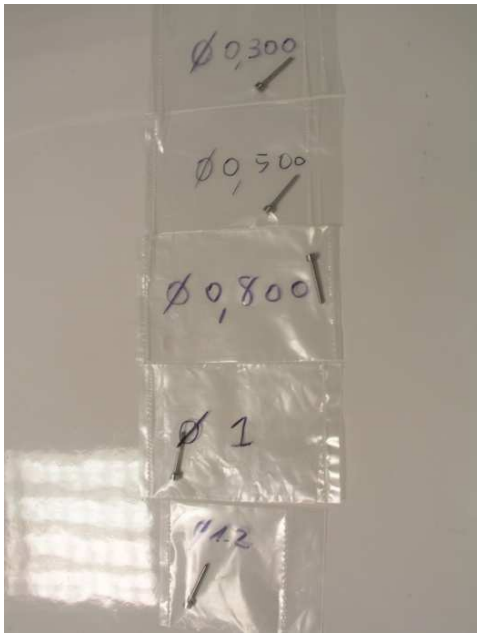
Figure V-10. Design définitif du dispositif cathodique à gouttes de métal liquide

[m] Dont fabrication et l'usinage d'après nos dessins techniques ont été confiés à différents prestataires

(a)



(c)



(b)

(d)

Figure V-11. Clichés (a & b) seringue (embouts, écrou, corps & bouchon), (c) série de chemises INOX de diamètres variables et (d) piston graphite

V. C. Essais

V. C.1. A froid

V. C. 1. 1. Agencement du matériel

A sa réception, le matériel a été validé conforme aux exigences requises. Les pistons graphites ont parfois dû être poncés au papier de verre pour parfaitement coulisser à l'intérieur du réservoir des seringues.

V. C. 1. 2. Etanchéité

L'efficacité du joint liquide a été éprouvée à froid sur un alliage métallique gallium-indium[n] (% massique 75,5-24,5) liquide à température ambiante (T_{fus} = 16 °C).

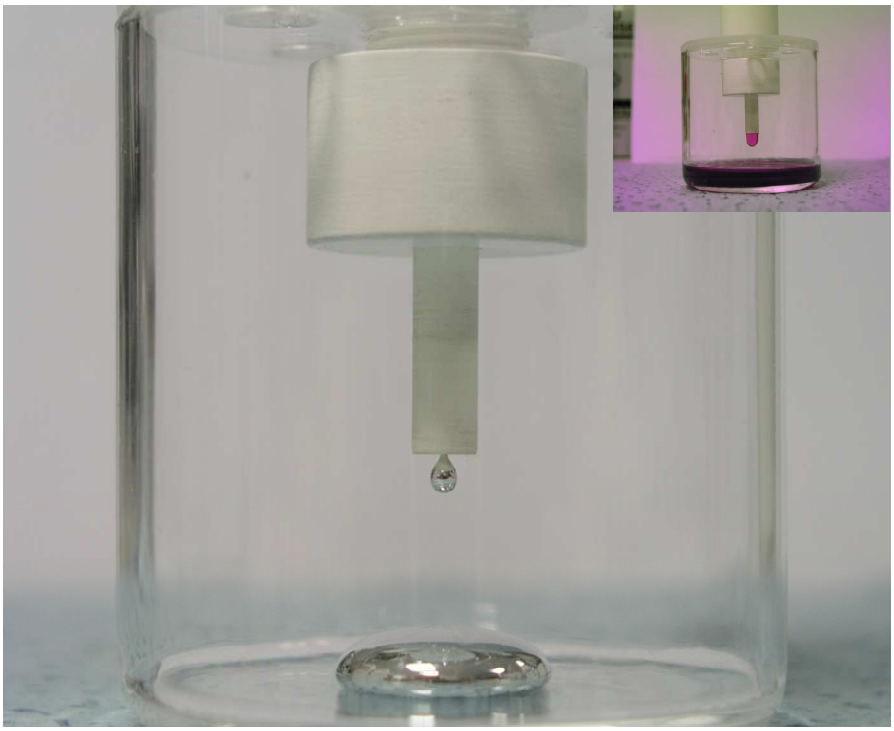


Figure V-12. Cliché d'une goutte de Ga-In dans l'air (*versus* solution aqueuse)

Les différentes buses ont été testées. Quel que soit le diamètre d'injection, il n'a pas été observé visuellement de différence de comportement, selon que la buse était en BN ou en INOX. Le joint liquide permettant l'étanchéité du piston coulissant a démontré son efficacité, y compris dans la gamme de grands diamètres, puisqu'il a été possible de maintenir une goutte pendante de Ga-In plus de 8 minutes (*cf.* Figure V-12).

[n] Choisi en substitut du mercure toxique, désormais interdit sur l'installation

V. C. 2. A chaud

V. C. 2. 1. Préambule

Le pilotage des tests à partir des seuls signaux électrochimiques implique une compréhension fine de la réponse d'un système électrochimique modèle (Nd^{III}/Nd° en l'occurrence) dans le solvant choisi (*i.e.* LiF-CaF_2). Or, cette compréhension n'est pas acquise au commencement de l'étude. Etant donné, d'une part, les difficultés expérimentales rencontrées au Chapitre IV lors des expérimentations à l'aveugle, et, d'autre part, les difficultés de prédiction et de simulation du comportement du métal chaud sous pression, il a été convenu de valider préliminairement *de visu* le dispositif cathodique en milieu chlorure LiCl-KCl. En effet, ce sel (dont les propriétés sont résumées dans le Tableau V-2) présente l'avantage, au vu de sa température de mise en œuvre (450 °C), d'être compatible avec du matériel transparent en quartz.

Composition eutectique LiCl-KCl	pourcentage molaire	59-41
	pourcentage massique	45-55
Masse molaire	55,56 g/mol	
Température de fusion	352 °C	
Masse volumique à 450 °C	1,67 g/cm^3	
Viscosité dynamique à 450 °C	2,79 mPa.s	
Conductivité électrique	1,55 S/cm	

Tableau V-2. Propriétés physico-chimiques de l'eutectique LiCl-KCl [19]

Cette étape intermédiaire risquait de ralentir fortement les études de développement puisqu'elle impliquait de se doter d'un four spécifique. Après avoir imaginé équiper un four à résistance d'une fenêtre optique, c'est l'alternative d'un four entièrement transparent qui a été retenue. La conception et le principe de fonctionnement du four, qui s'inspirent fortement du prototype développé par Lans [20], sont présentés dans le paragraphe 4.1 de l'Annexe. Rappelons que le dispositif cathodique a été conçu spécifiquement pour les milieux fluorés, et que l'étape en milieu chlorure ne sert qu'à mettre au point le protocole opératoire. Nous verrons, dans la suite de ce chapitre, en quoi cette étape était pourtant indispensable à la compréhension des phénomènes en solution.

V. C. 2. 2. En absence de polarisation

La première partie des essais à chaud a consisté à tester et valider le système d'injection du métal liquide, les objectifs étant :

- d'obtenir des gouttes de Bi liquide dans le milieu sel fondu,
- de maintenir une goutte pendante dans son état stationnaire, et ce, pendant un temps voulu,
- de maîtriser précisément le débit de goutte-à-goutte.

Le système a d'abord été testé en l'absence de sel. Seuls les résultats relatifs à l'interface sel/métal sont ici reportés.

i. Etablissement du protocole opératoire

La mise au point du protocole expérimental, ainsi que son optimisation ont constitué une étape importante du travail de développement, au cours duquel il a fallu imaginer diverses solutions pour contourner les difficultés rencontrées.

Etant donné que le sel est introduit sous forme de blocs préfondus dans le creuset de fusion et que le volume global diminue de l'ordre de la moitié lors de la fusion, il paraît essentiel de pouvoir déplacer verticalement le dispositif cathodique. Deux tiges de maintien ont été fabriquées à cet effet (*cf.* Figure V-13). Elles s'insèrent dans les trous du couvercle et permettent de déplacer manuellement l'ensemble du dispositif cathodique (couvercle, seringue et piston).

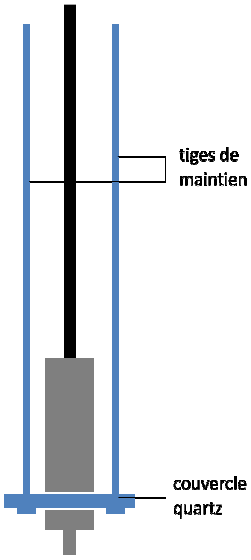


Figure V-13. Représentation schématique du dispositif cathodique

Le dispositif est initialement placé quelques centimètres au-dessus de sa position de travail. La chauffe est initiée selon le protocole défini dans l'Annexe (paragraphe 4). Quand le sel a atteint une température stable de 450 °C, le dispositif est abaissé jusqu'à ce que le couvercle vienne s'agencer sur le creuset de garde. Le volume de sel est calculé de manière à ce que l'extrémité inférieure du dispositif se trouve immergée sur environ 5 mm.

Le piston est initialement placé au fond du réservoir cathodique et recouvert de grenaille de Bi. Les premiers essais ont montré que la présence de peaux d'oxydes de bismuth venait entraver le mouvement du piston (et donc sa capacité de polarisation). Un protocole de purification du métal a donc été mis au point pour s'affranchir de cet effet : la grenaille est préfondue en milieu chlorure fondu sous bullage d'argon et refroidie sous forme d'un bloc massif aux dimensions du réservoir de la seringue (*cf.* paragraphe 1.1.2. de l'Annexe). Dans ce cas, le piston ne peut être inséré préalablement et la principale difficulté tient à la mise en place du joint liquide :

- il a d'abord été envisagé de « préparer » la seringue et d'établir le joint liquide dans une étape préliminaire : les tentatives effectuées dans ce sens ont montré que, si la seringue en BN supportait l'expansion du Bi au refroidissement, ce n'était pas le cas du piston en graphite ;
- l'alternative d'un « bouchon de sel » *in situ* a également été envisagée. Cette configuration exige d'établir le joint liquide à une température intermédiaire, telle que le Bi soit liquide et le sel pas encore fondu. Outre les difficultés rencontrées lors de la préparation du bouchon de sel dans l'embout, les manipulations nécessitent un soin excessif lors de la descente du dispositif une fois la température de travail atteinte.

Il a finalement été convenu que le piston serait descendu *a posteriori.*

ii. Choix du diamètre d'injection

Différents diamètres d'injection ont ensuite été testés. Les résultats sont regroupés dans le Tableau V-3.

Diamètre (mm)	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5	1	1,5	2
Observation	Pas d'écoulement possible	Ecoulement goutte-à-goutte possible			Coulée incontrôlée			

Tableau V-3. Récapitulatif des expériences relatives à l'écoulement du Bi liquide en phase saline LiCl-KCl à 450 °C

Aucune différence significative s'agissant du comportement à l'écoulement du métal liquide n'a été observée selon la nature du matériau (BN *versus* INOX).

Pour un diamètre de 0,1 mm, aucun écoulement n'est possible, la pression nécessaire à la sortie du liquide par le trou étant supérieure à la limite d'étanchéité de notre dispositif. Deux cas de figure se présentent :

- soit le métal liquide s'écoule directement au travers des interstices du pas-de-vis de l'écrou et, dans ce cas, il devient impossible de démonter le dispositif qui devient inutilisable (les tentatives de fixation de l'écrou à l'aide d'une colle graphite[o] ont échoué) ;
- soit le métal oppose de la résistance et préfère recouvrir le piston (la hauteur 'utile' du piston a été doublée, mais sans succès, le Bi préférant fuir alors par l'écrou) ;

La valeur de 0,1 mm sera retenue comme limite inférieure imposée par la technologie.

Pour des diamètres trop importants (supérieurs ou égaux à 0,5 mm), le joint liquide n'étant pas établi, la pression hydrostatique seule suffit à l'écoulement du métal, et ce, quelle que soit la nature de la buse (BN ou INOX). Aucun contrôle n'est plus possible et le système doit être refroidi en l'état. Ceci signifie que le volume des gouttes obtenues est restreint par le protocole opératoire.

[o] Pâte Graphibond, tenue thermique jusqu'à 1 700 °C, et soluble dans l'eau, commercialisée par AREMCO™

Pour des diamètres compris entre 0,1 et 0,3 mm, aucune fuite n'est observée, la mise en place du piston et l'établissement du joint liquide sont aisément réalisés et il devient alors possible de maintenir une goutte pendante de bismuth liquide dans son état au sein de la solution saline (*cf.* Figure V-14).

Dans le cas particulier du diamètre de 0,5 mm, un goutte-à-goutte s'instaure, qui se transforme en jet continu au moment de l'immersion en solution. Cette observation confirme l'influence significative de la tension interfaciale sur la nature de l'écoulement (qui sera vue en détail dans le Chapitre VI).

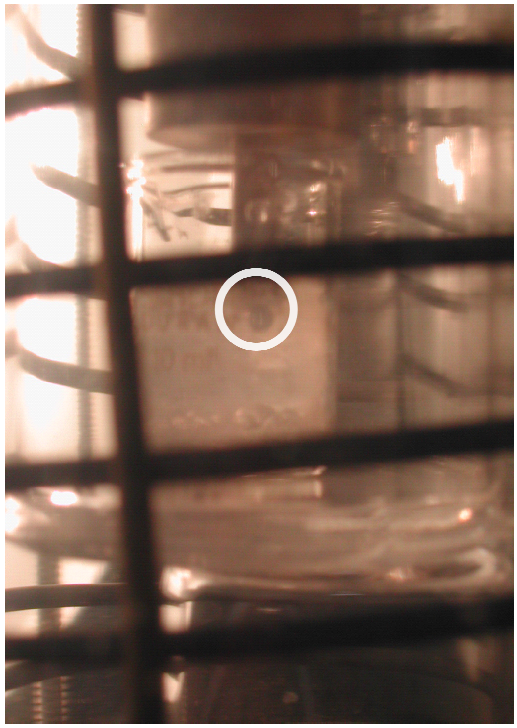


Figure V-14. Cliché d'une goutte de Bi en milieu LiCl-KCl fondu à 450 °C

Une fois le dispositif opérationnel, quelques minutes sont nécessaires à l'établissement de l'équilibre thermique. Le métal liquide assure une bonne lubrification du piston graphite. Le mouvement de ce dernier peut ainsi être contrôlé précisément.

Lorsque la totalité du métal a pu être vidangée, le dispositif cathodique et le piston sont remontés pour être refroidi sous Ar. Les essais indiquent un excellent comportement vis-à-vis du refroidissement : aucune fissure n'est observée (même avec un réservoir plein) et, dans la plupart des cas, le dévissage de l'écrou est aisé. En revanche, les chemises INOX ne peuvent être désolidarisées de leur garnissage en BN. Après plusieurs essais, le pas-de-vis a tendance à se déliter et le dispositif devient hors d'usage.

L'ensemble des tests présentés ci-dessous a nécessité l'utilisation de 6 seringues. Les pistons graphite sont eux très fragiles et leur manipulation délicate : sur 8 pièces arrivées indemnes à leur livraison[p], seulement 2 sont restées intactes.

[p] Sur 15 commandées

Le recours à un four transparent assure une bonne visibilité de ce qui se passe à chaud. Néanmoins, la distorsion optique introduite par la double enveloppe ne permet pas l'acquisition de clichés suffisamment exploitables pour un traitement numérique des profils de goutte. Une canule munie d'un entonnoir a été conçue pour collecter les gouttes en vue de leur pesée (*cf.* Figure V-15).

Figure V-15. Cliché de la canule de récupération des gouttes de Bi liquide immergée en milieu LiCl-KCl à 450 °C

Pour un diamètre d'injection de 0,2 mm (buse INOX), les gouttes obtenues ont une masse moyenne[q] de 23,7 mg, ce qui représente un volume à chaud de 2,41 µL (soit 10 fois le volume d'une DME classique).

La gamme de diamètres d'injection viable, c'est-à-dire menant à un écoulement goutte-à-goutte, étant déterminée, les essais dynamiques ont pu être initiés.

iii. Maîtrise du débit

Le contrôle du débit a été testé pour un diamètre de sortie de 0,2 mm. Une fois le joint liquide établi, le piston est alors rendu solidaire de la platine de translation. Le mouvement de la platine est assuré par une vis micrométrique dont le déplacement est programmable (*cf.* paragraphe 4 de l'Annexe). Des vidéos de l'écoulement goutte-à-goutte obtenu pour différentes vitesses de descente ont été enregistrées ; leur revue image par image permet de déterminer la durée de vie des gouttes dans chaque cas. La Figure V-16 représente le profil obtenu sur une gamme de vitesse allant de 0,001[r] à 1[s] mm/s. La reproductibilité du débit est bonne.

[q] La reproductibilité de la masse d'une goutte à une autre n'a pu être vérifiée.

[r] Limite inférieure imposée par les caractéristiques techniques de la vis micrométrique

[s] Limite supérieure imposée par le système d'acquisition vidéo

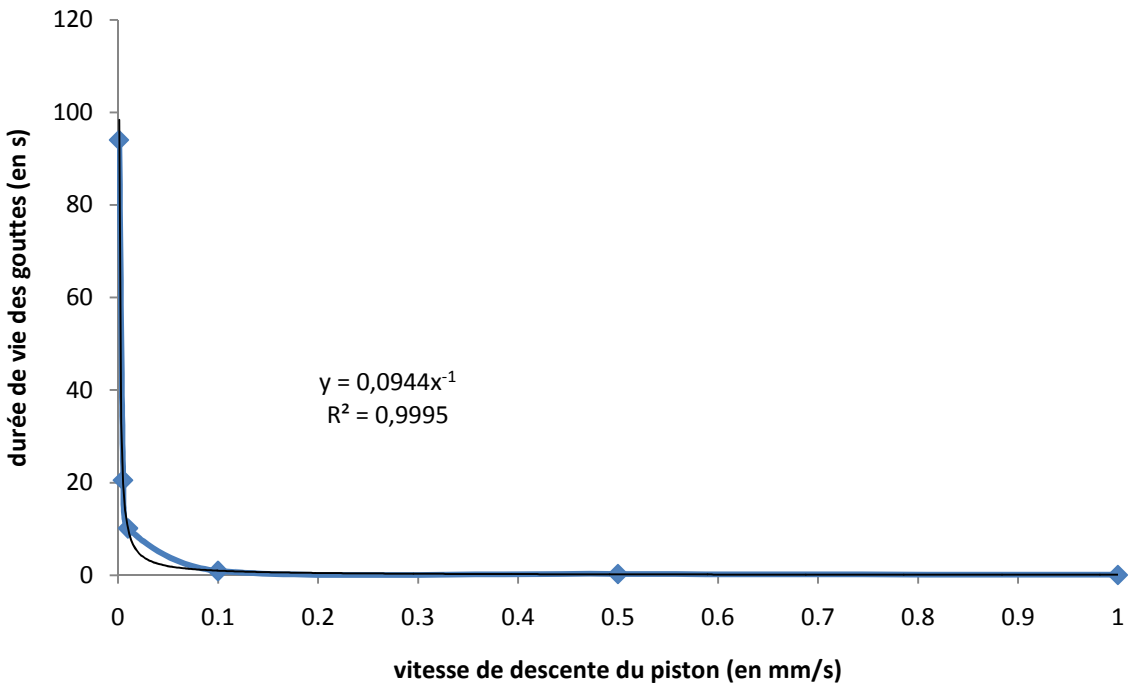


Figure V-16. Variation de la durée de vie des gouttes de Bi en milieu LiCl-KCl à 450 °C en fonction de la vitesse de translation de la platine (pour un diamètre de sortie de 0,2 mm)

Avec le dispositif tel qu'il est conçu, il est possible de moduler le temps de vie des gouttes sur une large gamme allant de 0,08 à 100 s, en jouant sur la vitesse de descente du piston. La dynamique d'écoulement du métal obéit remarquablement bien à une loi du type Hagen-Poiseuille[t], confirmant ainsi l'efficacité du joint liquide. Connaissant la loi de variation de la viscosité du métal en fonction de la température (donnée dans le Chapitre III) et les caractéristiques géométriques d'une goutte (étudiées dans le Chapitre VI), il est possible de prévoir la durée de vie des gouttes qui seront obtenues en milieu LiF-CaF_2 à 810 °C, en fonction de la vitesse de translation du piston.

Le choix du temps de contact adéquat devra être dicté par les études de cinétique d'électro-extraction.

V. C. 2. 3. Sous polarisation

i. Procédure expérimentale

Une différence de potentiel est imposée entre la goutte de Bi liquide (polarisée *via* le piston) et une contre-électrode annulaire en graphite. La géométrie de la contre-électrode a été soigneusement optimisée afin de maximiser le rapport des surfaces S_a/S_c et d'assurer une homogénéité radiale des lignes de champ autour de la goutte. L'électrode de référence est placée entre la goutte et la couronne. Le sel est chargé à 1 % en masse de Nd^{III}. Le néodyme, dont le comportement électrochimique sur Bi liquide a été qualifié au Chapitre IV, a été sélectionné comme système de travail pour la mise au point de la technologie.

[t] $D_v = P\pi r^4/8\eta L$ où D_v est le débit volumique et P la pression exercée

ii. Suivi analytique

La goutte de Bi obtenue avec une buse garnie INOX (diamètre de 0,2 mm) a été maintenue suspendue et les études électrochimiques ont été menées sur DBE (Dropping Bismuth Electrode). La Figure V-17 donne un exemple du signal obtenu en voltampérométrie cyclique, tandis que la Figure V-18 représente la variation du courant mesuré lors d'une électrolyse à un potentiel imposé de -1,5 V (*vs* Ag/AgCl), potentiel de réduction du Nd^{III} attendu sur électrode de Bi liquide en milieu LiCl-KCl à 450 °C (déterminé au Chapitre IV).

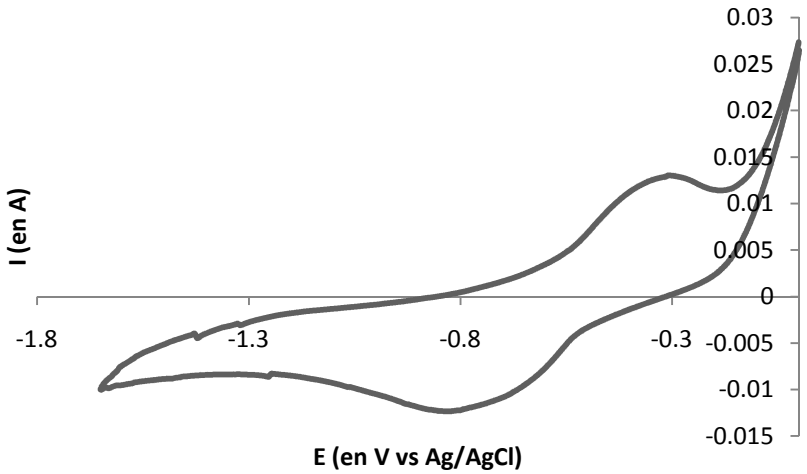


Figure V-17. Voltampérogramme cyclique d'une solution de LiCl-KCl-$NdCl_3$ (1 % massique) à 450 °C, WE=goutte de Bi liquide pendante (S estimée à 8,7 mm²), CE=graphite, REF= Ag/AgCl, vitesse de balayage = 100 mV/s

La réponse obtenue en voltampérométrie cyclique révèle la présence d'un système redox dont l'allure est caractéristique d'un système soluble/soluble. Bien que la limite anodique (à 0 V *vs* Ag/AgCl) semble imputable à l'oxydation du Bi, les potentiels de réduction et d'oxydation ne correspondent pas aux valeurs attendues pour le système Nd^{III}/Nd°(Bi). Les effets de sphéricité de la surface eux seuls n'expliquent pas le décalage observé (d'environ 600 mV) :

$$\boldsymbol{E_{1/2}(nappe) = E_{1/2}(goutte) - \frac{RT}{nF}\, ln\, \frac{\delta red}{\delta ox}} \qquad \textbf{(Eq. V-2)}$$

où δ_{red} et δ_{ox} représentent les épaisseurs des couches de diffusion respectivement des formes oxydées et réduites, avec $\delta=\sqrt{\pi D t}$ [21]

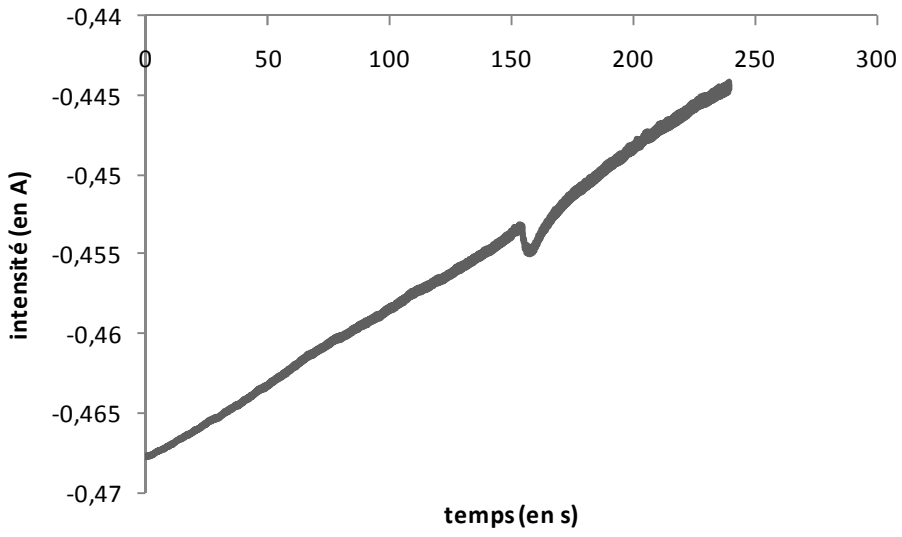


Figure V-18. Evolution de l'intensité au cours d'une électrolyse à un potentiel imposé de -1,5 V (*versus* Ag/AgCl)

La chute d'une goutte n'introduit qu'une faible perturbation (d'environ 1 mA) sur la forte valeur du courant limite d'électrolyse (450 mA), et aucun retour à la ligne de base comme théoriquement attendu (*cf.* Figure V-19) n'est observé.

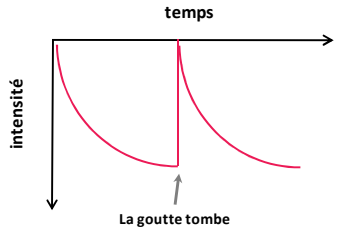


Figure V-19. Variation théorique de l'intensité lors d'une électrolyse sur gouttes

iii. Caractérisations

La dernière goutte de bismuth sur laquelle a été supposément effectuée l'électrodéposition a pu être solidifiée à l'extrémité de l'injecteur et récupérée en l'état pour effectuer les analyses de caractérisation (*cf.* Figure V-20 et Figure V-21).

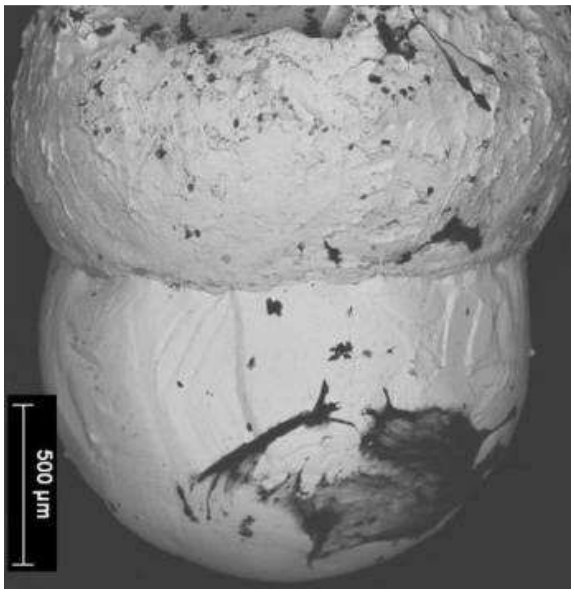


Figure V-20. Cliché MEB d'une goutte de Bi liquide solidifiée sur laquelle a eu lieu l'électrodéposition (la partie inférieure correspond à la goutte réelle, la partie supérieure correspond à la fraction de Bi qui se trouvait dans l'injecteur au moment de l'électrodéposition et qui s'est dilatée au refroidissement formant ainsi une « boursouflure »)

(a) **(b)**

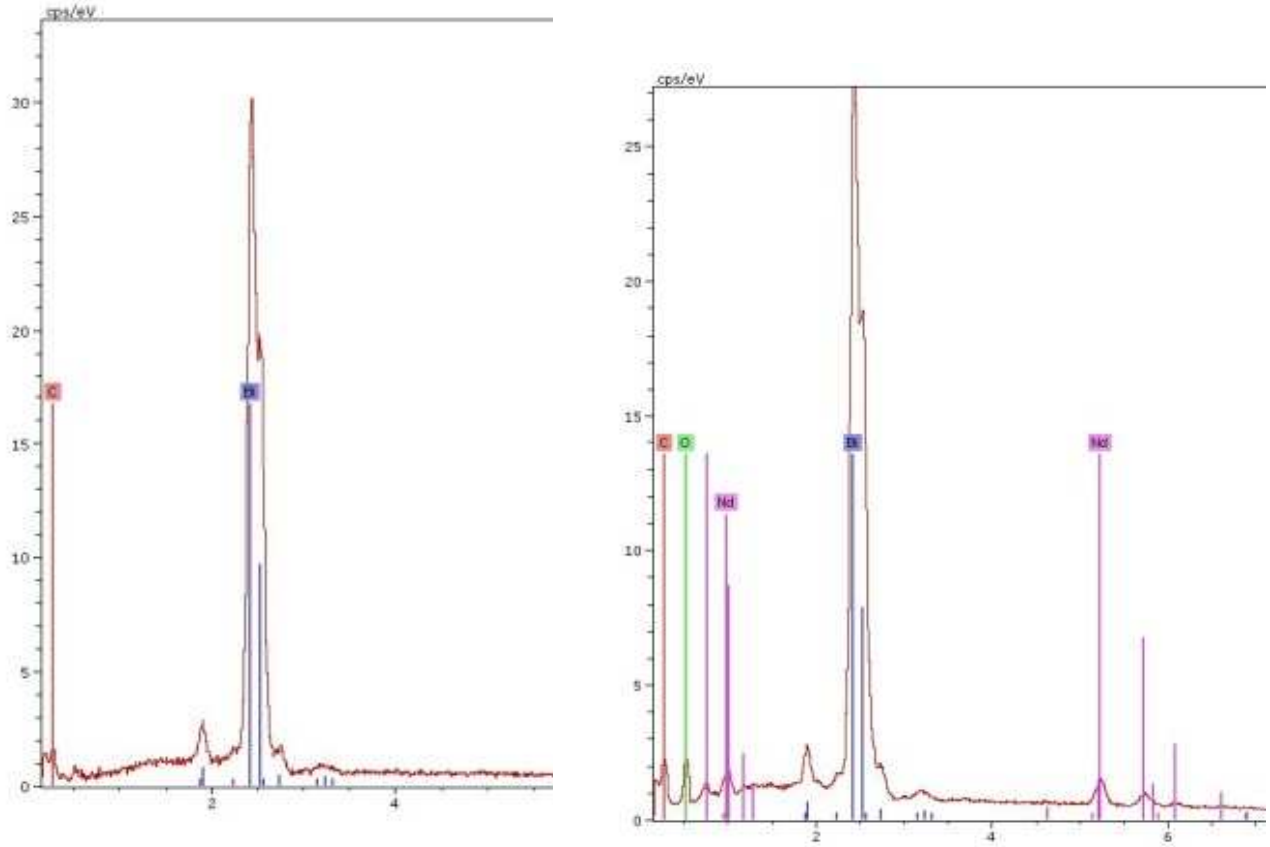


Figure V-21. Analyse EDS de la goutte de Bi solidifiée
(a) partie inférieure de la Figure V-20
(b) partie supérieure de la Figure V-20

Les analyses microscopiques révèlent la présence de Nd uniquement sur la fraction de Bi située à l'intérieur de la buse en INOX.

iv. Discussion

Les résultats des études menées sous polarisation semblent indiquer que l'électrodéposition ait eu lieu, non pas sur la goutte de Bi comme souhaité, mais plutôt sur la petite fraction d'INOX au contact de la solution saline, et ce, malgré le faible ratio S_{Bi}/S_{INOX} (~ 3). Le potentiel du pic de réduction se voit décalé à une valeur de -0,85 V (*vs* Ag/AgCl) et c'est l'électrodéposition du Nd^{III} sur cathode réactive d'INOX qui est observée[u].

Les résultats obtenus mettent en évidence la nécessité de travailler avec un injecteur non réactif entièrement en BN. Le dispositif a été adapté en conséquence et les études sous polarisation ont été réitérées. Un exemple du signal électrochimique acquis sur DBE (obtenue avec une buse en BN de diamètre 0,2 mm) est donné en Figure V-22.

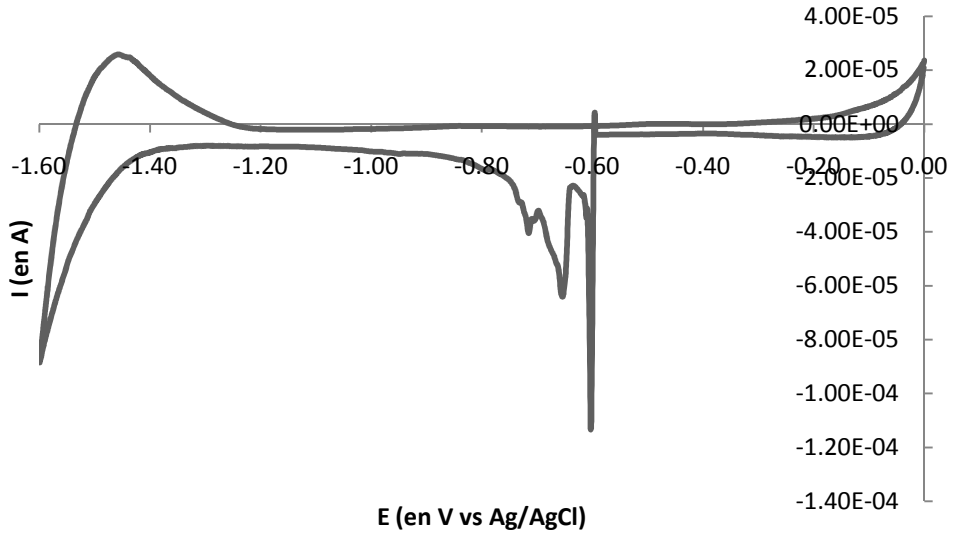


Figure V-22. Voltampérogramme cyclique d'une solution de LiCl-KCl-$NdCl_3$ (1 % massique) à 450 °C, WE=goutte de Bi liquide (S = 8,7 mm²), CE=graphite, REF= Ag/AgCl, vitesse de balayage = 100 mV/s

Dans ce cas, le signal obtenu est cohérent avec celui attendu : on retrouve le domaine d'électro-inactivité du solvant LiCl-KCl sur cathode de Bi. Le signal caractéristique du Nd (dont le comportement est détaillé en Chapitre IV) est plus difficilement observable, bien qu'on y devine le pic d'oxydation. En revanche, les courants sont très faibles, inférieurs au dixième de mA. La chute de la goutte (à -0,6 V *vs* Ag/AgCl) introduit une perturbation brutale du signal qui s'explique par l'intervention du courant capacitif[v] (on parle de maximum polarographique). Les « oscillations » aléatoires observées immédiatement après la chute sont vraisemblablement imputables à la présence de micro-courants de convection intervenant lors de la formation d'une nouvelle goutte. Une explication de la cause de ces micro-courants sera donnée dans le Chapitre VI.

[u] Pour être rigoureux, il conviendrait d'effectuer une étude exhaustive du comportement électrochimique du Nd sur cathode d'acier (de même nature que celui des buses) pour confirmer ces propos.

[v] Proportionnel à la variation de surface

Ce résultat met en lumière l'intérêt de travailler sur goutte de métal liquide statique pour qualifier le comportement électrochimique des solvants et des solutés, puisque les voltampérogrammes obtenus sont très propres et qu'à chaque nouvelle goutte correspond une nouvelle électrode.

Aux arguments en faveur du concept, ajoutons que la géométrie sphérique présente un intérêt majeur lorsque les transferts de matière sont contrôlés par la diffusion des espèces en solution. En effet, l'étirement de la couche de diffusion induit une accélération du transport de masse et tout se passe comme si les coefficients de diffusion valaient en réalité $\frac{7}{3}$D, soit 2,3 fois leur valeur [22]. Encore faut-il vérifier que la diffusion est effectivement sphérique et, pour cela, est-il nécessaire de connaître avec exactitude les caractéristiques géométriques des gouttes formées.

V. D. Réflexions et Perspectives

Les diverses difficultés expérimentales rencontrées ont considérablement ralenti le processus de développement et faute de temps, l'efficacité d'une électrolyse en milieu chlorure n'a pu être quantifiée. En effet, la démonstration de sa faisabilité aurait nécessité le transfert du four transparent en zone active pour tester les performances d'électrorécupération sur un élément extractible, ce qui n'est pas le cas du néodyme, sa réduction se produisant dans le mur cathodique du solvant chloré (*cf.* Chapitre IV).

Par ailleurs, rien n'assure qu'une extraction quantitative sur gouttes de métal, aussi nombreuses soient-elles, soit possible. Zuman reporte une expérience d'électrolyse à potentiel contrôlé d'une solution aqueuse chargée à 10^{-3} M, où la cathode est une DME classique [23]. Il vérifie l'efficacité de l'agitation de la solution assurée par la chute périodique des gouttes de mercure. Pour un volume de solution de l'ordre du mL, l'électrolyse est effective à 95 % après 8 à 12 h. De telles échelles de temps sont inenvisageables d'un point de vue industriel. Il convient donc d'ajuster avant tout les paramètres qui gouvernent l'extraction, en fonction de l'efficacité souhaitée.

Il a été démontré que, dans la configuration retenue, le volume maximal des gouttes de métal obtenues était imposé par les caractéristiques du dispositif. Le seul paramètre ajustable devient alors la fréquence de chute. A ce niveau du développement, aucune prédiction ne peut être faite s'agissant du comportement en extraction : est-il possible de contrôler le temps de contact pour saturer l'électrode jusqu'à sa limite de solubilité ? Ou est ce que celle-ci tombera sous l'effet de son propre poids chargée à x % en élément lourd ? Et dans ce cas, comment quantifier ce x ?

Quoi qu'il en soit, au vu de la réponse en voltampérométrie cyclique obtenue sur DBE, les densités de courant d'électrolyse risquent d'être faibles (inférieures au mA/cm²). La contribution du courant capacitif, dû à l'accroissement de la double couche, au courant total reste à quantifier. Plus le débit de goutte sera important, plus cette contribution sera importante. Elle deviendra non négligeable en fin d'électrolyse lorsque les concentrations des espèces électroactives auront sensiblement chuté. Rendre la cathode dynamique aura certainement un coût, celui de l'intensité capacitive.

Un moyen de maximiser les performances d'extraction en maximisant la surface d'échange serait de disposer les gouttes en parallèle. Il pourrait ainsi être envisagé à l'échelle semi-industrielle une phase cathodique multi-gouttes.

Le département Matériaux et Métallurgie de l'Université de Cambridge a conçu [24,25] et optimisé [26] une électrode dynamique, baptisée la RCE (*Recessed Channel Electrode*), dédiée à l'électroraffinage de métaux ou d'alliages liquides en milieu chlorure fondu. Le compartiment anodique consiste en un bloc graphite sur lequel se dessine un réseau de « piscines » et de canaux (*cf.* Figure V-23). Un diaphragme en céramique poreuse ou en laine de carbone sert de séparateur. Le bloc anodique est doté d'une chambre de remplissage du métal situé à l'arrière de la face réactive ; un système de plongeur en graphite permet de contrôler manuellement le remplissage des canaux. Cette électrode initialement dédiée à l'électroraffinage du zinc et de l'aluminium a montré son intérêt pour le recyclage d'alliages plomb-bismuth [27] et du cuivre [28]. Aucune utilisation de la RCC à l'échelle industrielle n'est à ce jour envisagée.

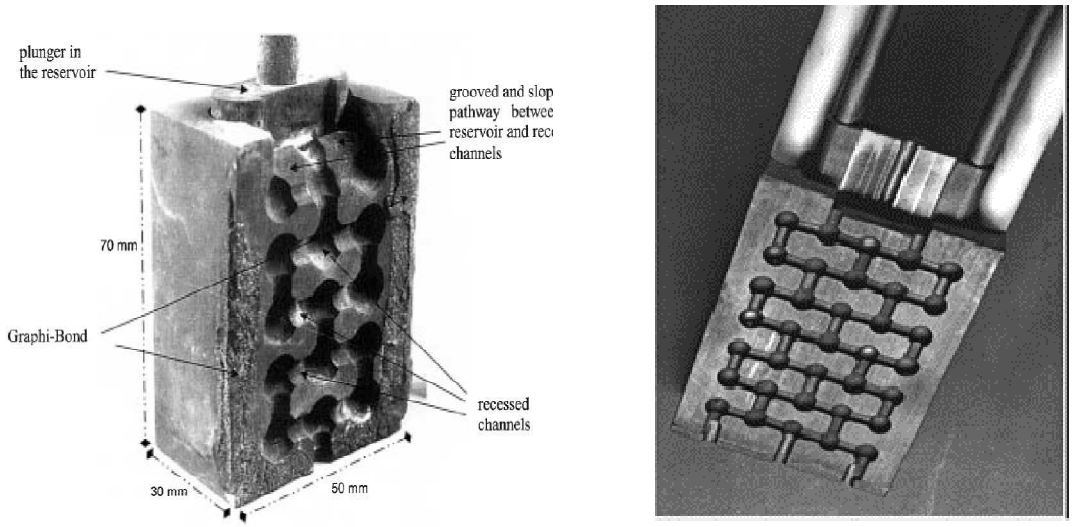


Figure V-23. Clichés de la RCE [26]

La transposition de cette technologie aux milieux fluorures fondus nécessiterait de disposer d'un matériau de diaphragme compatible : des feuilles en BN d'épaisseur 500 µm (sur 100x100 mm) sont aujourd'hui commercialisées[w] et devraient pouvoir remplir ce rôle de séparateur.

[w] Fournisseur Goodfellow

V. E. Conclusion

Un important effort de conception et de développement a été déployé sur le dispositif cathodique à gouttes de métal liquide. Il a fallu sélectionner une configuration, définir une méthode d'injection, choisir les matériaux de structure, dimensionner le système, et agencer l'ensemble, tout en respectant les objectifs et les limites imposés. Le système a été pensé de manière à être le plus évolutif possible. Etant donné les difficultés de prévision et de simulation du comportement du métal liquide, il a été proposé de valider *de visu* le système d'injection en milieu chlorure fondu LiCl-KCl. Un prototype de four transparent a été réalisé à cet effet. Les essais à chaud ont conclu à la bonne tenue thermique et mécanique du dispositif. Il a été montré que dans la configuration retenue, il était possible d'obtenir un écoulement du Bi liquide avec une grande précision sur le débit de goutte-à-goutte, sous réserve de respecter le protocole établi qui limite les études aux « petites » gouttes. Les études sous polarisation ont révélé qu'il n'était pas possible de chemiser l'injecteur comme envisagé initialement, la chemise métallique jouant elle-même le rôle d'électrode. La technologie a été améliorée en conséquence et la réponse électrochimique attendue sur microélectrode de Bi suspendue a pu être observée. Le choix du débit adéquat devra être dicté par le comportement à l'extraction qui n'a malheureusement pu être évalué dans le temps imparti.

Le dispositif conçu dans le cadre de cette étude constitue donc le premier dispositif expérimental destiné aux milieux fluorures fondus, capable de produire de façon reproductible des gouttes de métal liquide polarisables, et qui plus est, permettant de travailler sur une quantité notable de métal liquide. Si les résultats obtenus en milieu chlorure fondu semblent prometteurs, le prototype reste un dispositif d'étude qui mériterait d'être amélioré (et automatisé).

Références bibliographiques du Chapitre V

[1] J. C. Mailen & G. I. Cathers, Fluorination of falling droplets of molten fluoride salt as a means of recovering uranium and plutonium, ORNL-4224, 1968

[2] M. Adachi, K. Koike & M. Harada, Extractor Type in Liquid Metal-Molten Salt Extraction System, Journal of Nuclear Science and Technology, 25, 9 (1988) pp. 712-720

[3] M. Shikata, Transactions Faraday Society, 19 (1924) p. 721

[4] M. Steinberg & N.H. Nachtrieb, Characteristics of the dropping mercury electrode in fused salt, Journal of the American Chemical Society, 70 (1948) pp. 2613-14

[5] M. Steinberg & N.H. Nachtrieb, Polarography in fused salt, Journal American Chemical Society 72 (1950) pp. 3558-65

[6] J. Hladlik, Polarographie, Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie dans les électrolytes fondus, Electrochimica Acta 14 (1969) pp. 1193-1205

[7] P.A. Giguère & D. Lamontagne, Polarography with a dropping gallium electrode, Science, 120 (1954) pp. 390-91

[8] R.B. Escue, T.H. Tidewell & D.K. Dickie, The Dropping Gallium Electrode in fused $LiNO_3$-KNO_3 Eutectic, Journal of Electroanalytical Chemistry, 12 (2006) pp. 220-224

[9] R.J. Heus & J.J. Egan, Fused salt polarography using a dropping bismuth cathode, Journal of the Electrochemical Society, 107, 10 (1960) pp. 824-28

[10] I.N. Naryshkin & N.A. Minin, Polarography of melts in presence of lithium and potassium chlorides with the use of a dropping lead electrode, Zh. Prik. Khim., 34, 10 (1961) pp. 2353-56

[11] V.K. Schwabe & R. Ross, Verwendung einer Tropfenden Wismutelektrode in LiCl-KCl Eutektikum, Zeitung Anor. Alloy Chem., 325, 4 (1963) pp. 191-195

[12] Y.K. Delimarskii & V.V. Kuzmo'vich, The use of a dropping bismuth electrode in the polarography of fused salts at high temperatures, Zh. Prik. Khim., 37, 7 (1964) pp. 1484-87

[13] H. Hoff, Aufbau und Arbeitsweise einer Silbertropfelektrode für Elektrochemische Untersuchungen in Gemshmolzenen salzen, Electrochimica Acta, 16 (1971) pp. 1059-69

[14] G. Stehle, J.J. Duruz & D. Landoldt, High temperature polarography in chloride melts with dropping electrodes, Electrochimica Acta, 27, 6 (1982) pp. 783-789

[15] G. Stehle, Etudes polarographiques à haute température, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse, 1980

[16] R.S. Stojanic, J.F. Kubacki, R. Dorin & E.J. Frazer, Development of a rotating ring-disc electrode for high temperature studies in cryolite-based melts, Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995) pp. 456-461

[17] Performance characteristics of LaB_6 bismuth cathode for use with Hall Thrusters, J.M. Makela, D.R. Massey & L.B. King, Proceedings of the Joint Propulsion Conference and Exhibit, Sacramento, juillet 2006

[18] H. Moriyama K. Yajima & J. Oishi, Interfacial Tension between a Molten Fluoride Mixture and Liquid Bismuth, Journal of Chemical Engineering Data, 32 (1987) pp. 172-175

[19] Smithells Metals Reference book, Seventh Edition, Edited by E.A. Brandes & G.B. Brook, 1992

[20] S. Lans, The Limiting phenomena at the Anode of the Electrowinning of Zinc from Zinc Chloride in a Molten Chloride Electrolyte, Thèse de Doctorat, Université de Delft, Pays-Bas, 2004

[21] P. Zuman, Electrolyses of organic compounds with microelectrodes with renewable surfaces: comparison of dropping mercury and mercury pool electrodes, Microchemical Journal, 36 (1987) pp. 255-284

[22] Electrochimie: Principes, méthodes et applications, A.J. Bard & L.R. Faulkner, Masson, 1983

[23] P. Zuman & J. Ludvik, The use of Controlled Potential Electrolysis with a Dropping Mercury Electrode in Elucidation of Organic Electroreduction Mechanisms, Electroanalytical, 12, 12 (2000) pp. 879-888

[24] D.J. Fray, Electrode for Electrorefining, European Patent 0272803, 1988

[25] D.J. Fray, Electrode for Electrorefining, U.S. Patent 4904456, 1990

[26] K.J. Driscoll & D.J. Fray, Fused-salt electrorefining of zinc using recessed-channel electrodes, Trans IMM, 102 (1993) pp. C109-117

[27] F. Tailoka & D.J. Fray, Fused-salt electrorefining of bismuth-lead alloys in a recessed-channel cell, Trans IMM, 104 (1995) pp. C51-58

[28] G.Z. Chen & D.J. Fray, Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulphur & selenium from static & flowing molten copper, Journal of Applied Electrochemistry, 31 (2001) pp. 155-164

Chapitre VI
Vers un dispositif en milieu fluorure

Sommaire du Chapitre VI

VI. A. Introduction ---------- 139

VI. B. Mesures tensiométriques ---------- 140

VI. B. 1. Définition ---------- 140

VI. B. 2. Etat de l'art ---------- 140

VI. B. 2. 1. Les valeurs expérimentales ---------- 140

VI. B. 2. 2. Les modèles ---------- 141

VI. B. 3. Choix de la technique de mesure à mettre en œuvre ---------- 141

VI. B. 3. 1. Revue des méthodes existantes ---------- 141

VI. B. 3. 2. Choix de la méthode ---------- 143

VI. B. 3. 3. Description générale du principe ---------- 145

VI. B. 4. Mise en œuvre de la technique expérimentale et de son exploitation ---------- 148

VI. B. 4. 1. Expérience ---------- 148

VI. B. 4. 2. Méthodologie d'exploitation des courbes expérimentales obtenues ---------- 151

VI. B. 4. 3. Résultats ---------- 155

i. Observations ---------- 155

ii. Densités et tensions interfaciales ---------- 155

VI. B. 4. 4. Applications ---------- 157

VI. C. Modélisation de l'écoulement en milieu fluorure ---------- 159

VI. C. 1. Dimensionnement ---------- 159

VI. C. 2. Limitations ---------- 160

VI. C. 2. 1. Influence de la polarisation ---------- 160

VI. C. 2. 2. Influence des concentrations ---------- 161

VI. C. 3. Discussion ---------- 161

VI. D. Conclusion ---------- 162

Références bibliographiques du Chapitre VI ---------- 163

VI. A. Introduction

Les tests préliminaires du chapitre précédent ont permis d'arrêter la technologie (matériaux, dimensions, pilotage) du dispositif d'étude à gouttes de métal liquide. Ces tests se sont restreints au milieu chlorure. *Quid* de la transposition du dispositif au milieu fluorure choisi (*i.e.* LiF-CaF_2)?

S'il existe des solutions s'agissant de l'adaptation des équipements annexes[a], la transposition de la buse d'injection s'avère plus problématique. En effet, la nature des milieux en jeu conditionne fortement le choix du diamètre d'injection adéquat et la prévision du comportement du métal liquide sous pression implique une connaissance précise des données physico-chimiques du système étudié. Or, dans le domaine des sels fondus à haute température, les valeurs ne sont pas toutes disponibles, car difficilement mesurables. C'est le cas des tensions d'interface.

Dans l'objectif d'une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques gouvernant l'équilibre et la dynamique du système diphasique choisi, il paraissait inévitable de se pencher sur la valeur et l'impact de cette tension d'interface.

Cette partie des travaux est dédiée au développement d'une méthode de détermination de la tension interfaciale adaptée au système étudié (LiF-CaF_2 au contact de bismuth liquide à 810 °C), et s'attache à décrire les effets (différences et similitudes) par rapport aux phénomènes observés en milieu chlorure.

[a] Creusets, couvercle support, électrodes (CE et QREF)

VI. B. Mesures tensiométriques

VI. B. 1. Définition

La tension superficielle est définie comme la force s'exerçant à la surface d'un fluide, qui s'oppose à la rupture de cette surface ou à l'expansion du volume contenu. Par convention, on parlera de tension superficielle (notée σ) pour une interface liquide/vapeur et de tension interfaciale (notée γ) pour une interface entre deux liquides immiscibles. La tension de surface ou d'interface est une grandeur macroscopique ; elle est homogène à une force par unité de longueur ; on l'exprimera en mN/m. Elle est aussi homogène à une énergie par unité de surface (mJ/m²). Les ordres de grandeur des valeurs relatives à des systèmes connus sont donnés dans le Tableau VI-1.

	Milieu(x)	Tension (mN/m)	Références
Surfaces	Eau à 20 °C (*vs* air)	72	[1]
	Huile siliconée à 20 °C (*vs* air)	20	
	Mercure à 20 °C (*vs* Ar)	486	[2]
	Bismuth liquide à 810 °C (*vs* Ar)	340	
	Aluminium[b] liquide à 930 °C (*vs* Ar)	820	
Interfaces	Eau/huile d'olive à 20 °C	20	[1]
	Eau/mercure à 20 °C	375	

Tableau VI-1. Exemples de valeurs de tensions de surface et d'interface pour des systèmes connus

VI. B. 2. Etat de l'art

VI. B. 2. 1. Les valeurs expérimentales

Les tensions de surface de la quasi-totalité des métaux liquides et d'une grande partie des sels simples d'halogénures, chlorés ou fluorés, sont connues. S'agissant des alliages métalliques ou des mélanges de sels, la liste est loin d'être complète. Dans le cas des interfaces sel fondu/métal liquide, très peu de valeurs sont disponibles, sauf sur des systèmes bien ciblés présentant un intérêt industriel, comme le couple cryolithe/aluminium.

La détermination de la tension à l'interface cryolithe/Al et des facteurs susceptibles de l'influencer ont fait l'objet d'importants efforts de recherche, étant donné l'intérêt du procédé Hall-Héroult. Les chercheurs ont étudié l'influence sur la valeur de la tension interfaciale, de la température [3], la composition cryolitique [4,5], la présence d'additifs (Al_2O_3, MgF_2, LiF, CaF_2, KF ou NaCl) [6,7] ou d'impuretés comme Li_2CO_3 et de certains oxydes de terres rares [8]. L'influence de la densité de courant a également pu être quantifiée [9,10].

[b] Non parfaitement désoxydé

Peu d'études se sont focalisées sur des métaux autres que l'aluminium au contact d'une phase fluorée [11,12]. A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée s'agissant de l'interface LiF-CaF_2/Bi. Les valeurs typiquement obtenues pour des sels fluorés (autres que LiF-CaF_2) au contact d'une phase de bismuth liquide s'échelonnent entre 350 et 500 mN/m pour des gammes de température allant de 700 à 1 000 °C [12]. Concernant l'influence de la température, il est généralement observé que le gradient $\frac{\partial \gamma}{\partial T}$ est négatif ; il est compris entre -0,10 et -0,15 $mN.m^{-1}.K^{-1}$ pour une interface sel/Bi. L'influence de la température est donc relativement faible et ne sera pas explorée dans le cadre de cette étude.

VI. B. 2. 2. Les modèles

Nombreuses sont les études qui ont tenté de relier la tension interfaciale aux tensions superficielles des liquides purs. La valeur de la tension interfaciale entre deux fluides adopte généralement une valeur intermédiaire entre les valeurs des tensions superficielles des liquides purs. La tension interfaciale γ_{12} est définie comme la somme des tensions superficielles, σ_1 et σ_2 à laquelle est retranchée la grandeur W appelée travail d'adhésion (relation de Dupré) :

$$\boldsymbol{\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W} \qquad \textbf{(Eq. VI-1)}$$

Il est également possible de modéliser avec une bonne précision la tension de surface des sels, par dynamique moléculaire, à partir de sa définition statistique (*e.g.* [13]). Cette modélisation, actuellement en cours d'extension au cas de deux phases condensées, demande d'importants efforts en termes de programmation et de temps de calcul. Elle ne permet pas de s'affranchir de l'effort expérimental, puisque les résultats obtenus à ce jour doivent d'abord être validés par des mesures.

Au regard de son intérêt et devant l'absence de données expérimentales, il apparait essentiel de mesurer la tension à l'interface LiF-CaF_2/Bi.

VI. B. 3. Choix de la technique de mesure à mettre en œuvre

VI. B. 3. 1. Revue des méthodes existantes

Plusieurs méthodes (résumées dans le Tableau VI-2), toutes fondées sur l'exploitation des phénomènes capillaires, ont été proposées pour déterminer la tension superficielle des liquides.

Type de méthode et variantes			Principe
Méthodes de dépression capillaire[c]		Capillaire horizontal	Mesure de la dépression à l'intérieur d'un capillaire en mouvement à la surface du liquide (ou à l'interface entre deux liquides)
		Capillaire vertical	
Méthode de la pression maximale de bulle			Mesure de la pression nécessaire pour former des bulles de gaz ou des gouttes de liquide à l'extrémité d'un capillaire immergé dans un fluide
Méthodes de déplacement d'un objet		Lame de Wilhelmy	Mesure de la force nécessaire pour soulever un objet à la surface du liquide (ou à l'interface entre deux liquides)
		Anneau de Lecomte du Noüy	
		Cylindre plein	
		Immersion-Emersion	Mesure de la force nécessaire pour déplacer un objet à la surface du liquide (ou à l'interface entre deux liquides)
Méthodes de goutte	statiques	Goutte posée[d]	Observation de la forme d'équilibre de la goutte liquide formée dans un fluide
		Goutte pendante	
	dynamiques	Goutte oscillante	
		Goutte tournante	
		Gouttes tombantes	Mesure du poids des gouttes liquides

Tableau VI-2. Récapitulatif des méthodes expérimentales usuelles de détermination des tensions superficielles liquide/vapeur et interfaciales liquide/liquide

La plupart de ces méthodes ne sont pas transposables aux très hautes températures dans la mesure où elles impliquent une visualisation précise des formes des ménisques ou des gouttes, et une connaissance toute aussi précise des densités des phases.

La déduction de la tension interfaciale à partir de la courbure de gouttes solidifiées n'a pas de sens dans la mesure où la solidification introduit de fortes distorsions, la goutte perdant toute sa symétrie au refroidissement (*cf.* Figure VI-1). Les quelques tentatives en ce sens furent un échec [14]. Par conséquent, une mesure directe sur les systèmes liquides est donc inévitable.

[c] Egalement appelées méthodes d'ascension ou de remontée capillaire

[d] Appelée également méthode de la goute sessile

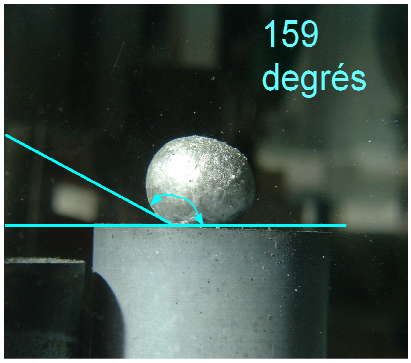


Figure VI-1. Cliché d'une bille d'aluminium obtenue après refroidissement en milieu LiF-AlF_3 (%mol 85-15)

Le Tableau VI-3 répertorie les techniques expérimentales éprouvées *a priori* pour la détermination des tensions à l'interface sel fluoré/métal liquide, ces techniques ne requérant pas de visualisation directe.

Méthode	Références	Remarques
Goutte posée visualisée *via* RX	[7,8,11,15, 16]	▪ Méthode nécessitant une grande différence dans les densités des phases pour un contraste de l'image suffisant ▪ Dispositif expérimental coûteux
Dépression capillaire	[6,17]	▪ Mesure de pression déportée ▪ Problème d'expansion des gaz à haute température
Pression maximale de bulle	[12]	-
Détachement d'un objet	[18,19]	-

Tableau VI-3. Récapitulatif des méthodes expérimentales de détermination de la tension interfaciale entre un fluorure porté à haute température et un métal liquide (Al, Bi, Pb et Cu).

VI. B. 3. 2. Choix de la méthode

L'objectif est ici de développer une méthode de détermination de la tension interfaciale entre un sel fondu et un métal liquide, à partir des méthodes existantes, qui soit utilisable à la fois :

- à une température supérieure à 800 °C,
- en milieu fluorure hygroscopique[e], corrosif et solvant des céramiques oxydes,
- et en milieu bismuth liquide, réactif vis à vis de la plupart des autres métaux.

[e] Qui absorbe l'humidité de l'atmosphère ambiante

Un choix doit être effectué parmi les techniques développées à haute température, une seule d'entre elles sera retenue, pour des raisons évidentes de temps.

Certaines de ces techniques demandent des dispositifs bien spécifiques (visualisation par RX), tandis que les mesures par pression de bulle ou par déplacement (dépression capillaire, déplacement ou détachement d'un objet) nécessitent un équipement plus classique : un creuset contenant les deux liquides superposés, et un plongeur ou un capillaire immergé.

La technique éliminée en première lecture est la mesure de type goutte posée. Si la mise en place des échantillons paraît simple au premier abord, sa mise en pratique est délicate : la symétrie axiale de la goutte doit être parfaite, la goutte ne doit pas toucher les bords du creuset qui, par ailleurs, doit être rigoureusement horizontal. Dans le cas de la mesure d'une tension de surface, on peut procéder par simple fusion du solide préalablement posé sur son support. Cette méthode ne peut être étendue au cas des interfaces liquide/liquide[f]. D'autre part, l'acquisition d'images par RX demande la mise en œuvre de fours spéciaux à parois amincies pour s'affranchir des phénomènes d'absorption et obtenir une bonne résolution des clichés.

Les techniques de pression maximale de bulle ont été écartées pour des problèmes de mesure des faibles pressions et de stabilité dans le temps des bulles.

Les méthodes de mesure de masse (technique de la goutte tombante, de déplacement ou d'arrachement) sont fondées sur la mesure de la masse limite de liquide pouvant être conservée dans une goutte ou dans un ménisque. Celle-ci dépend de la tension interfaciale et de la manière dont se fait le raccord sur l'objet solide soutenant la goutte ou le ménisque. Ces méthodes ont été historiquement assez explorées car elles permettent d'obtenir, sous certaines conditions, un ordre de grandeur de la tension superficielle en s'abstenant d'effectuer le calcul complet du volume de la goutte ou du ménisque.

Les méthodes de déplacement d'un objet pris dans une interface (dépression capillaire ou immersion-émersion) s'avèrent particulièrement bien adaptées aux interfaces enterrées puisque l'objet en déplacement "va chercher" en profondeur l'interface à mesurer [20]. Elles ont l'avantage de laisser les phases liquides en contact aussi longtemps que nécessaire pour permettre à l'équilibre thermodynamique d'être atteint[g]. Cet aspect peut s'avérer utile dans le cas de test d'additifs par exemple. La différence entre ces deux techniques (dépression capillaire ou immersion-émersion) tient à la grandeur mesurée : une pression dans un cas et une masse dans l'autre.

Il a été choisi de privilégier les mesures de masse considérées expérimentalement comme plus « robustes », les problèmes liés à la corrosion des capteurs pénalisant les mesures de pression.

Le principe de la méthode retenue consiste à analyser les variations de la force exercée sur un objet à symétrie axiale lorsque celui-ci se déplace verticalement. Cette force est reliée à la

[f] En effet, il faudrait s'assurer que la mise en forme de la goutte de métal liquide qui est d'abord formée dans un milieu constitué de sel solide (T_f(Bi) = 271° et T_f(LiF-CaF_2) = 760 °C) sous forme de blocs plus ou moins fins, puis qui évolue lors de la fusion du sel, aboutisse à une forme acceptable et reproductible. Il faudrait donc développer un dispositif permettant de déposer une goutte liquide de masse contrôlée au fond du creuset rempli par le sel fondu, ce qui hausse la complexité du montage au même niveau de difficulté que les autres méthodes.

[g] Tout comme les méthodes de gouttes posées, mais contrairement aux tombantes

masse du ménisque créé autour de l'objet. Cette technique a été originellement développée pour l'étude des liquides organiques à haute température [21,22].

Le type de plongeur le plus simple est le cylindre. Le contrôle de la verticalité du plongeur et de sa translation est un point délicat. La mise en œuvre de la technique demande une mesure précise de la masse, que celle-ci soit celle du plongeur ou celle du creuset contenant les deux liquides.

Compte tenu des remarques précédentes, le choix de la technique de mesure expérimentale à adapter s'est porté sur une méthode d'immersion-émersion d'un plongeur cylindrique. Le suivi de la masse est fait par pesée du creuset plutôt que par pesée du plongeur, pour des raisons liées à la simplification du montage et à l'utilisation du bismuth. Compte tenu de sa densité[h], la pénétration rigoureusement verticale du bismuth par un plongeur suspendu pourrait s'avérer délicate à contrôler [23].

VI. B. 3. 3. Description générale du principe

Le paragraphe ci-dessous, associé à la Figure VI-2, décrit le principe de la mesure en tenant compte des choix effectués. Les deux types de forces intervenant lors de la mesure sont :

- les forces de gravité (poussée d'Archimède) proportionnelles au volume de liquide déplacé par le plongeur ; elles dépendent de la position de la base de celui-ci par rapport à la surface du liquide et produisent un effet proportionnel à la densité du fluide 2 ;

- les forces capillaires responsables de la formation du ménisque autour du solide ; la résultante de ces forces se ramène à la poussée d'Archimède due au volume de liquide déplacé par la création du ménisque ; elles produisent un effet proportionnel à la différence de densité entre le fluide 2 et le fluide 1.

Lors de l'enfoncement du plongeur, le ménisque se forme progressivement (*cf.* Figure VI-2-a)), la ligne de contact restant fixée sur l'extrémité du plongeur. Le plongeur ne rentre définitivement dans le liquide 2 que quand le ménisque a atteint sa taille maximale. La ligne triple[i] glisse alors ensuite sur le plongeur, et le ménisque garde la forme « maximale » qu'il a atteinte juste avant le glissement (*cf.* Figure VI-2-b)).

[h] 9,35 g/cm^3 à 810 °C

[i] Ligne de rencontre des trois phases fluide 1/ fluide 2/solide

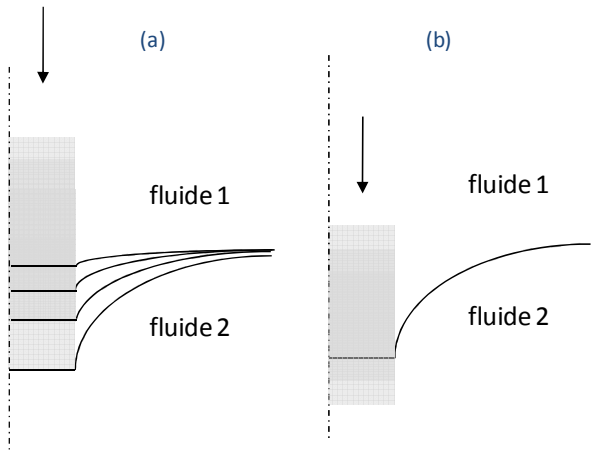


Figure VI-2. Représentation schématique du demi-ménisque crée lors de l'enfoncement du plongeur

Les variations de force enregistrées lors de l'immersion ou l'émersion d'un solide cylindrique s'expriment de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\Delta F = \rho_2\, g\, V_a = \Delta\rho\, g\, V_{men}} \qquad \textbf{(Eq. VI-2)}$$

qui devient :

$$\boldsymbol{\Delta F = \rho_2\, g\, \pi\, r_0^{\,2}\, z_0 = \Delta\rho\, g\, V_{men}} \qquad \textbf{(Eq. VI-3)}$$

avec $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ la différence de masse volumique entre les phases en présence (en kg/m^3), g l'accélération de la pesanteur (9,81 N/kg), V_a le volume de l'objet immergé (en m^3), V_{men} le volume du ménisque (en m^3), r_0 le rayon du plongeur (en m) et z_0 sa cote de base (en m)

Les variations du poids du ménisque en fonction de sa hauteur, obtenues lorsqu'on forme progressivement celui-ci par déplacement à vitesse constante du solide, permettent de remonter à la grandeur « tension interfaciale », à condition que tous les autres paramètres soient bien connus par ailleurs.

Lors des expériences avec deux liquides, il y a traversée successive de deux interfaces (*cf.* Figure VI-3). La Figure VI-4 représente une courbe typique de variation de masse en fonction de l'enfoncement du plongeur attendue lors d'une phase d'immersion.

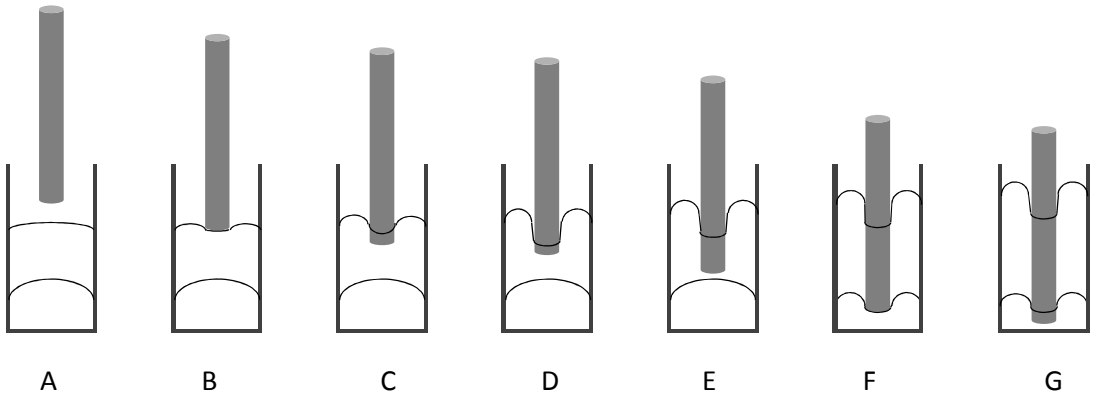


Figure VI-3. Représentation schématique des phénomènes sur une phase d'immersion (cas de systèmes non mouillants)

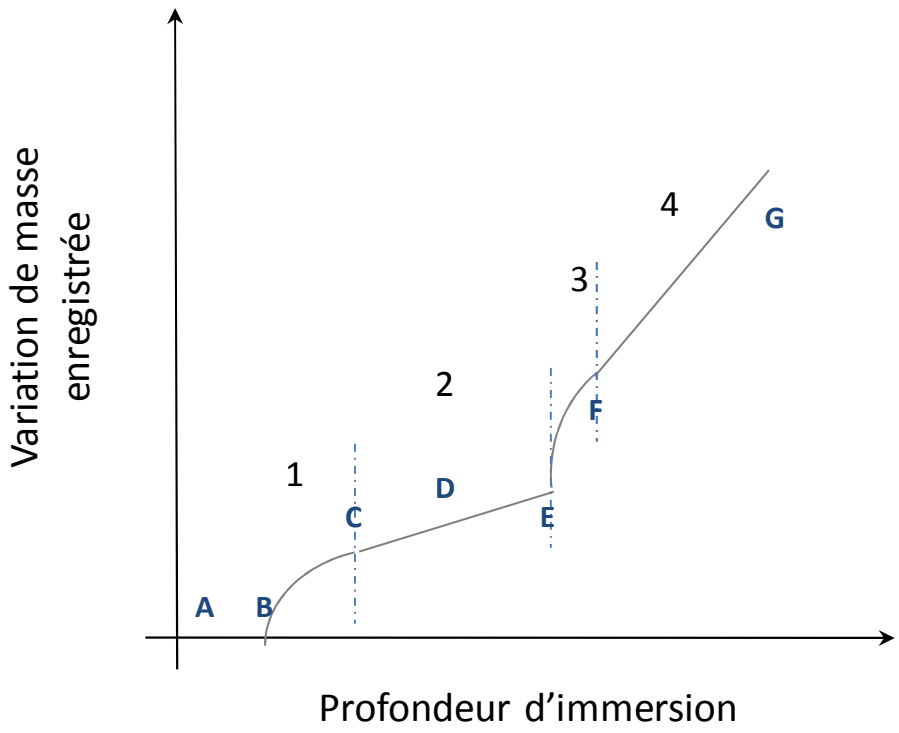


Figure VI-4. Représentation schématique de la variation de masse enregistrée au cours de l'immersion d'un plongeur dans un système diphasique sel-métal

Au début de l'enregistrement le plongeur est situé au-dessus de la surface libre du sel fondu et le signal enregistré correspond à la ligne de base (position A sur la Figure VI-3). Quand le plongeur arrive au contact de la surface libre et commence à s'enfoncer (position B), le ménisque se forme progressivement et la variation de force enregistrée est alors due à la fois à l'augmentation de son volume et à la poussée d'Archimède due au plongeur. Une fois que le ménisque a atteint sa forme maximale (position C), le ménisque ne se déforme plus et la ligne triple glisse le long du plongeur : la variation de masse enregistrée ne correspond alors qu'à la variation de la poussée d'Archimède due à la pénétration du plongeur dans la phase sel (de C à E). Les mêmes étapes se répètent quand le plongeur atteint la surface libre du métal. De nouveau, le ménisque se déforme avant d'atteindre une position d'équilibre (position F).

Il est ainsi possible de diviser la courbe d'immersion en quatre zones distinctes (représentées sur la Figure VI-4): les zones 1 et 3 sont courbes, tandis que les zones 2 et 4 sont linéaires. La zone 1 correspond à la formation et à la déformation du ménisque atmosphère/sel et son exploitation permet d'accéder à la tension de surface du sel. Par analogie, l'exploitation de la zone 3 qui correspond à la formation et à la déformation du ménisque sel/métal permet d'obtenir la tension d'interface sel/métal. Dans les zones 2 et 4, l'évolution de la masse en incombe uniquement aux variations de la poussée d'Archimède, respectivement dans les phases saline et métallique. L'analyse de ces variations donne ainsi accès aux densités des phases en présence.

Les phénomènes ne sont pas tout à fait inverses dans la phase d'émersion. En effet, l'émersion du plongeur fait intervenir la déformation simultanée des deux ménisques.

La plupart des études (*e.g.* [24,25]) correllent directement la tension de surface ou d'interface à la force maximale à l'arrachement (à quelques facteurs correctifs empiriques près). Cette méthode implique un angle de raccordement du ménisque à l'objet émergé nul (on parle de

mouillage parfait) : le travail d'adhésion (σcosθ) s'identifie alors à la tension surfacique σ. Si l'approximation est valable dans certains cas[j], le peu d'information sur le système étudié ne permet pas de le vérifier. La modélisation de la déformation des interfaces lors du mouvement du plongeur cylindrique est inévitable pour une analyse correcte. Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude ont été comparés *in fine* avec ceux obtenus sous l'hypothèse précédente de mouillage parfait : une telle simplification du problème n'est pas valable.

VI. B. 4. Mise en œuvre de la technique expérimentale et de son exploitation

VI. B. 4. 1. Expérience

Des précautions particulières ont été prises pour éviter les principales sources d'erreurs qui peuvent provenir soit d'impuretés dans les phases en présence, de la contamination par contact physique avec les pièces de l'appareillage, ou encore de la réaction avec l'environnement. On s'est affranchi de ces sources d'erreur en choisissant de prétraiter sel et métal avant chaque mesure, en utilisant des matériaux inertes (nitrure de bore et carbone vitreux) vis-à-vis de nos systèmes, et en travaillant sous atmosphère inerte d'argon en boîte-à-gants.

Le principe de fonctionnement du dispositif expérimental, réalisé par le Département des Technologies du cycle du combustible nucléaire, et le protocole de mesure associé, réalisé par nous-mêmes, sont décrits dans le paragraphe 5 de l'Annexe. Ce dispositif présente l'avantage de fonctionner en mode automatique : le pilotage se fait à partir d'un ordinateur situé à l'extérieur de la boîte-à-gants. L'appareillage permet d'effectuer des cycles successifs d'immersion et d'émersion, sans nécessiter l'intervention d'un opérateur, limitant les perturbations possibles.

S'agissant du domaine de fonctionnement, soulignons que :

- la température limite de travail est corrélée à la température maximum tolérée en boîte-à-gants (50 °C) ; en fonctionnement normal, la température maximale de travail est de 950 °C ;
- la masse totale pesée est limitée par la capacité maximale de la microbalance (*i.e.* 400 g) ; le système (creuset + support) a été allégé au maximum afin d'augmenter la charge « utile » ; la qualité de la mesure est liée à la précision de la balance, qui se détériore lorsque l'on passe à des gammes de pesée supérieures ;
- la température enregistrée correspond à la température mesurée au-dessus de la surface libre du sel fondu et non à celle de l'interface ; cette configuration a été retenue de manière à éviter toute perturbation parasite sur la forme du ménisque ;

Les quantités de sel et métal engagées ont été calculées de telle manière qu'après fusion, les épaisseurs de chaque phase soient équivalentes et suffisantes (supérieures à 1 cm) pour pouvoir observer la déformation du ménisque, puis son glissement.

[j] Les expérimentateurs s'arrangent pour que cela soit le cas en jouant sur la nature physique ou chimique du plongeur ou sa rugosité.

La vitesse de déplacement du plongeur doit être suffisamment faible pour considérer que l'on se trouve à tout instant en position d'équilibre. Plusieurs vitesses ont été testées : entre 10,4 et 52 µm/s ; plus la vitesse est lente, plus le nombre de points de mesure est important, et meilleure en sera l'exploitation. Il a été convenu qu'une vitesse de descente de 10,4 µm/s était suffisante pour supposer l'équilibre statique atteint, et qu'il n'était pas nécessaire de ralentir la descente. Le temps moyen pour effectuer une immersion complète est d'environ 1h45.

Pour chaque série de mesures, plusieurs cycles d'immersion-émersion sont enregistrés (*a minima* cinq) à conditions expérimentales constantes : d'une part, pour vérifier la reproductibilité des mesures, et, d'autre part, pour déterminer une statistique d'erreurs sur les résultats obtenus.

Afin d'optimiser le protocole expérimental, des essais ont été réalisés avec un plongeur de section plus faible (rayon diminué de moitié); les résultats montrent une perte de précision sur la variation de masse enregistrée (d'un facteur quatre) et donc une augmentation du rapport signal/bruit. Etant donné que cette modification ne permet pas de s'affranchir de la modélisation double courbure (ce qui a été confirmé *a posteriori*), il a été convenu de conserver le plongeur de grande section.

Le système LiF/Al, mieux caractérisé que LiF-CaF_2/Bi, a été testé afin de valider la méthodologie développée. La Figure VI-5 donne un exemple du signal obtenu lors de deux cycles successifs d'immersion-émersion. Remarquons la grande stabilité de la température au cours d'une série de mesures.

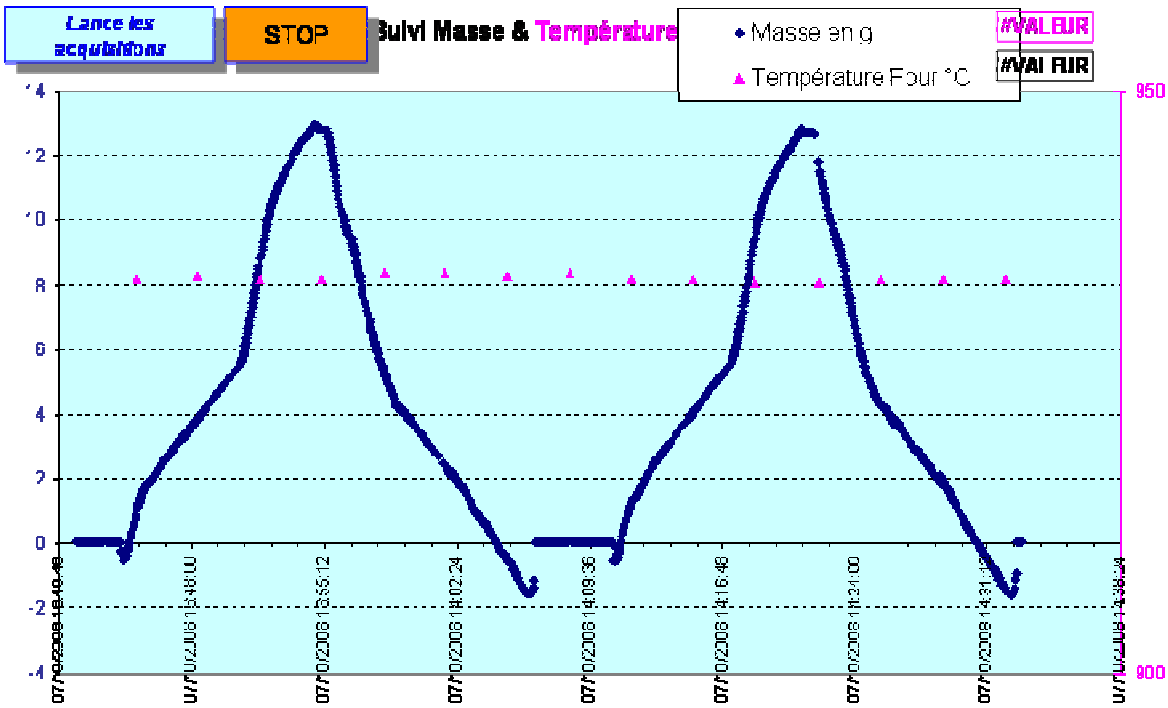


Figure VI-5. Copie de l'interface de contrôle et de suivi de la mesure de variation de masse enregistrée sur deux cycles d'immersion-émersion successifs dans le cas du système LiF/Al à 930 °C

De manière générale, les courbes obtenues en émersion sont beaucoup moins « propres » que celles obtenues en immersion. Sachant que la courbe d'immersion est suffisante pour extraire les paramètres auxquels s'intéresse cette étude, il a été convenu que le cycle total n'était pas indispensable : le temps d'acquisition se trouve réduit de moitié.

L'examen des systèmes après refroidissement permet de conclure quant à la bonne tenue des creusets en température, aucune cassure, ni fissure ne sont en effet observées[k]. Néanmoins, le démoulage étant délicat il a été prévu d'utiliser un creuset pour chaque série de mesure. L'examen post-refroidissement permet également de conclure quant à l'absence de pollution ou de contamination des phases pendant la mesure.

Connaissant la vitesse de descente, les variations de masse en fonction du temps sont traduites en fonction de la profondeur d'immersion du plongeur. Les quatre zones théoriques (décrites précédemment) de la courbe d'immersion expérimentale (*cf.* Figure VI-6

Figure VI-6) sont traitées séparément. La contribution de la remontée de niveau total, due au volume immergé du plongeur est retranchée des parties linéaires (zones 2 et 4) (*cf.* facteur $(r_0^2/(R^2-r_0^2)$ où R représente le rayon du creuset et r_0 le rayon du plongeur). La vitesse réelle d'immersion du cylindre (par rapport à la surface) est donc supérieure à la vitesse imposée. Les pentes des droites ainsi obtenues permettent de calculer les densités des phases salines et métalliques respectivement. Le traitement des parties courbes (zones 1 et 3), dans lesquelles se trouvent à la fois la contribution d'Archimède du plongeur et du ménisque, est détaillé dans le paragraphe suivant.

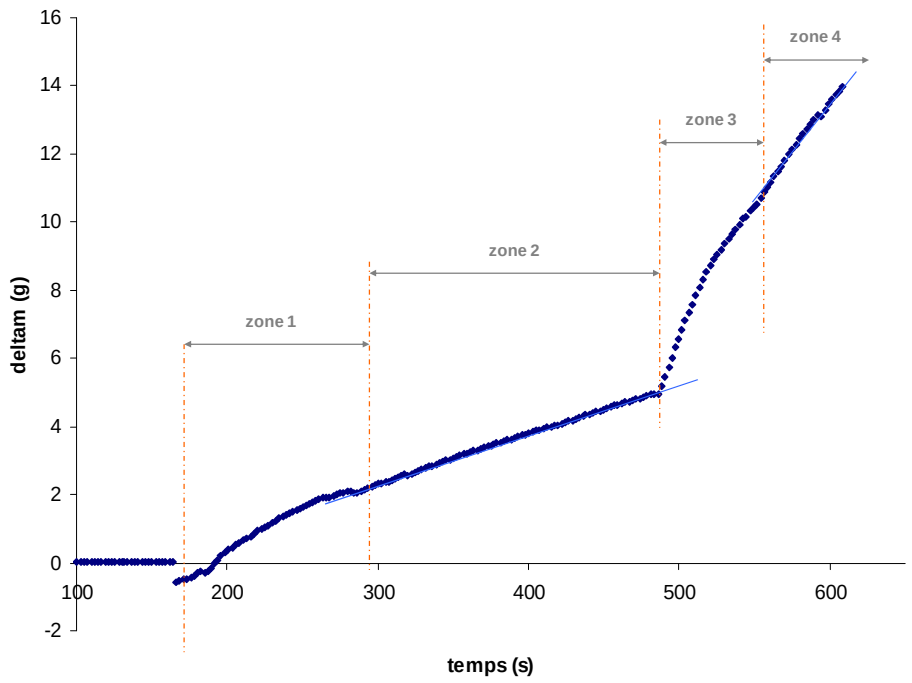


Figure VI-6. Evolution de la masse enregistrée au cours de l'immersion d'un plongeur (Ø = 12 mm) dans le système diphasique LiF-CaF_2/Bi à 810 °C (vitesse de descente = 52 µm/s)

[k] Des expérimentations réalisées sur le système LiF-AlF_3 (de 15 à 35 % en masse) au contact d'Al ou Al-Cu (60-40 % massique) ont montré que les creusets en BN ne résistaient pas au refroidissement.

VI. B. 4. 2. Méthodologie d'exploitation des courbes expérimentales obtenues

L'exploitation des parties courbes de la Figure VI-6 passe par la description de l'évolution de la forme du ménisque lors de l'enfoncement du plongeur. Il s'agit donc de déterminer exactement la forme d'une surface (ou d'une interface) fluide. La condition d'équilibre mécanique d'une interface séparant deux fluides est donnée par l'équation de capillarité de Laplace qui exprime la différence de pression ΔP créée entre les deux milieux par la présence de l'interface, en fonction des rayons de courbures locaux de cette interface :

$$\boldsymbol{\Delta P} = \boldsymbol{\gamma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad \textbf{(Eq. VI-4)}$$

où R_1 et R_2 représentent les rayons de courbures principaux de l'interface (suivant deux directions orthogonales) au point considéré (*cf* .Figure VI-7).

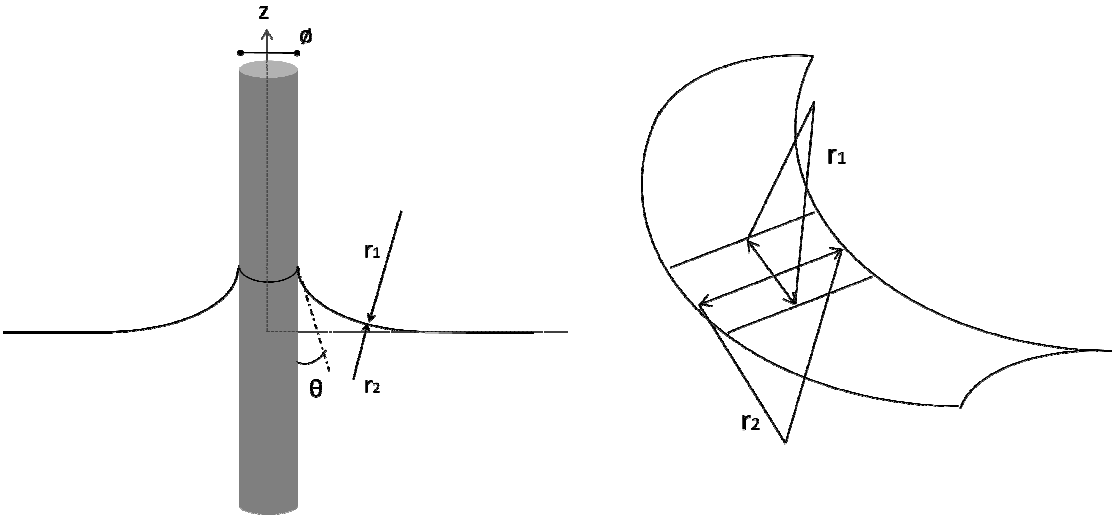


Figure VI-7. Grandeurs géométriques utilisées pour décrire la forme du ménisque

Dans le cas d'un solide cylindrique (Figure VI-8-b) raccordé à une surface plane à l'infini, cette équation se réduit à :

$$\boldsymbol{\gamma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \boldsymbol{\Delta\rho\, g\, z} \qquad \textbf{(Eq. VI-5)}$$

avec Δρ la différence de masses volumiques entre les phases en présence, g l'accéleration de la pesanteur et z la coordonnée le long de l'axe de symétrie (dont l'origine se situe au niveau de la surface libre du liquide). Cette équation bien connue n'admet pas de solution analytique[l]. La résolution du problème passe donc nécessairement par une étape de calcul numérique[m]. Compte tenu des valeurs (R = 17,5 mm et r_0= 6 mm), la condition du raccord plat à l'infini n'est pas forcément respectée. L'interface considérée est donc bornée et ce sont les rayons respectifs du creuset et du plongeur qui fixent les limites du ménisque. La latitude d'étalement

[l] Alors que dans le cas d'une lame mince infinie une solution analytique existe

[m] Tout comme pour une goutte posée

du ménisque, en tenant compte du raccordement du liquide sur le creuset est de 11,5 mm : "l'infini " dans ce cas est donc bien faible. Pour savoir si cela est suffisant ou non, il faut comparer cette distance à la constante capillaire du système a. Cette valeur représente la capacité d'une interface, de tension γ donnée, à se courber sous l'effet de la pesanteur. Elle est homogène à une longueur et s'exprime de la manière suivante :

$$\boldsymbol{a} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho\, g}} \qquad \textbf{(Eq. VI-6)}$$

Pour qu'une interface perturbée par la présence d'un solide redevienne plate, il faut se placer à une distance de l'objet nettement supérieure à a. Le respect ou non de la condition "quasi-infini" va dépendre de la valeur de a. Dans le cas du système modèle choisi LiF/Al, les constantes capillaires correspondant à chacune des interfaces sont, d'après la littérature : 3,5 mm pour l'interface LiF/Ar [11] et supérieure à 10 mm pour l'interface et LiF/Al [7]. Le cas de LiF est donc très discutable, et celui de LiF/Al non traitable en simulation par un raccord plat à l'infini classique. Dans le cas du système LiF-CaF_2/Bi, la situation devait être un peu plus favorable du fait de la forte densité du bismuth, mais sans certitude.

Les méthodes de calcul des volumes de ménisques limités à leurs deux extrémités, si elles sont décrites dans la littérature, n'ont jusqu'ici pas été mises en application ; les expérimentateurs se placent en général dans des conditions permettant d'utiliser la simplification du raccord quasi-infini (très grand creuset et plongeur de petite section). En l'absence totale de référence, nous avons donc développé en collaboration avec Véronique Ghetta une méthode de simulation permettant de calculer la forme d'un ménisque non infini[n].

Dans le cas d'un raccord plat à l'infini, le volume du ménisque concerné est compris entre la courbe décrivant l'interface et le plan xOy représentant la surface plate du liquide en l'absence de plongeur. Dans le cas d'un système où la longueur capillaire n'est pas petite devant le rayon du creuset, la surface du liquide n'est pas plate et prend l'aspect d'une goutte posée de grande taille (*cf.* Figure VI-8-a)) qui aurait un angle de contact de (θ -π/2) avec θ l'angle de raccord de l'interface sur le creuset. Lors de l'enfoncement du plongeur, l'interface initiale va prendre l'allure représentée sur la Figure VI-8-b). Cette évolution se fait à volume constant à condition que la ligne de contact du liquide sur les bords du creuset reste fixe. La déformation de l'interface "absorbe" à la fois la différence de volume créée par l'insertion du volume du plongeur et la création du ménisque côté plongeur. Par rapport à la forme de type "goutte posée" initiale (qui tient lieu de référence à l'instar de la surface plate xOy dans le cas du raccord infini), le volume du ménisque à calculer est représenté par la zone hachurée de la Figure VI-8-b).

[n] Seules les grandes lignes de la démarche utilisée sont données ci-dessous, une description plus complète sera faite dans une prochaine publication, actuellement en cours de rédaction.

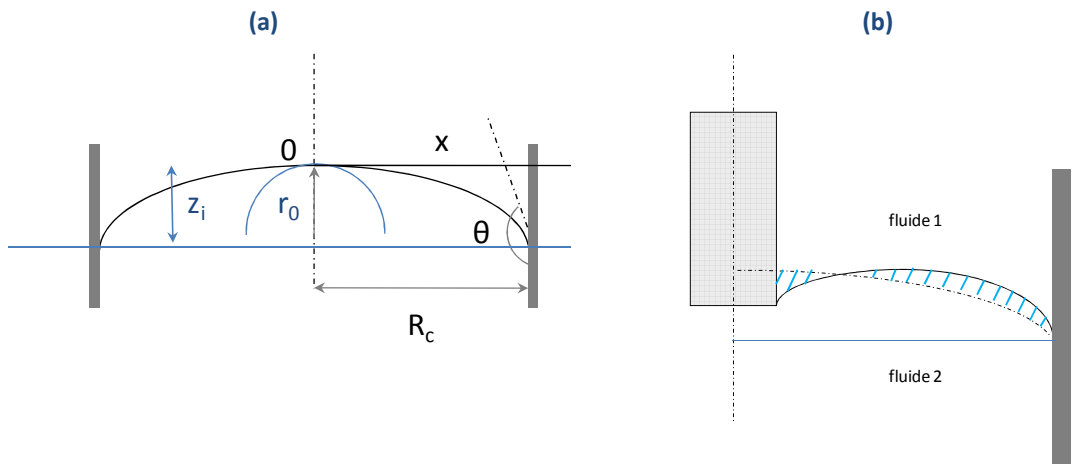


Figure VI-8. Représentations schématiques de diverses interfaces
(a) profil de la goutte posée
(b) surface réelle du ménisque

Les interfaces courbes de ce type appartiennent à une famille de formes de surface bien décrites par Padday [26]. Leur manipulation est plus complexe que celle des surfaces de gouttes traditionnelles qui ne dépendent que d'un seul paramètre : le rayon de courbure R_0 à l'origine sur l'axe 0Z. Elles dépendent ici des deux paramètres que sont les rayons de courbure locaux R_h et R_v. Les calculs par simulation numérique de ces interfaces permettent de remonter à l'évolution de la masse du ménisque dans le cas du raccord non-infini.

Les données physico-chimiques nécessaires aux calculs sont les mêmes que dans le cas d'une interface de type goutte posée : les densités des deux fluides situés de part et d'autre de l'interface, la tension interfaciale supposée et un angle de contact de départ pour le raccord sur le creuset. L'influence de la valeur précise de cet angle est assez faible. Tout comme la tension interfaciale, c'est une donnée que l'on peut *a priori* extraire de la meilleure concordance entre simulation et expérience. Du fait de la remontée du liquide dans le creuset lors de la fusion et des expériences d'immersion, cet angle est toujours un angle d'avance. Lors des expériences et dans le cas d'un système où le creuset est mal mouillé par l'interface, cet angle est toujours typiquement supérieur à 140°.

L'obtention de la tension interfaciale se fait par mise en concordance entre la courbe simulée pour une constante capillaire a supposée et la courbe expérimentale. La Figure VI-9 se reporte au second ménisque de la

Figure VI-6 VI-6, et correspond donc à l'interface LiF-CaF_2/Bi. La bonne concordance permet d'encadrer la valeur réelle de la tension d'interface entre 170 et 200 mN/m. La masse maximale (soit le dernier point des courbes modélisées avant divergence) permet de préciser sa valeur. La meilleure cohérence est observée pour une valeur de 185 mN/m. En effet la courbe à 200 mN/m surestime nettement le volume du ménisque maximal tandis que celle à 170 la sous-estime légèrement.

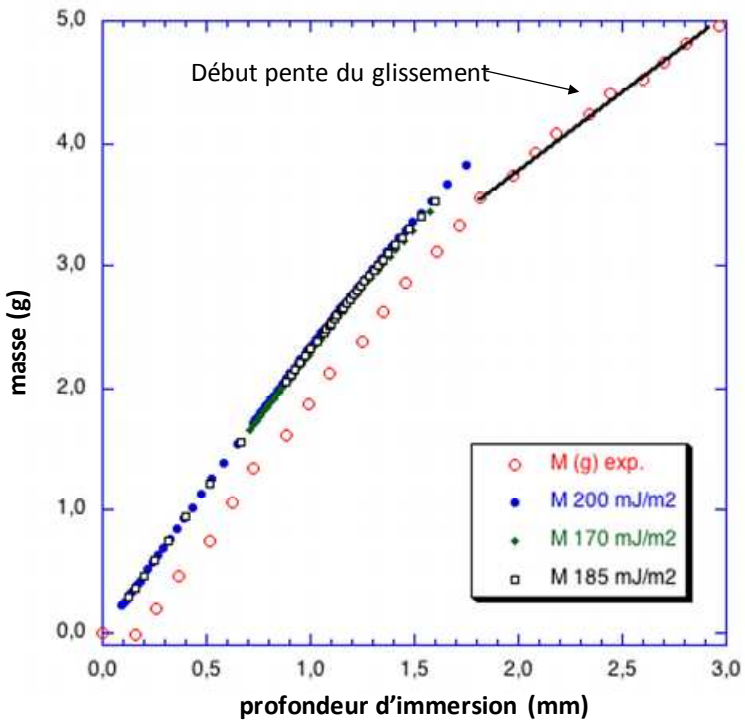


Figure VI-9. Comparaison entre courbe expérimentale (cas de l'interface LiF-CaF_2/Bi) et courbes simulées pour trois valeurs de tension interfaciale γ = 170, 185 et 200 mN/m

Le décalage à l'origine, qui n'est pas systématique suivant les conditions de l'expérience, conduit au démarrage de l'immersion à des valeurs négatives de Δm. Dans le cas présent de l'interface LiF-CaF_2/Bi, ce décalage est faible, mais il peut devenir très important, il est notamment bien visible sur la partie correspondant au premier ménisque (LiF-CaF_2/Ar) de la même expérience (*cf.* Figure VI-6). Dans le cas des forts décalages, ce phénomène est interprété par la présence d'une goutte résiduelle de liquide au bout du plongeur. La présence d'une telle goutte produit plusieurs effets :

- la « hauteur » de la goutte suspendue conduit à une anticipation du moment où le contact plongeur/liquide se produit, d'où un décalage en z général des courbes,
- le volume total du ménisque après contact est modifié, puisqu'il faut lui ajouter le volume de la goutte,
- les premiers points, au début de l'avancement du plongeur, correspondent à une courbure de liquide différente. Le liquide adopte une forme permettant un ménisque de type « mouillant », comme le montre la Figure VI-10 ; à ce moment, une partie de la masse du liquide est suspendue au plongeur (comme la goutte initiale) et donne bien lieu à des valeurs de Δm négatives.

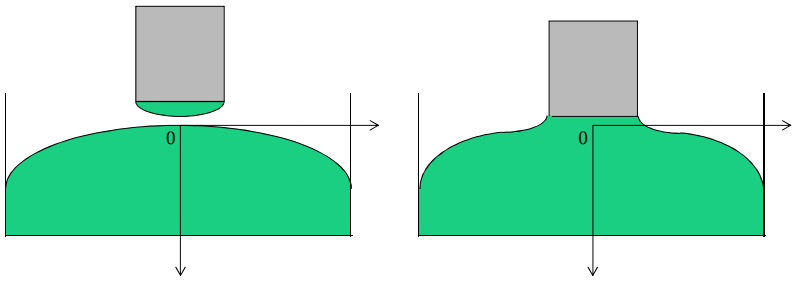


Figure VI-10. Représentation schématique du ménisque formé au moment du contact, en présence d'une goutte résiduelle sur la base du plongeur

La simulation des surfaces correspondantes peut se faire de la même manière que précédemment, sous réserve d'intégrer à la modélisation l'existence de cette goutte résiduelle de liquide.

VI. B. 4. 3. Résultats

i. Observations

La première remarque concerne la grande reproductibilité des courbes obtenues et ce, quel que soit le système étudié. Remarquons néanmoins :

- l'instabilité du signal lors de la première utilisation d'un plongeur neuf (dû vraisemblablement à l'échappement de bulles de gaz ou à la présence de poussières d'usinage) ; à chaque nouvelle utilisation, un premier cycle dit de nettoyage est effectué à blanc ;

- les décrochements présentant des valeurs de Δm négatifs, sur certaines courbes, qui sont *a priori* imputables à des réorganisations brutales du ménisque ou à la présence d'une goutte résiduelle. Dans le cas de forts décalages, l'exploitation des résultats est gênée et devra attendre l'achèvement de la modélisation complète « avec goutte résiduelle ». Ce travail mérite d'être poursuivi.

Dans certains cas, des problèmes d'accrochages successifs de la ligne triple sur le plongeur créent un effet apparent d'augmentation de la portion EF des courbes.

Le dépouillement des résultats obtenus permet de remonter à la densité des deux liquides, à la tension de surface du sel et à la tension interfaciale sel/métal.

ii. Densités et tensions interfaciales

Les résultats obtenus relativement aux calculs de densités sont présentés dans le Tableau VI-4.

Composé	Température (°C)	Littérature	Expérimental		Ecart (%)
		densités tabulées (g/cm^3)	densités calculées (g/cm^3) valeur moyenne	écart-type (g/cm^3)	
$LiF-CaF_2$	810	2,152 [27]	2,149	$9,57.10^{-2}$	0,14
Bi		9,351 [2]	9,334	0,20	0,18

Tableau VI-4. Comparaison des densités mesurées des systèmes $LiF-CaF_2$ et Bi à 810 °C aux données de la littérature

L'incertitude sur les valeurs des densités calculées en tenant compte des différentes sources d'erreur est de 10^{-4} g/cm^3. Le calcul des densités dans le cas particulier où celles-ci sont connues par ailleurs, constitue un bon moyen de valider la mesure de la température.

Les résultats obtenus relativement aux calculs de tensions de surface et d'interface sont présentés respectivement dans les Tableaux VI-5 et VI-6.

Interface	Température (°C)	Tensions de surface déterminées à partir des courbes expérimentales (mN/m)	Tensions de surface tabulées dans la littérature (mN/m)
LiF/Ar	930	255	232 à 930 °C d'après [12] 242 à 930 °C d'après [27]
$LiF-CaF_2/Ar$	810	*en cours d'acquisition*	212 à 1 000 °C d'après [28]

Tableau VI-5. Tensions superficielles de LiF à 930 °C et $LiF-CaF_2$ à 810 °C

Interface	Température (°C)	Tensions d'interface déterminées à partir des courbes expérimentales (mN/m)	Tensions d'interface tabulées dans la littérature (mN/m)
LiF/Al	930	*en cours d'acquisition*	673 à 1 000 °C d'après [7]
$LiF-CaF_2/Bi$	810	185	inconnue

Tableau VI-6. Tensions interfaciales liquide-liquide des systèmes LiF/Al à 930 °C et $LiF-CaF_2/Bi$ à 810 °C

La validité de la méthodologie ne sera définitivement acquise, que lorsque la valeur pour LiF/Al aura pu être extraite. La comparaison de cette valeur avec celle tabulée permettrait de conclure quant à la fiabilité de l'appareillage et de la modélisation associée. Compte tenu de l'avancement des travaux, nous poursuivrons l'argumentaire en considérant que la valeur obtenue pour l'interface $LiF-CaF_2/Bi$ est correcte. Remarquons que la valeur déterminée est plus faible que celle attendue (entre 300 et 500 mN/m). Il semblerait que la présence de CaF_2 tend à diminuer l'énergie de surface sel/métal.

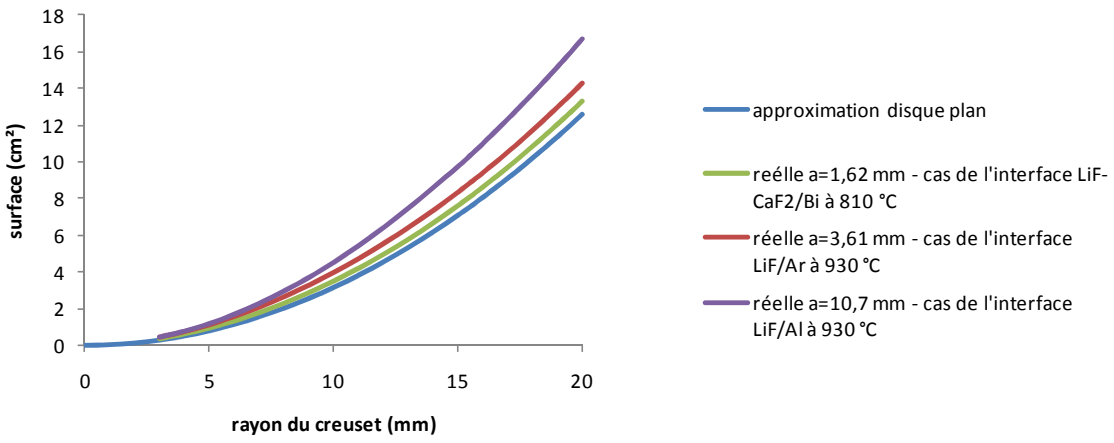
Pour évaluer la sensibilité de la détermination, il conviendrait de quantifier l'influence d'une variation de x % des données d'entrée du programme (r_0, R, ρ, Δρ, θ_i) sur la valeur en sortie de σ ou de γ.

VI. B. 4. 4. Applications

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet, par l'intermédiaire d'une analyse certes délicate, de déterminer (avec une précision qui reste à définir) une tension interfaciale entre un sel et un métal liquide, portés à haute température, à partir d'une simple mesure de masse, ce qui présente un avantage certain pour les systèmes non transparents et corrosifs, et pour ceux nécessitant l'utilisation d'une faible quantité de matière.

La méthode n'est *a priori* pas destinée à la mesure d'angle de contact de systèmes « enterrés » puisque l'angle varie continûment lors de la formation du ménisque et que dans la partie purement Archimède, l'angle est uniquement un angle d'avance (ou de recul pour le cas émersion). Sous réserve d'étendre la modélisation aux courbes d'émersion, la méthode devrait permettre de déterminer les angles d'avance et de recul[o], en fonction de paramètres liés à la nature du plongeur (rayon, état de surface, nature du matériau). Il serait ainsi possible de définir le domaine d'hystérésis du matériau plongeant (*e.g.* [23]). La largeur de ce domaine dépend de l'homogénéité chimique du solide en surface, ainsi que sa rugosité. Ce type d'étude présente un intérêt dans le cadre du développement d'un procédé mettant en jeu deux phases fluides en contact avec des parois solides d'un matériau que l'on cherche à qualifier.

L'introduction de la tension interfaciale mesurée dans un programme d'évolution de surface (*cf.* paragraphe 5.3 de l'Annexe pour la description des outils calculatoires) permet de visualiser la forme d'une interface donnée en condition d'équilibre, ainsi que son évolution sous l'action d'un champ de contrainte (gravité par exemple). Les valeurs réelles de surface de contact peuvent être ainsi déterminées. A titre d'exemple, la Figure VI-11 compare les valeurs exactes de la surface séparant une phase sel et une phase métallique, à l'approximation habituellement faite lorsqu'on prend la surface du disque plan. Cette comparaison est donnée en fonction du rayon du container cylindrique. La surface réelle tient compte des effets de courbure au voisinage de la paroi du creuset.



[o] Ce que ne permet pas la méthode de la goutte posée

Figure VI-11. Variation de l'aire réelle d'une interface de constante capillaire a donnée, en fonction du rayon du creuset

Remarquons que l'approximation surface plane sous-estime systématiquement les valeurs réelles des surfaces. Pour une interface donnée, plus la surface considérée est petite, plus l'erreur relative introduite par l'approximation surface plane est importante. En effet, les forces superficielles ne sont plus négligeables lorsque le volume de la masse liquide considérée devient faible par rapport à sa surface. *A contrario*, la distorsion introduite perturbe moins les grandes valeurs de surface. Pour un rayon donné, plus la constante capillaire du système étudié est grande, plus l'erreur introduite par l'approximation surface plane est importante. C'est d'ailleurs cette valeur de constante capillaire plutôt que celle de la tension interfaciale, qui conditionne les phénomènes où intervient la gravité.

Les valeurs calculées permettent ainsi de remonter à l'erreur faite sur le calcul des surfaces d'électrode liquide du Chapitre IV. D'après la Figure VI-12, pour un creuset de 2,8 cm de diamètre (rayon 14 mm), l'erreur faite sur la valeur de la surface de bismuth liquide avoisine les 8 %. L'utilisation de cathode liquide pour une détermination précise des paramètres électrochimiques passe nécessairement par une correction de l'erreur de surface.

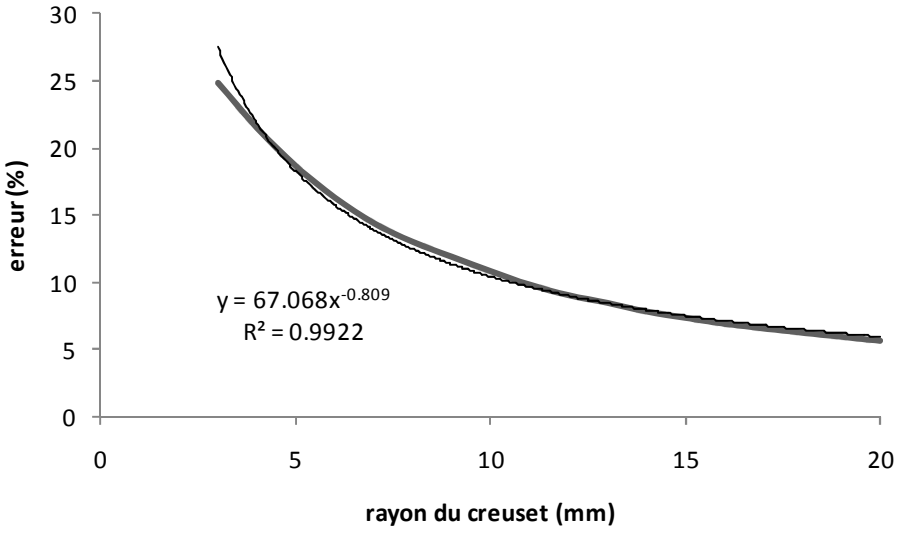


Figure VI-12. Estimation de l'erreur faite sur l'approximation surface plane ($(S_r-S_p)/S_r*100$) pour l'interface LiF-CaF_2/Bi à 810 °C en fonction du rayon du creuset

Enfin, la connaissance de la tension d'interface présente un intérêt immense pour l'étude des phénomènes liés à la dispersion de mélanges biphasiques [29]. Sa valeur intervient dans le calcul du rayon critique, paramètre qui gouverne la stabilité thermodynamique d'une émulsion. Connaître la valeur de la tension d'interface peut donc s'avérer utile pour prédire la capacité de coalescence d'un métal liquide en milieu sel fondu.

La valeur de la tension d'interface va servir à la modélisation de l'écoulement goutte-à-goutte obtenu avec le dispositif développé dans le chapitre précédent.

VI. C. Modélisation de l'écoulement en milieu fluorure

Dans le cadre du développement d'un dispositif cathodique à goutte de métal liquide, l'avancement des travaux en milieu chlorure a pu se faire sur la base des observations visuelles. La transposition du dispositif aux milieux fluorés par simple analogie de comportement s'avère ardue. En effet, le dimensionnement de l'injecteur et la prédiction du comportement à l'écoulement passent nécessairement par un calcul de simulation faisant intervenir la valeur de la tension interfaciale.

VI. C. 1. Dimensionnement

Il a été montré que le choix du diamètre d'injection du métal liquide adéquat était restreint par la nécessité d'obtenir un écoulement goutte-à-goutte. En effet, l'écoulement se fait en continu lorsque la pression hydrostatique du Bi liquide dans le réservoir[p] dépasse la pression de goutte P définie comme:

$$\boldsymbol{P} = \frac{2\gamma}{r} \qquad \textbf{(Eq.VI-7)}$$

avec r le rayon du capillaire d'injection

La limite supérieure du diamètre d'injection est donc fixée par la hauteur de la colonne de Bi. Pour un volume de métal liquide de 5 mL, des diamètres inférieurs à 0,3 mm devraient assurer l'écoulement goutte-à-goutte souhaité.

Connaissant la tension d'interface, les caractéristiques géométriques des gouttes obtenues à la sortie d'un « capillaire » de rayon donné peuvent alors être déterminées par un calcul numérique (*cf.* Figure VI-13).

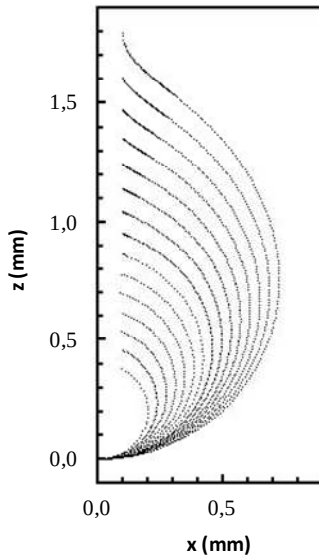


Figure VI-13. Formes de gouttes modélisées ; la plus grande des courbes correspond à la dernière forme stable donc à la goutte de volume maximal (ø = 0,2 mm)

[p] De diamètre intérieur maximisé à 15 mm

En tenant compte de la valeur de la tension interfaciale LiF-CaF_2/Bi mesurée, les gouttes de bismuth obtenues à l'extrémité d'un capillaire de diamètre 0,2 mm (pour rester homogène avec les études du Chapitre V) immergé dans LiF-CaF_2 porté à 810 °C, ont un volume maximal de 1,26 µL pour une surface de 5,66 mm² (ratio $\frac{V}{S}$= 0,22 mm). La valeur du volume maximal est à comparer au volume de 2,41 µL expérimentalement observé en milieu chlorure (*cf.* Chapitre V). En prenant pour valeur de la tension à l'interface LiCl-KCl/Bi une valeur réaliste de 250[q] mN/m [12], il advient une constante capillaire de 1,77 mm pour le système « modèle » LiCl-KCl/Bi, soit une valeur étonnement proche de celle du système LiF-CaF_2/Bi (a=1,62 mm), ce qui nous conforte dans le choix d'analogie effectué. Pour le vérifier, il conviendrait d'adapter la même méthodologie de détermination à l'interface Bi/LiCl-KCl.

VI. C. 2. Limitations

Cette modélisation suppose un comportement idéal et ne rend pas compte des variations de la tension interfaciale pouvant se produire au cours de l'électrodéposition, dues, entre autres, à l'évolution de la teneur en M de l'alliage Bi-M formé.

VI. C. 2. 1. Influence de la polarisation

La tension interfaciale se verra modifiée si une d.d.p. est appliquée au niveau de l'interface. Ce phénomène est connu sous le nom d'électrocapillarité:

$$\boldsymbol{\gamma(E) = \gamma^{\circ} - \frac{1}{2} C\,(E - E^{\circ})^2} \qquad \textbf{(Eq.VI- 8)}$$

avec C la capacitance de la double couche (en F/cm²) et E° le point de charge nulle

Le second membre de l'équation représente le terme d'abaissement d'énergie libre dû à la déformation de la polarisation des molécules en contact.

Qu'en est-il de l'influence de ce paramètre sur les tensions à l'interface sel fondu/métal liquide? Ukshe [30] montre que pour une interface Pb/KCl portée à 820 °C, le Δγ de polarisation n'excède pas 30 mN/m. Stepanov [31] arrivera à la même conclusion sur les systèmes Bi/$SrCl_2$-NaCl et Bi/$SrCl_2$-CsCl. Utigard [9] mesure, dans le cas d'une interface Al/cryolithe, un Δγ de polarisation de l'ordre de 80 mN/m. En rapportant ces valeurs en proportion relative, il semble que la polarisation d'une interface sel fondu/métal liquide donnée modifie la valeur de la tension d'interface à 10 % près.

Pour étudier plus spécifiquement le phénomène, il conviendrait d'adapter le dispositif expérimental de mesure de manière à venir polariser l'interface liquide-liquide. Cette modification paraît difficile à réaliser, sans introduire une modification des courbures des ménisques. La méthode de mesure par goutte posée s'avère mieux adaptée à ce type d'étude.

[q] Valeurs tabulées pour le système KCl/Bi sur une gamme de température allant de 860 à 940 °C

VI. C. 2. 2. Influence des concentrations

La présence d'un soluté dans l'une des deux phases liquides en contact modifie la tension d'interface. Donc, l'existence d'un transfert de solutés durant le processus de formation de la goutte induira une variation continue de cette tension interfaciale. Etant donné le procédé envisagé, l'influence majoritaire viendra certainement de la variation de composition de la goutte de métal qui, à mesure de l'électrolyse, s'enrichit en actinides. L'influence de la charge du métal en éléments lourds sur la valeur de la tension à l'interface sel fondu/métal liquide n'a jamais été quantifiée et paraît difficile à estimer. Néanmoins, le transfert du dispositif de mesure en boîte-à-gants active est envisageable.

VI. C. 3. Discussion

Le modèle développé dans le paragraphe précédent ne rend pas compte de l'influence d'une polarisation, de la présence d'un soluté ou de son transfert d'une phase à l'autre sur la nature ou la vitesse de l'écoulement. Certains de ces effets sont difficilement quantifiables. En revanche, il est possible d'estimer l'influence d'une variation jusqu'à +/-20 % de la valeur de la tension d'une interface de constante capillaire donnée sur les paramètres des gouttes obtenues (*cf.* Figure VI-14).

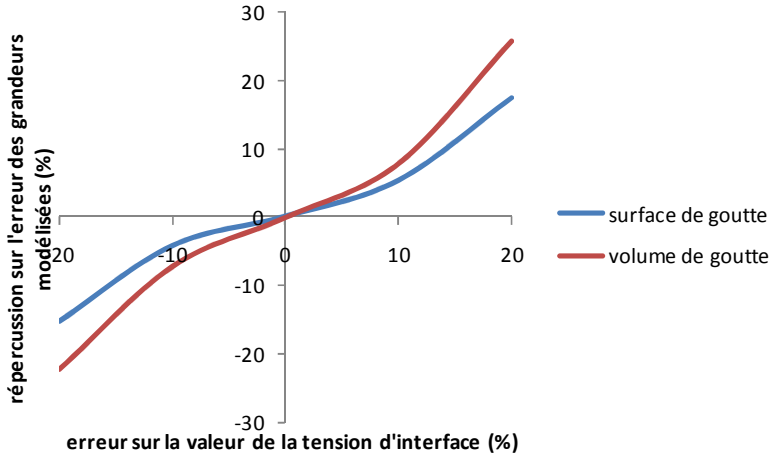


Figure VI-14. Erreur introduite sur le calcul de la surface ou du volume d'une goutte de Bi liquide en milieu LiF-CaF_2 à 810 °C (diamètre d'injection de 0,2 mm), par une variation de la tension interfaciale de x % sur la valeur calculée de 185 mN/m

La répercussion de cette erreur n'est pas une fonction linéaire. Une variation de +10 % de la tension d'interface introduit une variation de +5,3 % de la surface des gouttes obtenues, ce qui n'est pas catastrophique d'un point de vue procédé.

Des fluctuations locales de la tension interfaciale peuvent également apparaître, causées par une distribution de température, de concentration, ou de courants non homogènes sur la surface de la goutte. Ces variations conduisent à des phénomènes dits de turbulence interfaciale (effet Marangoni par exemple [32]) qui augmentent la part du courant de convection (comme observé lors des études sur « gouttes » du Chapitre V).

Quoi qu'il en soit, si l'influence de l'un des paramètres cités ci-dessus s'avère limitante, il faudra envisager de moduler le débit en fonction.

VI. D. Conclusion

La performance des procédés mettant en jeu des liquides est étroitement liée aux interactions s'exerçant au niveau des différentes interfaces. Pour pouvoir améliorer les échanges, il est essentiel de caractériser la morphologie, la structure et la chimie de surface des milieux, pour ensuite étudier les interactions complexes qui se produisent aux interfaces.

L'absence de données fondamentales, essentielles à la compréhension des phénomènes à l'interface sel fondu/métal liquide, nous a encouragés à développer une méthode de détermination des tensions interfaciales. Un appareillage spécifique pouvant fonctionner à haute température et adapté aux solvants fluorures corrosifs a été mis au point, ainsi que la procédure de détermination associée. Ces actions ont été développées au travers de diverses collaborations.

La mesure consiste à enregistrer les variations du poids d'un plongeur cylindrique immergé puis émergé à l'interface sel fondu/métal liquide. La détermination de la valeur de la tension interfaciale se fait par coïncidence entre la courbe expérimentale et la courbe modélisant le volume du ménisque. Cette dernière est obtenue par résolution numérique de l'équation capillaire de Laplace, rendant compte de la double courbure du ménisque déformé, la méthode restant à valider sur un système connu avec précision.

Néanmoins, la valeur de la tension interfaciale LiF-CaF_2/Bi obtenue permet de répondre à la faisabilité d'une transposition du dispositif d'étude à un système fluorure. En effet, les simulations prédisent des dimensionnements et des comportements proches de ceux obtenus en milieu LICl-KCl. Si la transposition aux fluorures n'a pu être effectuée expérimentalement, les données acquises nous permettent d'être confiants vis-à-vis de la possibilité de fonctionnement et de pilotage d'un dispositif fermé, où aucune visualisation ne sera possible.

Références bibliographiques du Chapitre VI

[1] Tensions superficielles des composés inorganiques et mélanges, B. Le Neindre, dossier Techniques de l'Ingénieur, K-476

[2] Smithells Metals Reference book, Seventh Edition, Edited by E.A. Brandes & G.B. Brook, 1992

[3] A. Portevin & P. Bastien, Met. Ind., 48, (1955) pp. 683-716

[4] A.D. Gerasimov & A.I. Belyaev, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Met., 5 (1958) p. 50

[5] E.A. Zhemchuzzhina & A.I. Belyaev, Fiz. Kim. Rasplav. Solei Shlakov, Nauk SSSR, Uralsk. Fillal, Inst. Elektrokim, Tr. Vses. Soveshch., Sverdlovsk, (1960) p. 207

[6] E.W. Dewing & P. Desclaux, Interfacial Tension of Aluminium in Cryolite Melts Saturated with Alumina, Metallurgical Transactions, 8B (1977) pp. 555-561

[7] T.A. Utigard & J.M. Toguri, Interfacial Tension of Aluminium in Cryolite Melts, Metallurgical Transactions, 16B (1985) pp. 333-338

[8] J. Li, K.X. Huang, Z.J. Wang, J. Liu & C.T. Guo, Jinshu Xuebao, B6-B10 (1990) p.26

[9] T. Utigard & J.M. Toguri, Electrocapillarity in the aluminum reduction cell, Metallurgical Transactions, 17B (1986) pp. 547-552

[10] M. Korenko & M. Ondercin, Interfacial Tension between aluminium and cryolite melts during electrolysis of the systems Na_3AlF_6-AlF_3-NaF-Al_2O_3, Journal of Applied Electrochemistry, 36 (2006) pp. 1347-1352

[11] T. Utigard, J. M. Toguri & T. Nakamura, Interfacial Tension and Flotation Characteristics of Liquid Metal-Sodium Flux Systems, Metallurgical Transactions, 17B (1986) pp. 339-346

[12] H. Moriyama K. Yajima & J. Oishi, Interfacial Tension between a Molten Fluoride Mixture and Liquid Bismuth, Journal of Chemical Engineering Data, 32 (1987) pp. 172-175

[13] M. Salanne, Modélisation atomique de sels fluorés à haute température, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2006

[14] Physico-Chemical analysis of Molten Electrolytes, V. Danek, Elveiser, pp. 306-312, 2006

[15] P. Kozakewitch, G. Urbain & M. Sage, Iron Coal Trades Review, 170 (1955) p. 963

[16] P. Kozakewitch & L.D. Lucas, Review of Metallurgy (1968) p. 589

[17] A. Silny & T.A. Utigard, Interfacial tension between aluminum and chloride-fluoride melts, Journal of Chemical Engineering Data, 41 (1996) pp. 1340-1345

[18] Z. Fan & T. Ostvold, Interfacial Tension Measurements between Liquid Aluminium & Cryolite Melts, Aluminium, 67 (1991) pp. 287-291

[19] A.V. Kurdyumov, G.A. Grigoriev, S.V. Inkin, E.V. Vygoskii & B.I. Stepanov, Soy. Non-Ferrous Met. Res., 2, 4 (1973) p. 211

[20] G. J. Janz, Journal of Physical Chemistry Ref. Data, 9 (1980) pp. 791-829

[21] H.L. Rosano, W. Gerbacia, M.E. Feinstein & J.W. Swaine, Journal of Colloid Interface Science, 36 (1971) p. 298

[22] J.F. Padday, A.R. Pitt & R.M. Pashley, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, I, 75 (1975) p. 1919

[23] I. Rivollet, Angles de contact et adhésion thermodynamique dans les systèmes non réactifs métal-alumine, Thèse de doctorat, INP de Grenoble, 1986

[24] D. Chatain, C. Vahlas & N. Eusthatopoulos, Etude des tensions interfaciales liquide-liquide et solide-liquide dans les systèmes à monotectique Zn-Pb et Zn-Pb-Sn, Acta Metallurgica, 32, 2, (1984) pp. 227-234

[25] I.V. Rukavishnikova, V.N. Lokett, A.S. Burukhin & V.N. Stepanov, The density and surface tension of high-temperature stratifying mixtures of alkali metal bromides and lithium fluorides, Russian Journal of Physical Chemistry, 80, 12 (2006) pp. 1902-1906

[26] J.F. Padday, A.R. Pitt & R.M. Pashley, Axisymmetric meniscus profiles, Journal of Colloid Science and Interface Science, 38, 2 (1972) pp. 323-334

[27] G.J. Janz, Molten Salts Handbook, Academic Press, New York, 1967

[28] S.A. Istomin, V.P. Chentsov, Eh.A. Pastukhov & V.V. Ryabov, Physicochemical properties of CaF_2-MgF_2, CaF_2-LiF, CaF_2-LiF-NaF eutectic melts, Rasplavy (en russe), 6 (2007) pp. 10-15

[29] K. C. Mills, E. D. Hondros & Zushu Li, Interfacial phenomena in high temperature processes, Journal of Materials Science, 40 (2005) pp. 2403-2409

[30] E.A. Ukshe, N.G. Bukun, D.I. Leikis & N.A. Frumkin, Electrochimica Acta, 9 (1964) 431

[31] V. P. Stepanov, Electrocapillary behavior of liquid bismuth in binary melts of strontium chloride with sodium and cesium chlorides, Russian Journal of Electrochemistry, 30, 8 (1994) pp. 935-940

[32] F. D. Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Academic Press, 1974

Conclusion générale

La recherche d'une solution au problème posé par le devenir à long terme des déchets d'origine nucléaire motive l'exploration de nouveaux champs de recherche. Parmi eux, la voie de la pyrochimie se présente comme une alternative séduisante et adaptée aux systèmes durables qui autoriseraient un recyclage intégral de tous les actinides. Les points délicats d'une telle option tiennent, d'une part, à la décontamination suffisante des actinides, difficiles à séparer chimiquement des lanthanides, et, d'autre part, aux contraintes liées à la mise en œuvre de milieux corrosifs à haute température. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un programme de recherche qui consiste à évaluer la potentialité des procédés électrolytiques menés en milieu sel fondu, vis-à-vis de la séparation actinides-lanthanides. Notre contribution à ce programme fut d'imaginer un procédé de séparation basé sur la mise en œuvre d'une cathode liquide à surface « renouvelée ». Trois années de recherche ont donc été consacrées à évaluer le potentiel d'innovation d'un tel concept. La démarche vise à éviter de s'investir à long terme dans un axe de recherche *a priori* prometteur, pour découvrir plus tard son incompatibilité vis-à-vis d'autres critères.

L'extraction électrolytique sur une cathode liquide réactive est une voie explorée pour la récupération groupée des actinides, qui se trouvent « dépolarisés » (donc plus faciles à récupérer) et « regroupés » sur l'échelle des potentiels. Or, les essais d'extraction (certains menés jusqu'à un stade de pilote) ont montré les limites d'un procédé électrolytique sur nappe de métal liquide, qu'elle soit statique ou agitée : les actinides se dispersent et les rendements faradiques sont faibles. Face à ces difficultés, une solution technique doit être proposée pour assurer un renouvellement de l'interface sel/métal. L'objet de ces travaux est d'évaluer la faisabilité de mise en œuvre d'une électro-extraction dynamique sur gouttes de métal liquide. Le concept présente l'avantage théorique de conduire à des processus électrolytiques d'une grande reproductibilité, puisque à chaque goutte correspondrait une nouvelle électrode.

La séparation An-Ln sur cathode liquide (de Cd ou de Bi) éprouvée en milieu chlorure s'avère moyennement sélective, la répartition des potentiels de réduction des deux familles An et Ln étant moins favorable que sur électrode solide inerte. L'utilisation d'autres solvants et d'autres substrats cathodiques liquides devrait pouvoir rendre le procédé plus sélectif. La répartition des potentiels de réduction des éléments (An et Ln) pris séparément dissous dans divers solvants fluorés, conditionnés sur trois substrats cathodiques (Ga, Bi et Pb) a été établie sur la base des données thermodynamiques. La comparaison des résultats a conduit à sélectionner le couple le plus prometteur au regard des exigences d'un procédé de séparation (récupération ultérieure des An pour la refabrication de combustible et gestion des déchets produits). L'extraction des actinides dissous en milieu LiF-CaF_2 porté à 810 °C sur cathode liquide de bismuth devrait être suffisamment sélective. Ce choix repose en particulier sur la faisabilité d'une distillation du bismuth en vue de son recyclage. Les données disponibles sont loin d'être suffisantes pour proposer une évaluation complète. Néanmoins, il ressort de l'étude « en limite de solubilité » qu'une séparation An-Ln quantitative est théoriquement réalisable : les calculs menés avec Nd et Pu (les données sur l'américium n'étant pas disponibles) prédisent des écarts de potentiel « en situation réelle » suffisants (supérieurs à 250 mV). Le choix des milieux fluorures repose sur la possibilité d'un confinement par simple vitrification. Ce choix a donné à la suite de ces travaux un caractère très technologique.

Certains paramètres de l'étude étant désormais définis (nature et composition du solvant, température, nature du substrat cathodique), les travaux se sont naturellement dirigés dans trois des directions à aborder dans le cadre de la conception d'un procédé électrolytique :

1. l'étude fine des mécanismes de transport, de transfert et de transformation aux interfaces (Chapitre IV);
2. la conception, la réalisation et la mise en œuvre d'un petit dispositif d'étude adapté à la problématique (Chapitre V);
3. la modélisation et la simulation des processus dans un but de dimensionnement et de contrôle opératoire (Chapitre VI).

1. Notre contribution à l'étude du mécanisme réactionnel a consisté à éprouver la faisabilité de la mise en œuvre d'une cathode « classique » de Bi liquide dans le solvant choisi (LiF-CaF_2). L'étude de la réduction électrochimique du Nd, choisi comme système d'étude dans la suite de ce travail a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- En milieu chlorure fondu (LiCl-KCl à 450 °C), l'utilisation des techniques électrochimiques transitoires a confirmé que Nd^{III} se réduit sur cathode liquide de Bi en une seule étape. Cette réduction se produit dans le mur du solvant. La réaction est cinétiquement limitée par le transport diffusif en solution saline.
- En milieu fluorure fondu (LiF-CaF_2 à 810 °C), les expérimentations à l'aveugle et leurs interprétations se sont révélées plus délicates que celles en chlorure. Néanmoins, les essais exploratoires ont permis de situer le potentiel de réduction du Nd^{III} dans la fenêtre inactive du solvant, à 120 mV du mur cathodique. Cette valeur permet de valider une partie des calculs menés en amont. L'acquisition des autres paramètres électrochimiques, tel que le coefficient de diffusion, n'a pu aboutir.
- Les hautes températures devraient accélérer les constantes de transport ; dans le cadre du projet proposé, c'est sans doute le mouvement de convection crée par la chute périodique des gouttes qui imposera sa vitesse, ce qui reste à démontrer.

2. La faisabilité d'une électrolyse sur gouttes de métal liquide, qui s'inspire des techniques analytiques de polarographie, implique de démontrer que :

- la technologie de formation maîtrisée de gouttes polarisables est transposable aux fluorures fondus corrosifs ;
- une électrolyse quantitative est réalisable, dans des limites raisonnables de temps.

Cette partie des travaux s'est focalisée sur l'aspect technologique, car plus critique. Parallèlement aux études électrochimiques, il s'agissait donc de développer un dispositif cathodique capable de produire des gouttes de Bi liquide polarisables dans le milieu salin choisi (LiF-CaF_2 porté à 810 °C). L'étude bibliographique a révélé que les rares dispositifs qui pouvaient être considérés comme « analogues » se limitaient aux sels chlorés. La phase de conception a consisté à repenser entièrement la technologie afin de proposer un dispositif expérimental évolutif. Ce dernier s'assimile à une « seringue » en BN contenant le Bi liquide, située au-dessus du sel fondu, dont seule l'extrémité « capillaire » amovible est immergée en phase saline. La formation des gouttes et leur polarisation sont assurées par un piston en graphite dont le mouvement peut être précisément contrôlé, si le joint liquide joue correctement son rôle. Etant donné les difficultés rencontrées lors du dimensionnement, il a été proposé de valider dans un premier temps le principe d'injection du métal liquide en milieu chlorure fondu LiCl-KCl à une température plus faible. Cette étape a nécessité d'équiper le laboratoire d'un four entièrement transparent destiné à la visualisation des phénomènes. Les essais exploratoires ont conduit à:

- mettre au point les conditions et le protocole opératoire permettant d'étudier et de contrôler l'écoulement goutte-à-goutte du Bi liquide en milieu salin (non sans difficulté);

- améliorer la technologie à travers l'étude du comportement électrochimique du Nd sur goutte pendante;
- identifier les paramètres qui gouvernent l'efficacité globale de l'électrolyse (volume et débit de gouttes).

A ce jour, la faisabilité d'une électrolyse exhaustive reste à démontrer. Des propositions d'évolution du dispositif ont été données : un compartiment cathodique fait de multi-gouttes dispersées devrait permettre de réaliser des études d'extraction quantifiables.

3. La connaissance des données de base gouvernant l'équilibre et la dynamique des systèmes diphasiques est indispensable pour envisager une transposition du dispositif au milieu fluorure choisi. L'absence de ces données fondamentales nous a encouragés à développer une méthode de détermination des tensions interfaciales, sur la base des techniques existantes. Un appareillage spécifique d'immersion-émersion pouvant fonctionner à haute température a été adapté aux milieux d'étude. La mise au point de la procédure de détermination associée a impliqué une compréhension fine des phénomènes mis en jeu lors de la mesure. La principale difficulté tient à la modélisation des courbes expérimentales, la procédure est actuellement en cours d'optimisation. Une valeur de 185 mN/m a été obtenue pour le système LiF-CaF_2 au contact du Bi liquide à 810 °C. La connaissance de cette valeur autorise les simulations qui montrent que le système LiCl-KCl/Bi à 450 °C était un bon « simulant » du système LiF-CaF_2/Bi à 810 °C. Quoi qu'il en soit, la valeur de la tension interfaciale est essentielle à l'industriel qui cherchera à dimensionner le procédé.

L'ensemble de ces travaux a donc permis d'acquérir les outils nécessaires à une transposition des études sur « goutte(s) » dans le milieu fluorure choisi. Ces outils sont :

- la réponse électrochimique du Nd en milieu fluorure nécessaire au suivi en aveugle (Chapitre IV),
- le dispositif cathodique dimensionné de façon adéquate (Chapitre V),
- les données physico-chimiques et les outils de calcul nécessaires aux prédictions (Chapitre VI).

Le bilan général de l'étude tend à démontrer le potentiel d'innovation du procédé proposé puisque rien de rédhibitoire n'a été dégagé. Ces études contribuent également à une meilleure compréhension de la chimie des solvants aux hautes températures.

Les travaux illustrent l'étendue des incertitudes et donc la difficulté de faire des projections s'agissant par exemple :

1. des performances de séparation Am-Nd, l'américium étant l'actinide mineur le plus difficile à extraire,
2. du comportement en extraction sur gouttes,
3. ou de l'influence du transfert de solutés sur la nature et la vitesse de l'écoulement.

Quant à savoir si cette étude exploratoire sera poursuivie, l'avancement des recherches n'en incombe pas à la seule volonté des chercheurs. La mise en œuvre du projet nécessiterait un grand nombre d'études allant du développement d'un petit pilote à la maîtrise totale du génie du procédé. A moyenne échéance, la poursuite de ce travail consisterait :

1. à tester les performances d'extraction du Nd dissous en milieu LiF-CaF_2 sur nappe de bismuth liquide, avant de passer aux essais de séparation Pu-Nd en actif pour un rapport de concentration représentatif, afin de disposer d'un comparateur viable ;

2. à déterminer la cinétique d'extraction du Pu dissous en milieu LiCl-KCl d'abord sur une goutte de Bi liquide, puis sur plusieurs pour établir la corrélation entre débit et rendement, afin d'ajuster au mieux le débit de gouttes ;
3. à étendre le travail de simulation nécessaire à la détermination des tensions interfaciales à la totalité des systèmes sel/métal, ainsi qu'aux courbes d'émersion.

L'analyse globale des résultats obtenus fait ressortir l'ampleur de la tâche qui reste à accomplir vis-à-vis d'un procédé global de traitement pyrochimique. Les inconnues sont, à ce jour, trop nombreuses pour envisager un déploiement industriel de ces techniques à court ou moyen terme. Ce travail est un exemple de ce qu'il reste à développer en termes de connaissances de base dans ces milieux, où il faudra du temps pour atteindre le même niveau de maturité que celui acquis dans les milieux aqueux. Les recherches méritent d'être complétées de façon à disposer, à terme, de suffisamment de données techniques pour être à même de prendre une décision sur le meilleur mode de gestion des déchets à vie longue.

On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ;

on ne voit que ce qui reste à faire.

Marie Curie

Annexes Techniques et Dispositifs expérimentaux

Sommaire de l'Annexe

1. Matériels ---------- III

1. 1. Réactifs chimiques ---------- III

1. 1. 1. Caractéristiques des sels et des solutés ---------- III

1. 1. 2. Préparation et purification ---------- IV

i. Sels ---------- IV

ii. Bismuth ---------- IV

1. 2. Matériaux ---------- V

2. Méthodes d'analyse ---------- VI

2. 1. Techniques électrochimiques in situ ---------- VI

2. 1. 1. La voltampérométrie cyclique ---------- VI

2. 1. 2. La voltampérométrie à vague carrée ---------- VI

2. 1. 3. Les électrodépositions ---------- VII

2. 2. Techniques physico-chimiques de caractérisation ex situ ---------- VII

2. 2. 1. La microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) ---------- VII

2. 2. 2. La spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) ---------- VII

3. Mise en œuvre des études électrochimiques en milieu fondu ---------- VIII

3. 1. Les équipements ---------- VIII

3. 1. 1. Le four ---------- VIII

3. 1. 2. La cellule de travail ---------- VIII

3. 1. 3. Les circuits externes : vide, gaz et refroidissement ---------- VIII

3. 1. 4. Les dispositifs d'étude ---------- X

3. 2. Procédure expérimentale ---------- XIII

3. 2. 1. Montages expérimentaux ---------- XIII

3. 2. 2. Déroulement type d'une expérience ---------- XIII

4. Partie expérimentale liée au développement du dispositif cathodique à gouttes de métal liquide XIV

4. 1. Le four transparent ---------- XIV

4. 1. 1. Concept ---------- XIV

4. 1. 2. Fabrication ---------- XV

4. 1. 3. Mise en service ---------- XVI

4. 2. Le dispositif expérimental ---------- XVI

5. Partie expérimentale liée aux mesures de tension interfaciale haute température ---------- XVIII

5. 1. Le dispositif expérimental ---------- XVIII

5. 2. Le protocole de mesure ---------- XXI

5. 3. Les outils calculatoires ---------- XXI

Références bibliographiques de l'Annexe ---------- XXIII

L'annexe est consacrée à la description détaillée des techniques et des dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de cette étude. Il a été convenu de la placer en fin d'ouvrage pour un meilleur confort de lecture.

1. Matériels

L'ensemble des réactifs et des matériaux mentionnés dans le manuscrit sont décrits ci-après.

1. 1. Réactifs chimiques

1. 1. 1. Caractéristiques des sels et des solutés

Les propriétés des réactifs chimiques utilisés sont compilées dans le Tableau A-1.

Composés		Pureté (%)	Référence	Aspect	Masse molaire (g/mol)
chlorures	LiCl-KCl eutectique	99,99	ALDRICH 479330-200G	Granules blanches	55,56
	AgCl	99,9	ALDRICH 227927-50G	Poudre blanche	143,32
	$NdCl_3$	99,99	ALDRICH 449946-5G	Granules vertes	250,60
fluorures	LiF	99,995	ALDRICH 7789-24-4-100G	Blocs préfondus	25,94
	CaF_2	99,95	MERK 1-028-42-0100-1KG	Poudre blanche	78,07
	NdF_3	99,99	ALDRICH 30-916-8-10G	Poudre rose	201,23
métaux	Bi	99,999	GOODFELLOW B1006110/5	Grenaille ø < 7 mm	208,98
	Al	99,999	ALDRICH 202576	tige ø 3 mm x L 10 cm	26,98
gaz	Ar	99,9999	Air Liquide N60 [H_2O] < 0,6 ppm, [O_2] < 0,1 ppm	-	39,95
	HCl	99,995	Praxair 2,5 LB	-	36,45

Tableau A-1. Propriétés des produits chimiques utilisés

L'ensemble des produits chimiques solides, bruts ou purifiés, est stocké au laboratoire dans un dessiccateur maintenu sous vide.

1. 1. 2. Préparation et purification

i. Sels

Un traitement spécifique des sels est réalisé afin d'éliminer toute trace d'eau ou d'oxygène et ainsi éviter la formation d'ions oxyde et/ou d'oxyfluorures au sein du milieu réactionnel.

La méthode de purification retenue consiste en deux traitements successifs : un chauffage sous vide poussé par paliers de température et un bullage de HCl(g) dans le sel fondu. Dans le cas des fluorures, où le bullage d'HCl ne devrait pas modifier la nature de l'électrolyte, il a été montré que cette purification permettait une diminution significative du taux d'oxydes de l'ordre de cinq unités de potentiel oxobasique [1].

Les sels sont donc intimement mélangés en proportion eutectique dans un creuset en carbone vitreux. Le chauffage se fait ensuite sous vide par incrément de température (sur environ 48 heures). Après avoir atteint un vide satisfaisant[i], le vide est cassé et le sel est fondu sous circulation d'argon. La déshydratation est effectuée par un bullage d'HCl(g) au travers d'un tube en carbone vitreux dont l'extrémité est immergée dans le sel, pendant une trentaine de minutes. Le refroidissement se fait lentement sous circulation d'argon. Le bloc de sel obtenu est facilement démoulable (*cf*. Figure A-1).

Figure A-1. Photographie d'un bloc de LiF-CaF_2 obtenu après purification

ii. Bismuth

La grenaille de bismuth est d'abord décapée dans une solution de soude à 5 M sous ultrasons, puis lavée à l'alcool avant d'être mélangée à du sel LiCl-KCl contenu dans un tube en quartz. L'ensemble est fondu à 450 °C sous balayage d'Ar, puis un bullage d'Ar pendant une trentaine de minutes est effectué dans la phase métal fondu qui a sédimenté. Le bismuth obtenu après refroidissement se présente sous la forme d'un bloc dense facilement détachable du bloc de sel (*cf.* Figure A-2). Les blocs sont conservés dans de l'huile de paraffine, concassés le cas échéant, et nettoyés à l'acétone avant toute utilisation.

[i] La valeur du vide est un bon indicateur de la teneur en oxyde résiduelle du bain.

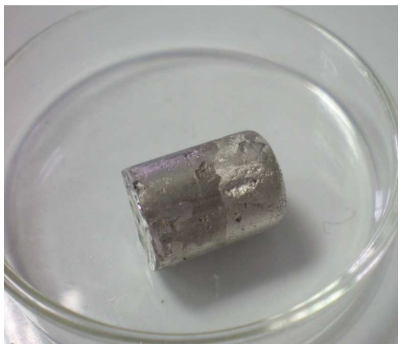


Figure A-2. Photographie d'un bloc de Bi obtenu après purification

1. 2. Matériaux

Les qualités des matériaux de structure utilisés pour la fabrication des contenants et des électrodes, ainsi que leur provenance sont rassemblées dans le Tableau A-2.

Matériaux		Qualités	Fournisseur
Matériaux transparents	Pyrex	T < 450 °C	Verre et Equipements*
	Quartz	T < 700 °C	
Matériaux carbonés	Carbone vitreux	Qualité Sigradur	SGL Carbon*
	Graphite	Qualité ATJ 49	Graphitec*
Céramique	Alumine	99,7 %	Sceram*
Métaux	Inconel®	Type 625	SUMIX*
	INOX	Type 316	
	Ag	Ø 1mm, bobine, pureté 99,99 %	GOODFELLOW
	W	Fil rectiligne Ø 1mm, l 50 cm, pureté 99,9 %	
	Mo	Ø 0,5 mm, bobine	
	Pt	Ø 0,5mm, pureté 99,99 %	
Réfractaires	BN	Grade HIP matériau élaboré par pressage isostatique à chaud sans ajout d'agents de frittage type B_2O_3 sensibles à l'attaque par le bain fondu d = 2,20 g/cm^3 Taux de porosité < 0,2 % Impuretés B_2O_3 < 0,1 %, O_2 < 0,5 %	MCSE*/ GOODFELLOW

Tableau A-2. Données relatives aux matériaux utilisés pour la mise en œuvre des sels fondus (*fourniture à façon)

2. Méthodes d'analyse

Ce paragraphe est consacré à la description des méthodes analytiques de suivi et de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de cette étude.

2. 1. Techniques électrochimiques in situ

L'acquisition des données électrochimiques est réalisée à l'aide d'un potentiostat Autolab PG STAT30 (Metrohm) capable de délivrer des courants de 10 A, couplé à un système d'acquisition numérique informatisé à l'aide du logiciel GPES version 4.9.

2. 1. 1. La voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail (WE) un potentiel variant linéairement dans le temps, entre deux bornes imposées, de façon cyclique, et à enregistrer l'évolution du courant en fonction du potentiel. Le voltampérogramme cyclique qui en résulte (*cf.* Figure A-3) comporte un ou plusieurs pics (ou vagues) caractéristiques d'une réaction à l'électrode. Par convention, les courants négatifs sont associés à des phénomènes de réduction, tandis que les courants positifs sont associés aux phénomènes d'oxydation.

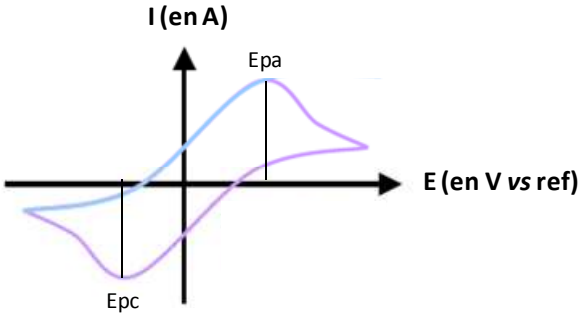


Figure A-3. Représentation schématique d'un voltampérogramme cyclique

L'enregistrement du signal débute à partir du potentiel d'équilibre de la solution, le balayage est initié dans le sens de la réduction avec des vitesses s'échelonnant entre 3 et 500 mV/s.

Dans le cas des chlorures fondus, l'électrode de référence choisie est Ag/AgCl obtenue en mettant un fil d'Ag au contact d'une solution obtenue en dissolvant AgCl (0,75 mol/L) dans le mélange eutectique. Son potentiel est de –1,051 V à 450 °C par rapport à l'électrode normale au chlore [2]. Dans le cas des fluorures fondus, l'électrode de quasi-référence consiste en un fil de platine immergé dans le sel.

2. 1. 2. La voltampérométrie à vague carrée

Cette méthode, dérivée de la voltampérométrie cyclique, consiste à imposer un potentiel dont la variation en fonction du temps consiste en une progression par paliers, synchronisée à chaque marche avec deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée et de signe opposé. Le courant différentiel résultant est calculé en retranchant les deux courants mesurés à la fin de chaque impulsion.

2. 1. 3. Les électrodépositions

En régime transitoire, il est possible d'opérer en mode potentio- ou galvanostatique :

- Une électrolyse à potentiel imposé, également appelée électrolyse potentiostatique, permet un meilleur contrôle de la réaction électrochimique se déroulant à la cathode et donc une meilleure sélectivité ; cependant elle nécessite un potentiostat de puissance capable de délivrer un courant et une tension de sortie élevés, et requiert une électrode de référence stable.
- L'électrolyse à intensité imposée, ou électrolyse galvanostatique, est le mode le plus utilisé industriellement ; elle impose une vitesse globale à la réaction.

2. 2. Techniques physico-chimiques de caractérisation ex situ

2. 2. 1. La microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la morphologie d'une surface. Couplée à une sonde de microanalyse dispersive en énergie, elle autorise l'identification des éléments présents au sein de l'échantillon. Le microscope permet d'acquérir des images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés : les clichés obtenus en électrons secondaires sont plus sensibles à la topologie de surface, tandis que les clichés obtenus en électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques : plus une région est claire, plus les éléments constitutifs de la zone analysée ont un Z élevé. Les analyses MEB-EDS ont été réalisées au CMTC[ii] par V. Ghetta sur un appareil JEOL JSM 6400. La préparation des échantillons à analyser consiste en un enrobage à chaud dans une résine carbonée, suivi, dans le cas de l'observation de coupes, d'un polissage micrométrique.

2. 2. 2. La spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES)

Cette technique est utilisée pour déterminer la concentration d'un (ou plusieurs) élément(s) en solution. L'appareil utilisé est un ACTIVA M de chez Jobin-Yvon. Les analyses ont été réalisées avec le support technique de C. Laluc. L'échantillon de sel prélevé est préalablement dissous dans une solution dépendant de la nature du sel (*cf.* Tableau A-3). La solution diluée, puis filtrée, est ensuite vaporisée dans un plasma d'argon (puissance 1 000 W) maintenu à très haute température. Un photodétecteur UV-visible récupère la lumière émise par le plasma contenant les éléments atomisés de la solution. La comparaison avec des échantillons témoins de concentrations connues, permet d'obtenir la concentration des éléments contenus dans l'échantillon initial. La limite de détection reste inférieure à quelques mg/L.

Type de PE	Chlorures	Fluorures
Solution de dissolution	HNO_3 1 M	HNO_3 3 M + $Al(NO_3)_3$ 1 M (90 °C)

Tableau A-3. Protocoles de dissolution des PE salines

[ii] *cf.* www-cmtc.inpg.fr

3. Mise en œuvre des études électrochimiques en milieu fondu

Ce paragraphe est consacré à la description des dispositifs et des techniques expérimentales mis en œuvre dans les Chapitres IV et V.

3. 1. Les équipements

3. 1. 1. Le four

Le four (PEKLY) est constitué d'un cylindre tubulaire (diamètre interne 75 mm) à résistance de Kanthal, entouré d'un matériau isolant sur lequel est fixée une grille de protection. La température maximale est de 1 000 °C. Le four est équipé d'un thermocouple platine/platine rhodié gainé dans un tube d'alumine, servant à la régulation thermique. Un second thermocouple, situé à proximité du puits, sert de sécurité en cas de surchauffe. La température du four est contrôlée à +/- 1 °C par un régulateur PID Eurotherm programmable de type MS30. La température au sein du bain fondu est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type S (Themo-Est, TA350). Avec les configurations retenues, il convient d'imposer des températures de consigne de :

- 510 °C pour atteindre une température de 450 °C dans LiCl-KCl fondu ;
- 880 °C pour atteindre une température de 810 °C dans LiF-CaF_2 fondu.

3. 1. 2. La cellule de travail

La cellule se compose de deux parties distinctes : la partie inférieure appelée corps du réacteur, et la partie supérieure, ou tête, qui est équipée de plusieurs piquages permettant le passage étanche des électrodes, et d'entrées et sorties de gaz. L'étanchéité entre le corps et la tête est assurée par le serrage d'une bride (EVAC) autour de joints toriques polymères dont la tenue maximale en température est de 250 °C (ce qui impose de déporter en « zone froide » le système d'étanchéité).

3. 1. 3. Les circuits externes : vide, gaz et refroidissement

Le circuit de vide est utilisé pour la purification des solvants. Le vide est fait en aval de la cellule au moyen d'une pompe à palettes. La pompe est protégée par une vanne à vide permettant son isolement et les gaz aspirés sont confinés dans un piège rempli de silica gel. Le montage permet d'assurer un vide (mesuré à l'aide d'un vacuomètre Vacuubrand VAP 5) de l'ordre de 0,1 mbar.

La cellule est associée à un circuit de gaz à tubulures de téflon permettant, d'une part, de la maintenir sous atmosphère d'argon et, d'autre part, de faire circuler un gaz chlorurant.

Le réacteur est maintenu sous une pression d'argon de 1 bar durant les expériences en chauffe ; le réglage du débit (balayage Q = 2 à 4 L/h, bullage Q = 1 à 2 L/h) se fait à l'aide d'un débitmètre.

Un circuit d'HCl(g) sous une pression de 1 bar est utilisé pour les purifications. L'HCl(g) résiduel est piégé en sortie de cellule dans deux barboteurs successifs contenant de la soude 5 M, dont

le pH est contrôlé régulièrement. Afin d'éviter un éventuel retour d'eau dans la cellule, un flacon de garde est placé en amont des deux barboteurs.

L'ensemble des circuits est représenté schématiquement sur les Figure A-4 et Figure A-5.

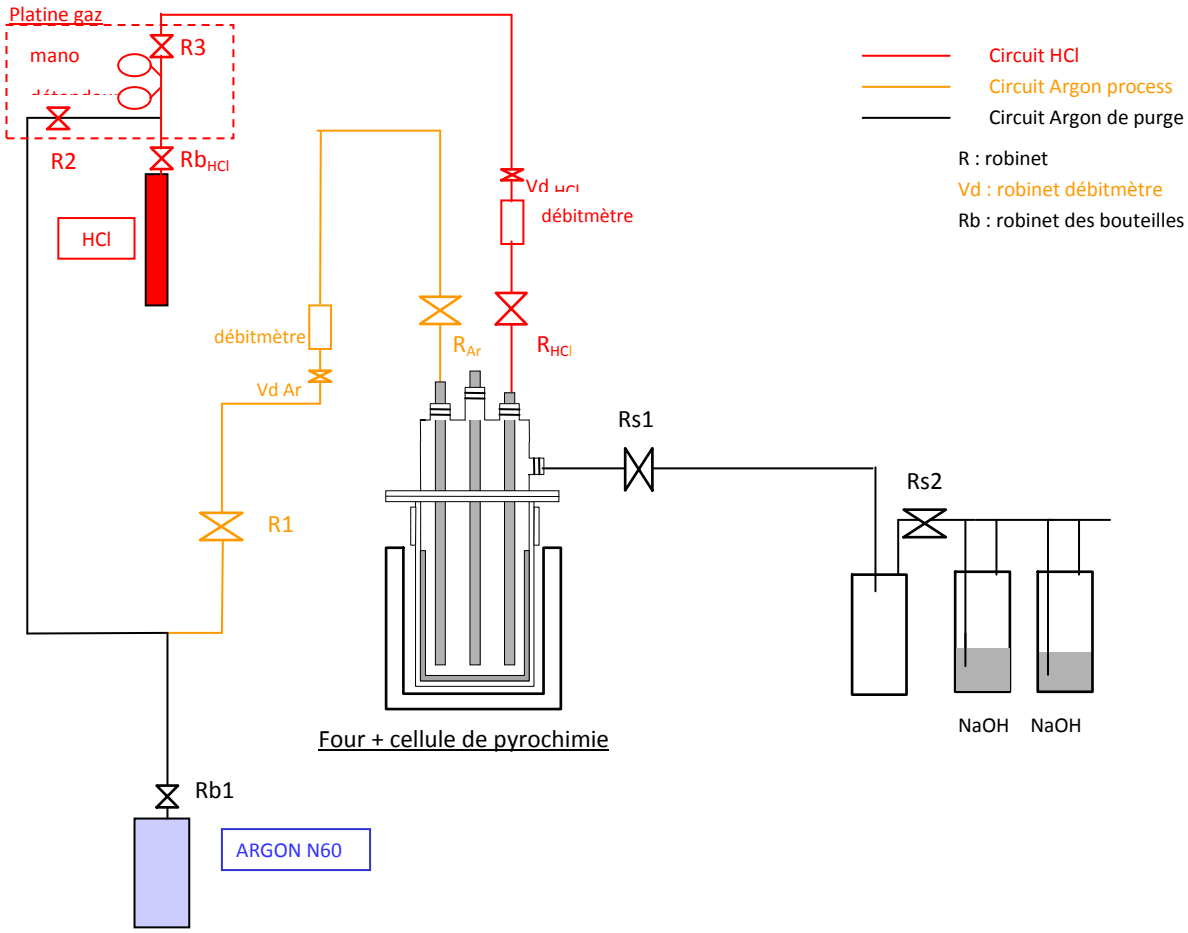


Figure A-4. Représentation schématique des circuits gaz utilisés lors des expérimentations en milieu sel fondu

Dans le cas particulier du travail en milieu fluorure, le réacteur est équipé d'une double bride de refroidissement où circule de l'eau thermostatée à 20 °C en circuit fermé (Julabo F20-HC).

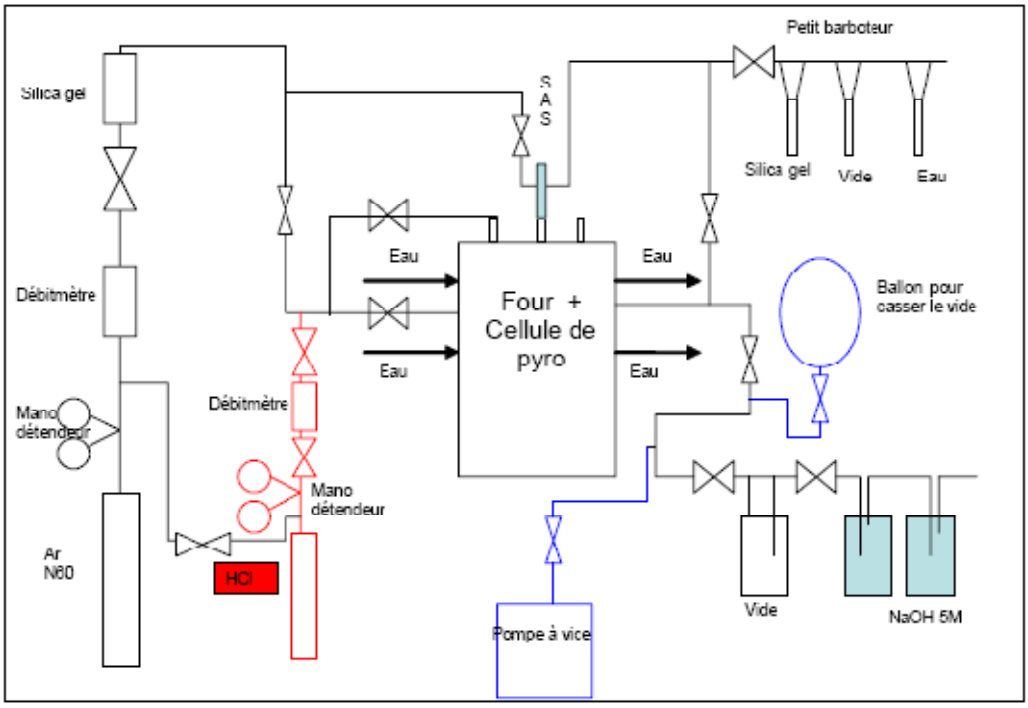


Figure A-5. Représentation schématique de l'ensemble des circuits vide, gaz et refroidissement utilisés pour les expérimentations en milieu fluorure

3. 1. 4. Les dispositifs d'étude

Le montage mis en œuvre pour réaliser les études électrochimiques à haute température a pour base une cellule inertée par de l'argon et un montage classique à trois électrodes. L'ensemble des équipements de base est décrit dans le Tableau A-4.

Composant	En milieu LiCl-KCl (450 °C)	En milieu LiF-CaF_2 (810 °C)
Cellule (ou réacteur)	Quartz	Inconel
Creuset de garde		BN
Creuset de fusion		BN ou carbone vitreux
Tube de bullage gaz (Ar et HCl)		Carbone vitreux
Gaine du thermocouple		
Electrode de référence ou de comparaison	Fil Ag ø 1 mm dans LiCl-KCl-AgCl (0,75 mol/kg) contenu dans une gaine en pyrex ø 6 mm	Fil Pt ø 0,5 mm gainé par un tube d'alumine (sans contact avec le sel)
Electrode de travail inerte/amenée de courant	Fil W ø 1 mm soudé pyrex	Fil W ø 1 mm gainé alumine ø 2 mm
Creuset de Bi liquide	Quartz	Alumine
Contre-électrode	Tige ou anneau graphite	Creuset ou tige graphite ou carbone vitreux
Tube de PE	Quartz ø 3 mm connecté à une seringue	

Tableau A-4. Récapitulatif du matériel utilisé pour les expérimentations en milieu sel fondu

Les photos de la Figure A-6 donnent un aperçu des dispositifs d'étude.

.

(a) (b) (c)

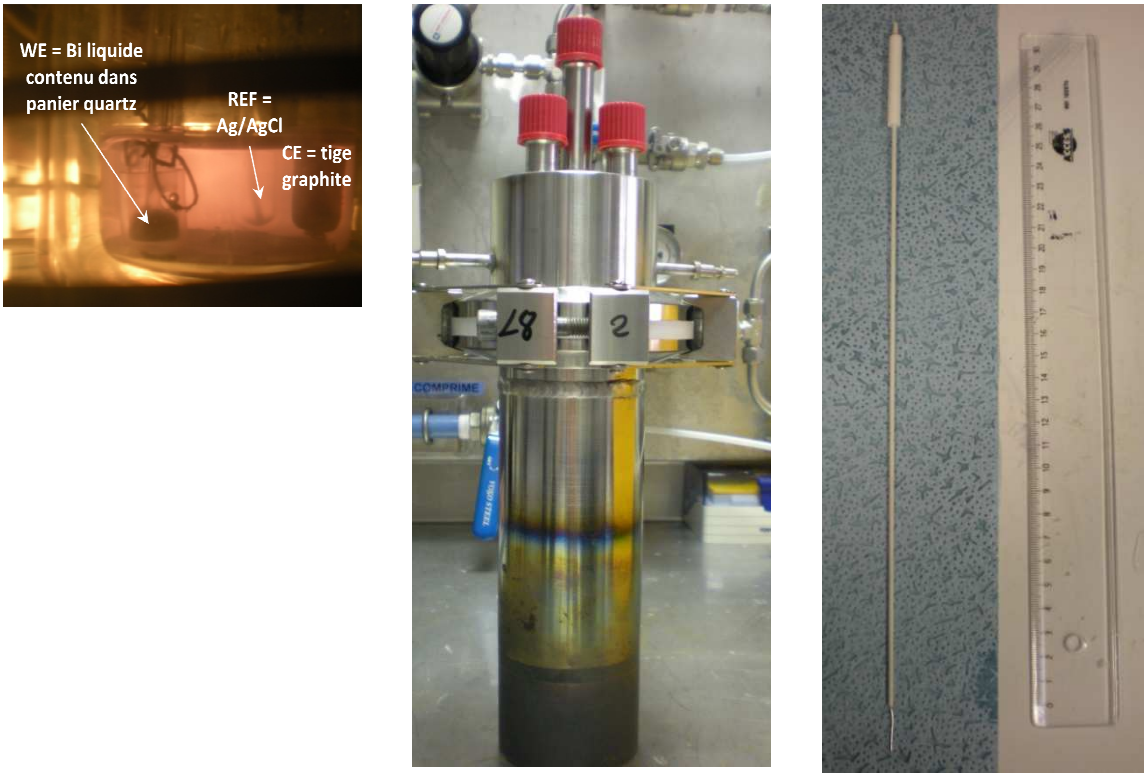


Figure A-6. Photographies de quelques éléments constitutifs
(a) montage à 3 électrodes classiquement utilisé en milieu LiCl-KCl à 450 °C
(b) réacteur (et sa bride) dédié aux études en milieu fluorure fondu (INCONEL)
(c) électrode de comparaison en Pt utilisée en milieu LiF-CaF_2 à 810 °C

3. 2. Procédure expérimentale

3. 2. 1. Montages expérimentaux

Le montage expérimental utilisé pour mettre en œuvre les fluorures fondus est présenté sur la Figure A-7.

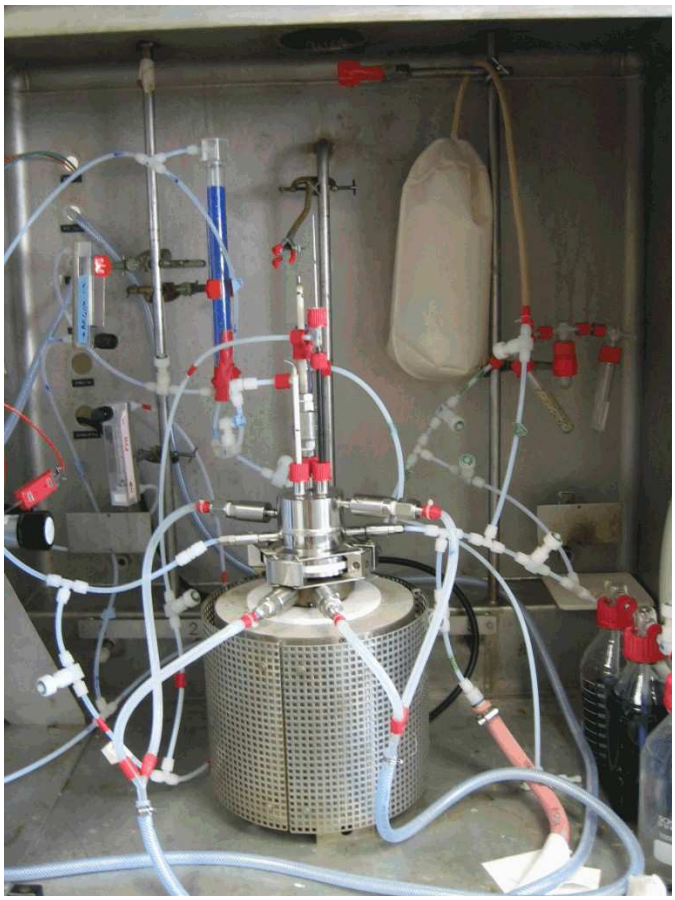


Figure A-7. Photographie du montage expérimental dédié au travail en fluorures fondus, installé sous sorbonne (LI1, Atalante, Marcoule)

3. 2. 2. Déroulement type d'une expérience

Le sel est introduit sous forme de blocs dans le creuset de fusion. Le soluté est additionné initialement ou en cours de manipulation (sous forme de pastille par l'intermédiaire d'un sas inerté à l'Ar). Les électrodes sont mises en position avant la fermeture de cellule. La montée en température est initiée, comme dans le cas d'une purification, sous vide par incréments de température. Le mélange est ensuite fondu sous atmosphère d'Ar. Un bullage d'Ar pendant une trentaine de minutes assure une bonne homogénéisation des solutions. Les études électrochimiques peuvent alors débuter. Pour des raisons de sécurité, la durée maximale d'une expérimentation à chaud ne dépasse pas 48 heures.

4. Partie expérimentale liée au développement du dispositif cathodique à gouttes de métal liquide

Les études sur gouttes présentées au Chapitre V ont nécessité la conception, l'acquisition et la mise en service d'un four transparent et le développement de matériel spécifique.

4. 1. Le four transparent

Il a fallu dans un premier temps s'équiper d'un four haute température transparent adapté à la visualisation des phénomènes en milieu chlorure fondu à 450 °C.

4. 1. 1. Concept

Le four s'assimile à un tube en quartz sur lequel est enroulé un cordon chauffant de type Kanthal D. Une double enveloppe pyrex-plexiglas où circule de l'eau thermostatée assure une protection thermique (*cf*. Figure A-8). La conception du four a fait l'objet de la rédaction d'un cahier des charges [3].

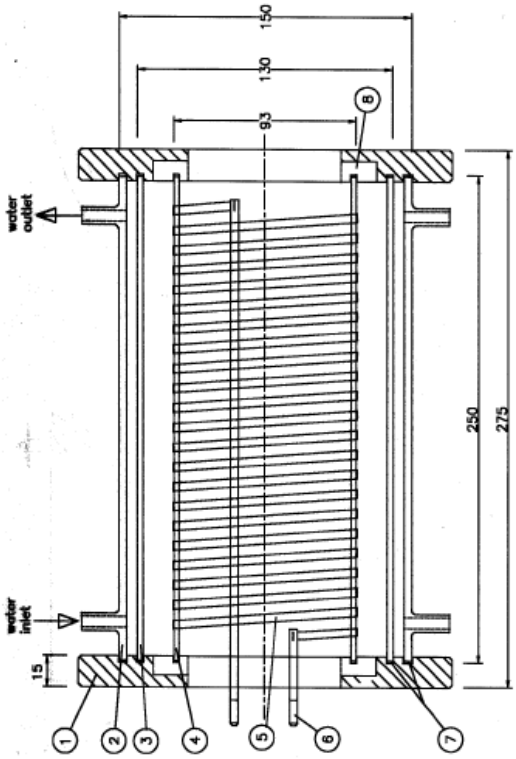


Figure A-8. Représentation schématique du four transparent (profil droit) (1) bord, (2) tube externe en plexiglas, (3) tube médian en pyrex, (4) tube interne en quartz, (5) élément chauffant, (6) terminal, (7) joint, (8) couronne de céramique isolante

Les contraintes spécifiques définies dans le Tableau A-5 sont à prendre en considération pour la conception et le dimensionnement du four.

Contrainte de sécurité	Arrêt de la chauffe en cas d'absence de circulation d'eau	
Contrainte liée à l'éventuelle introduction en BAG *via* poubelle La Calhène	Diamètre maximal (mm)	210
	Longueur maximale (mm)	350
Contrainte liée à l'insertion du réacteur	Diamètre interne effectif minimal (mm)	75

Tableau A-5. Liste des contraintes liées à la fabrication du four transparent

4. 1. 2. Fabrication

La fabrication du four a été confiée, après appel d'offre, à la société PEKLY: il s'agit pour cette société du premier prototype du genre (*cf.* Figure A.9).

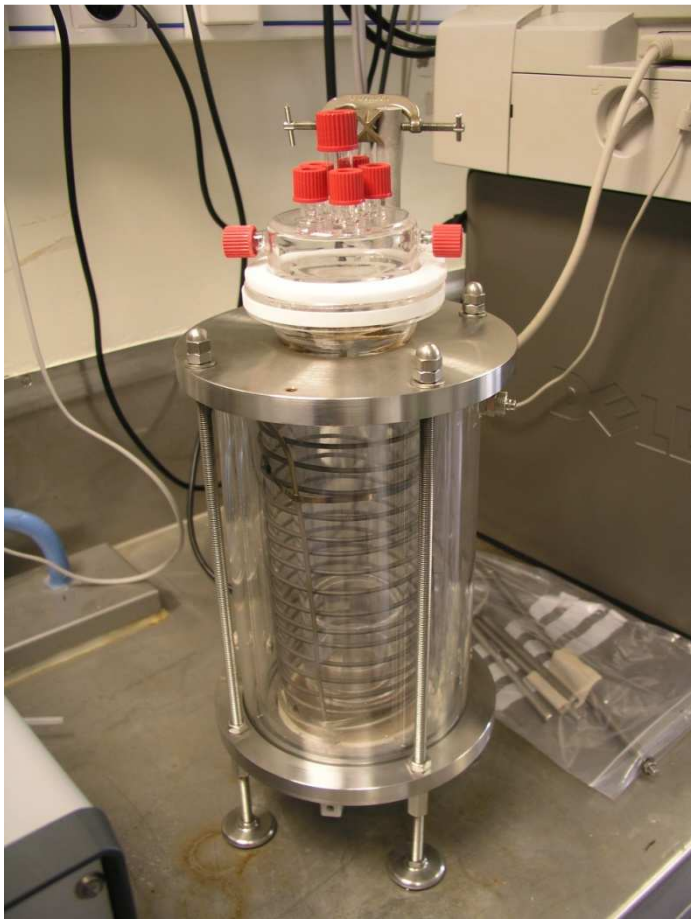


Figure A.9- Photographie du four transparent (et du réacteur spécifique) à sa livraison

4. 1. 3. Mise en service

La mise en service du four a fait l'objet d'une demande préalable d'autorisation, requérant sa mise en conformité avec les normes de sécurité électrique d'Atalante. Il a notamment été nécessaire d'équiper le four d'un système d'asservissement supplémentaire, tel que, lorsque la température de paroi externe atteint 50 °C, le chauffage est stoppé.

Le four a ensuite subi une phase de tests thermiques. La température du four est contrôlée à +/- 1 °C par un régulateur PID Eurotherm programmable de type 2408. Le four est refroidi par une circulation d'eau thermostatée à 40 °C sous 1 bar par un cryostat LAUDA (débit 40 L/h, puissance de réfrigération 3385 W). Avec cette configuration, une température de consigne de 535 °C doit être imposée pour atteindre une température dans le sel de 450 °C.

4. 2. Le dispositif expérimental

La description du dispositif cathodique à gouttes de Bi liquide fait l'objet du Chapitre V. S'agissant des équipements annexes, le dispositif utilisé dans la phase préliminaire de test en milieu LiCl-KCl est présenté en Figure A-10.

.

(a) **(b)**

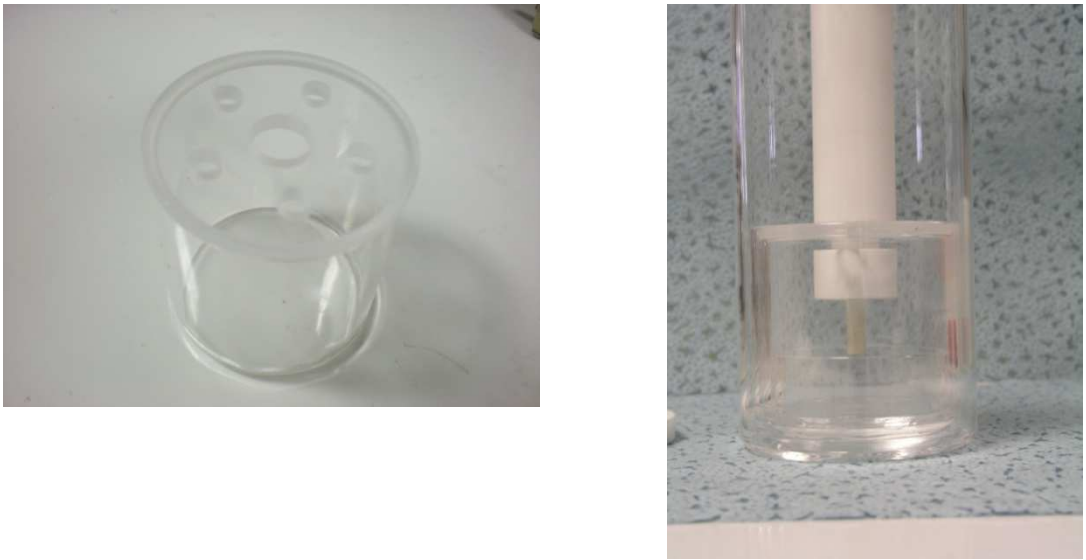


Figure A-10. Photographies du creuset quartz muni de son couvercle (a), et du dispositif cathodique installé en réacteur quartz (b)

Le mouvement du piston est commandé par un vérin motorisé LTA-HS (Microcontrôle) fixé à une platine de translation M-443 (Microcontrôle) assurant une longueur de course de 55 mm (précision 7,4 µm).

L'acquisition vidéo se fait au moyen d'une webcam de bureautique ; un éclairage diffus à l'arrière permet d'obtenir un contraste d'image suffisant (*cf.* Figure A-11).

Figure A-11. Photographie du montage expérimental dédié aux études sur gouttes (LI1, Atalante, Marcoule)

5. Partie expérimentale liée aux mesures de tension interfaciale haute température

Ce paragraphe est consacré à la description de l'ensemble des dispositifs et des techniques expérimentales et de modélisation mis en œuvre dans le chapitre VI.

5. 1. Le dispositif expérimental

Les contraintes imposées par l'utilisation des fluorures ont conduit à un important programme de conception autour du dispositif expérimental de mesure de tension interfaciale, présenté sur la Figure A-12. Cette partie du travail a été réalisée avec le support technique de G. Benony et T. Davin.

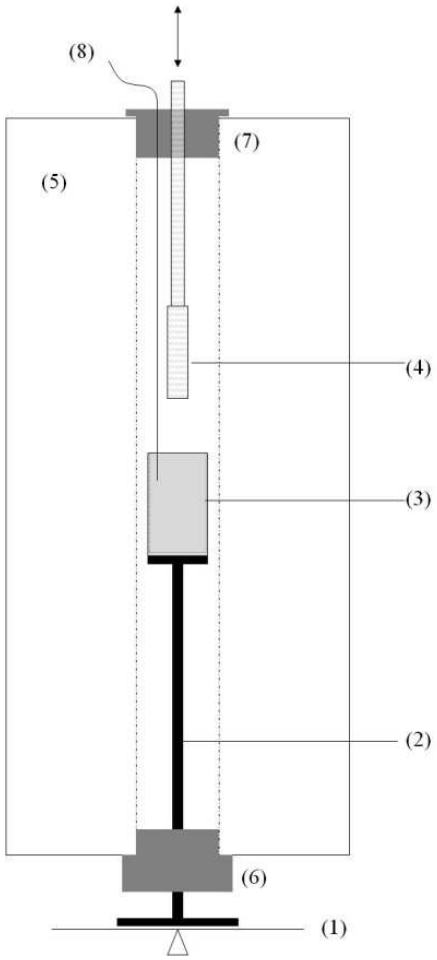
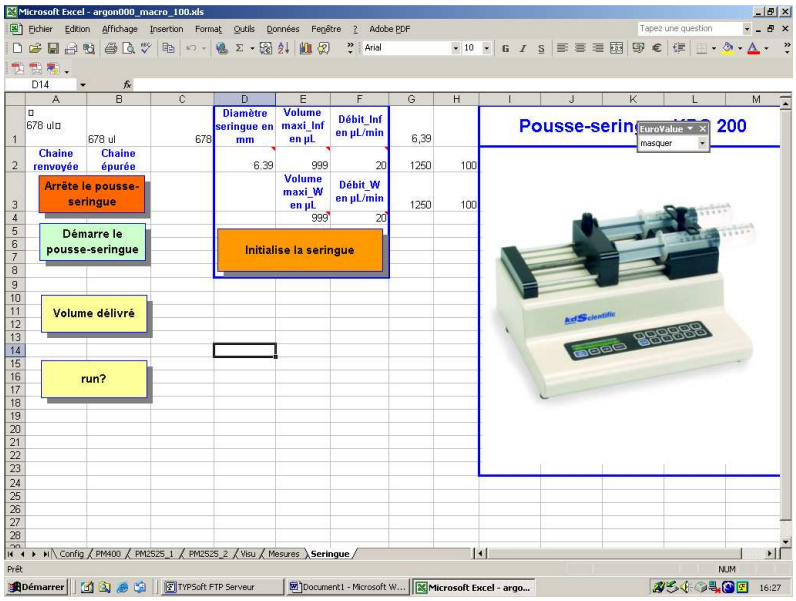
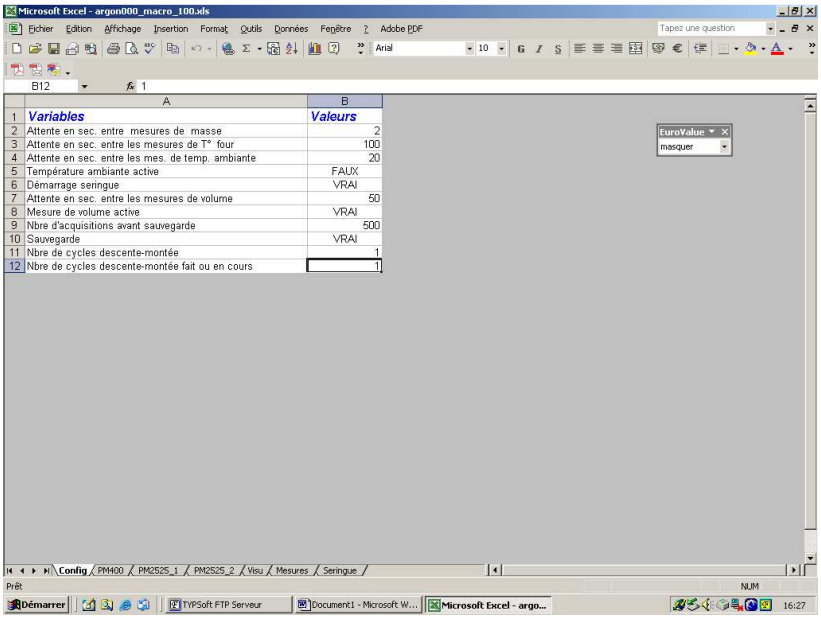


Figure A-12. Représentation schématique et photographies du dispositif d'étude tensiométrique et interfaciales installé en boîte-à-gants (G1, Marcoule)

Les mélanges à étudier sont contenus dans un creuset (3) de diamètre intérieur 35 mm en nitrure de bore (hauteur = 56 mm) ou en carbone vitreux (hauteur = 97 mm). Le creuset est placé sur un support (2) fait d'éléments en alumine et en graphite qui s'emboîtent sur une hauteur totale de 195 mm ; le creuset s'insère à l'intérieur d'un four (5) à résistance tubulaire à double entrée (PECKLY, référence 2110). Le creuset et son support reposent sur un plateau en aluminium, placé sur une balance électronique (1) METTLER PM400 d'une précision de 0,1 mg. Le four est monté sur un banc coulissant et peut être déplacé verticalement par le biais d'une manivelle. Il est fermé dans sa partie inférieure par un bouchon en graphite (6) qui repose sur un support solidaire de la glissière, et dans sa partie supérieure par un bouchon métallique (7). La température de chauffe est contrôlée par un régulateur EUROTHERM type 2404. Les mesures de température sont faites *via* un thermocouple (8) type K situé au dessus de la surface libre du sel. Le plongeur (4) est un cylindre en nitrure de bore de 172 mm de long et 12 mm de diamètre. Le mouvement vertical du plongeur est assuré par un pousse-seringue (KD Scientifique 210) à vitesse programmable ; une commande manuelle permet à tout instant d'arrêter le mouvement ou d'inverser le sens de déplacement.

L'ensemble du dispositif (pousse-seringue compris) est installé dans une boîte-à-gants inertée à l'argon (Air Liquide, type 1, moins de 5 ppm d'H_2O et d'O_2) et équipée d'une climatisation. Le signal transmis par la balance est renvoyé à un enregistreur puis intégré dans une macro Excel. Le pilotage de la mesure (chauffage et mouvements du plongeur) est entièrement externalisé. (*cf*. Figure A-13).


Microsoft Excel - argon000_macro_100.xls
Chaine renvoyée
Chaine épurée
Diamètre seringue en mm
Volume maxi_Inf en µL
Débit_Inf en µL/min
Volume maxi_W en µL
Débit_W en µL/min
Arrête le pousse-seringue
Démarre le pousse-seringue
Initialise la seringue
Volume délivré
run?
Pousse-seringue
Config
PM400
PM2525_1
PM2525_2
Visu
Mesures
Seringue


Microsoft Excel - argon000_macro_100.xls
Variables
Valeurs
Attente en sec. entre mesures de masse
Attente en sec. entre les mesures de T° four
Attente en sec. entre les mes. de temp. ambiante
Température ambiante active
Démarrage seringue
Attente en sec. entre les mesures de volume
Mesure de volume active
Nbre d'acquisitions avant sauvegarde
Sauvegarde
Nbre de cycles descente-montée
Nbre de cycles descente-montée fait ou en cours

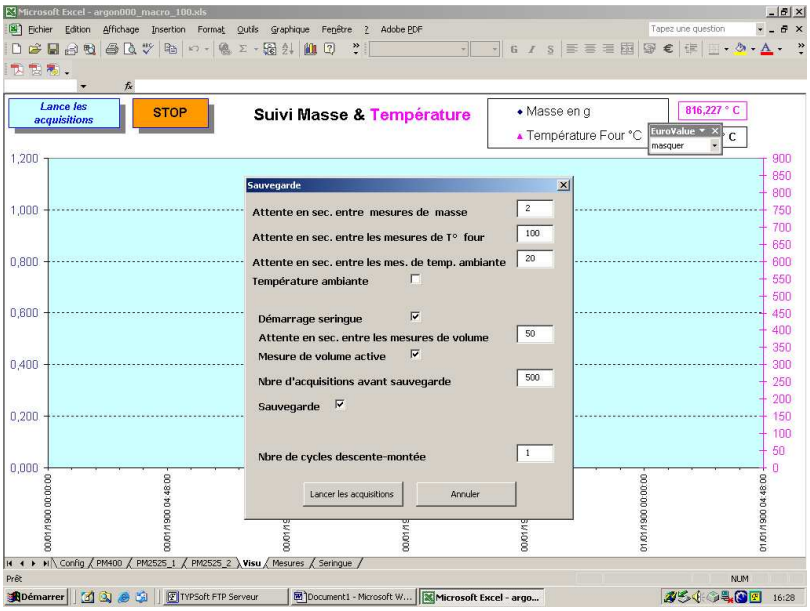


Figure A-13. Captures d'écran de l'interface de contrôle du dispositif de commande et de suivi des variations de masse et de température du dispositif tensiométrique

5. 2. Le protocole de mesure

Le four est initialement en position haute. Le creuset est rempli des phases solides à étudier et placé sur son support au centre de la balance. Une fois le bouchon inférieur disposé, le four est descendu. La verticalité de l'ensemble est vérifiée et ajustée au besoin par l'intermédiaire des micro-vis du plateau. La partie haute est ensuite installée : le bouchon supérieur est percé de telle sorte que le plongeur se trouve exactement sur l'axe de symétrie du four. La chauffe est lancée, conjointement à la climatisation et la température est enregistrée. Deux heures après avoir atteint la température souhaitée, le plongeur est placé manuellement à quelques millimètres au-dessus de la surface liquide. La balance sur laquelle repose le creuset plein et son support, est tarée à zéro. Le mouvement du plongeur est actionné. Le tracé du signal se fait point par point afin de détecter toute situation anormale. A la fin des mesures, le plongeur est relevé et le système refroidi en l'état.

L'existence d'un gradient de température dans le four (évalué à 2 °C/cm) peut être une source d'erreur supplémentaire sur la température réelle des mesures effectuées.

5. 3. Les outils calculatoires

Les simulations des formes de gouttes ou de ménisques sont faites en utilisant :

- soit le logiciel *Surface Evolver* version 2.26 [4]. Il s'agit d'un logiciel de minimisation de l'énergie totale d'une surface liquide, qui tient compte des grandeurs physiques et des contraintes limitantes imposées par les contacts avec les solides. Les résultats que proposent ce logiciel permettent une visualisation très pédagogique des formes d'équilibre des liquides (*cf.* Figure A-14), et ce, quelle que soit leur symétrie;

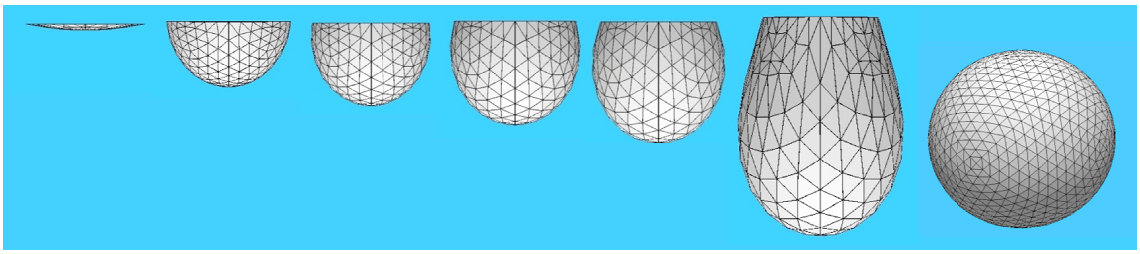


Figure A-14. Modélisation de l'écoulement dynamique pour un rayon capillaire et une tension d'interface donnés (*Surface Evolverr™*)

- soit *via* un calcul plus traditionnel de résolution numérique de l'équation de Laplace, comme décrit dans la référence [5]. La méthode consiste à programmer le tracé des profils axisymétriques pas-à-pas. La programmation s'est faite en langage Fortran sur un poste Macintosh classique.

Références bibliographiques de l'Annexe

[1] F. Marrot, Elimination des ions oxydes contenus dans un milieu fluorure fondu, Rapport de stage CEA, 2006

[2] A. Laplace, communication personnelle, à partir de J.A. Plambeck, Encyclopedia of Electrochemistry of the elements, A.J. Bard Editor, 10 (1976)

[3] A. Huguet, Notice technique CEA, mai 2007

[4] http://www.dudqu.edu/brakke en téléchargement libre

[5] J.F. Padday, G. Pétré, C.G. Rusus, J. Gamer & G. Wozniak, J. Fluid. Mech., 352 (1997) pp. 117-204

Lexique

ACSEPT Actinide reCycling by SEParation & Transmutation
AES Atomic Emission Spectroscopy
AIEA Agence Internationale à L'énergie Atomique
AM Actinides Mineurs
An Actinides
ANDRA Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs
ANL Argonne National Laboratory
ASN Autorité de Sûreté Nucléaire
BN nitrure de bore
CANDU CANada Deuterium Uranium
CE contre-électrode
d.d.p. différence de potentiel
DBE Dropping Bismuth Electrode
DEN Direction à l'Energie Nucléaire
DGE Dropping Gallium Electrode
DME Dropping Mercury Electrode
EC Electrochimie-Chimie
EDS Spectroscopie à Dispersion d'Energie
FD facteur de décontamination
FS facteur de séparation
GEDEPEON Gestion des Déchets et Production d'Energie par des Options Nouvelles
HAVL Haute Activité à Vie Longue
HDME Hanging Dropping Mercury Electrode
ICP Inductively Coupled Plasma
INL Idahio National Laboratory
INOX acier inoxydable
ITU Institut des Transuraniens
LCC cathode liquide de cadmium
Ln Lanthanides
MEB Microscopie Electronique à Balayage
MOX Mixed OXides
ORNL Oak Ridge National Laboratory
PC produit de corrosion
PCRD Programme Cadre de Recherche et Développement
PE prise d'échantillon
PF produit de fission
QREF électrode de quasi-référence
RCE Recessed Channel Electrode
REP Réacteur à Eau Pressurisée
RIAR Research Institute of Atomic Reactors
RNR Réacteur à Neutrons Rapides
RSF Réacteur à Sel Fondu
SDME Static Dropping Mercury Electrode
TRU Transuraniens
UOX Uranium OXides
URT Uranium de Retraitement
WE électrode de travail (pour Working Electrode)