

Etude cinétique d'extraction des nitrates d'actinides par les monoamides.

R. Berlemont

► **To cite this version:**

R. Berlemont. Etude cinétique d'extraction des nitrates d'actinides par les monoamides.. Journées Scientifiques Marcoule 2015 (JSM), Jun 2015, Bagnols sur cèze, France. cea-02489558

HAL Id: cea-02489558

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02489558>

Submitted on 24 Feb 2020

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.

Nom, Prénom : Berlemont, Romain
Responsable CEA : Anne Lelias
Directeur universitaire : Jean-Pierre Simonin

Contrat : CTCl
Organisme co-financeur : AREVA
Université d'inscription : Université de P.M.
Curie de Paris VI
Ecole doctorale : Chimie physique et chimie
analytique de Paris centre - ED 388
Master : CSMP Université Montpellier 2

Laboratoire d'accueil : DRCP/SMCS/LEPS

Date de début de thèse : 15/10/2012

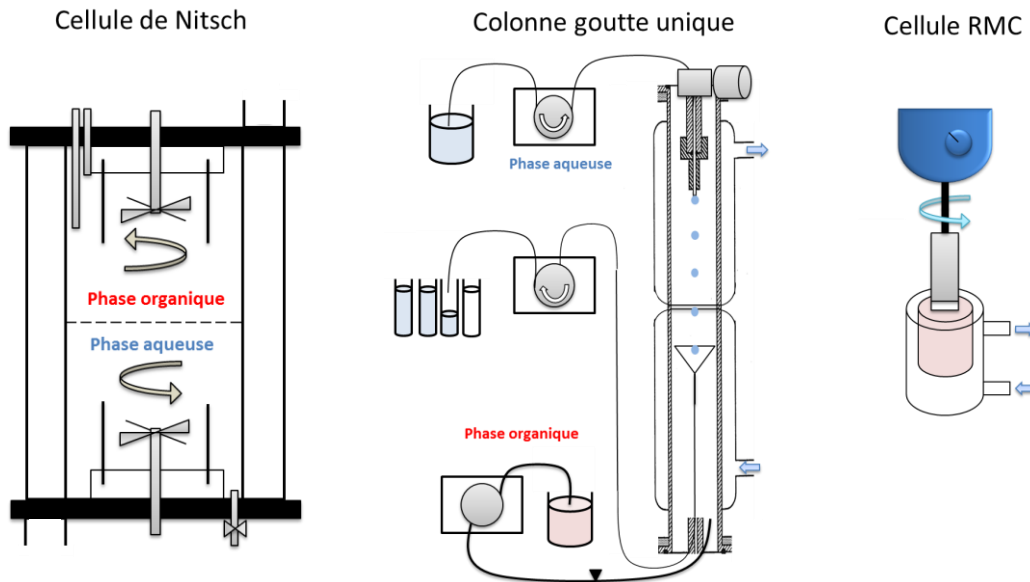
I. Contexte et objectifs

Dans le cadre de la R&D sur les procédés de traitement des combustibles usés, le procédé PUREX utilisant le TBP comme extractant de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) reste une référence. Toutefois, depuis de nombreuses années, la littérature fait état d'études ayant pour objet la prospection de nouveaux extractants répondant aux enjeux du futur. Parmi eux, les monoamides présentent des potentialités avérées [1]. Dans le cadre du développement d'un nouveau procédé de retraitement, l'objectif de la thèse est d'étudier les cinétiques de transfert de l'U(VI) et du Pu(IV) en milieu nitrique par un solvant monoamide.

II. Théorie de la cinétique de transfert et techniques de mesure cinétique

La cinétique de transfert d'une espèce dépend de la diffusion moléculaire, de la convection mais aussi d'une éventuelle réaction chimique. Selon le phénomène prépondérant, l'extraction sera contrôlée soit par un régime chimique, diffusionnel ou mixte. Expérimentalement, seul le **coefficient de transfert de masse global K_g** ($m.s^{-1}$) est accessible. Il regroupe les composantes diffusionnelles et chimiques intervenant dans chacune des phases [2].

Trois techniques de mesure ont été utilisées pour déterminer la cinétique d'extraction de l'U(VI) et du Pu(IV) : la **cellule d'extraction de Nitsch**, la **méthode de la goutte unique** et la **cellule à membrane tournante (RMC)**.



La cellule de Nitsch : le transfert de matière intervient entre une phase organique et une phase aqueuse de même volume, agitées indépendamment, et dont l'interface reste plane et stable dans le temps [3].

La goutte unique : l'échange de matière se produit entre une phase dispersée (goutte) et une phase continue. Les gouttes sont produites à l'extrémité d'une aiguille et récupérées dans un entonnoir [4].

Ces deux techniques permettent la détermination du **coefficient K_g** .

La RMC : le transfert de matière a lieu lorsque la membrane, imprégnée de phase aqueuse contenant le soluté, est plongée et mise en rotation dans la phase organique [5]. La technique donne accès à la **constante chimique de réaction d'extraction**.

III. Résultats et discussions

1. Cinétique avec la technique de la goutte unique

L'influence de la taille de goutte sur la cinétique de transfert de l'U(VI) a été étudiée et comparée au transfert du Pu(IV). Les deux cinétiques semblent similaires. La cinétique est gouvernée par la diffusion pour des gouttes dont la taille reste inférieure à 3mm de diamètre. Les résistances diffusionnelles au transfert diminuent pour des tailles de goutte croissantes ce qui est dû principalement à la présence d'une circulation interne aux gouttes. Lorsque $d > 3\text{mm}$, le coefficient de transfert de l'U(VI) et du Pu(IV) avoisine $3,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

L'influence de la concentration d'U(VI) initiale dans le solvant sur la cinétique d'extraction de l'U(VI) et du Pu(IV) a été étudiée. Le transfert des actinides ralentit lorsque la concentration d'U(VI)_{org} initiale et la viscosité augmentent. Une diminution de K_g d'un facteur 2,8 a été observée lorsque la viscosité du solvant augmente d'un facteur similaire.

Comparée au transfert de l'U(VI) et du Pu(IV) par le TBP dans les mêmes conditions, la cinétique par le solvant monoamide s'avère **2,5 à 3,5 fois plus** lente que celle par le TBP.

2. Cinétique de l'U(VI) avec la cellule de Nitsch

L'influence des vitesses de rotation des phases sur le transfert de l'U(VI) a montré que la cinétique est gouvernée par la diffusion moléculaire, **diffusion principalement localisée dans la phase organique**. Cependant le degré d'agitation et les caractéristiques de la cellule ne permettent pas d'atteindre un régime chimique.

3. Cinétique avec la RMC

Le modèle mathématique est adapté à la cinétique d'extraction de l'U(VI) par le solvant monoamide pour une concentration initiale d'U(VI) de 0,2 M. La constante chimique d'extraction est du même ordre de grandeur que le coefficient de transfert déterminé par la technique par la goutte unique avec $k_f = 1,9 \pm 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. La variation de rotation de la membrane n'a pas d'effet sur la constante chimique confirmant ainsi une réaction située à l'interface liquide-liquide.

IV. Conclusion

Les cinétiques d'extraction de l'U(VI) et du Pu(IV) par les monoamides semblent proches et contrôlées par la diffusion pour la technique de la goutte unique. La concentration d'U(VI) initiale organique ainsi que la viscosité du solvant restent les principaux freins au transfert tant pour l'U(VI) que pour le Pu(IV). La cellule de Nitsch a permis de renforcer les conclusions tirées des études cinétiques de la goutte unique : la résistance diffusionnelle est principalement localisée dans la phase organique. Enfin, la RMC confirme une constante chimique d'extraction de l'U(VI) du même ordre de grandeur que les coefficients globaux de transfert obtenus.

Les trois techniques cinétiques utilisées sont donc complémentaires. La RMC et la cellule de Nitsch permettent d'affirmer que la cinétique est contrôlée par la diffusion moléculaire. La technique de la goutte unique confirme que la cinétique d'extraction par les monoamides reste rapide et adaptée pour un procédé d'extraction à l'échelle industrielle.

V. Bibliographie

- [1] C. Musikas et al., EP 0527685 A1 Brevet US, 1992
- [2] A. Buch, et al., Technique de l'ingénieur, J1075, 2008
- [3] W. Nitsch et al., Chemiker-Zeitung, pp. 254, 1972.
- [4] B. Dinh, Ecole Centrale de Paris, Thèse, 1994
- [5] J.-P. Simonin et al., Solvent Extr. Ion Exch., vol. 16, pp. 1493, 1998.