Apport de la simulation à la conduite d'un procédé de séparation d'éléments proches chimiquement

X Hérès, M Montuir, V Pacary, V Vanel, C Sorel, P Baron

▶ **To cite this version:**

X Hérès, M Montuir, V Pacary, V Vanel, C Sorel, et al.. Apport de la simulation à la conduite d'un procédé de séparation d'éléments proches chimiquement. SFGP 2013, Oct 2013, Lyon, France. cea-03541235

HAL Id: cea-03541235
https://cea.hal.science/cea-03541235

Submitted on 25 Jan 2022

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.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 - 2013
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

Apport de la simulation à la conduite d'un procédé de séparation d'éléments proches chimiquement

X. Hérès[a1], M. Montuir,[a] V. Pacary[a], V. Vanel[a], C. Sorel[a], P. Baron[a]

[a] CEA/DEN/Département de radiochimie et procédés, Service de modélisation et de chimie des procédés de séparation, B.P. 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Résumé

La récupération et la purification de métaux dans des minerais ou des matières recyclables nécessitent dans certains cas le développement de systèmes chimiques d'un haut degré de spécialisation jouant sur des différences ténues de comportement entre les éléments. Ces procédés s'avèrent donc très sensibles aux variations de paramètres opératoires et la réussite de leur mise en œuvre dans des appareils d'extraction liquide-liquide devient très délicate. La modélisation des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et leur simulation dans un code de calcul dédié permet de mieux maîtriser et d'anticiper le comportement du système au cours d'un essai. C'est la démarche suivie par Commissariat aux énergies atomiques et aux énergies alternatives (CEA) pour développer des procédés d'extraction liquide-liquide afin de limiter le nombre d'expériences à réaliser tant au niveau du tube en laboratoire que dans une succession d'appareillages d'extraction liquide-liquide. Dans le cadre du recyclage des actinides du combustible nucléaire irradié, le CEA envisage de récupérer l'américium, pour réduire l'emprise thermique au stockage et afin de le transmuter dans des réacteurs de génération IV. Le procédé par extraction liquide-liquide, EXAm, permet cette récupération sélective, s'avérant délicate du fait du comportement de l'américium très proche de celui d'autres éléments comme notamment le curium ou les lanthanides. Cet article montre la démarche du CEA pour développer EXAm en limitant le nombre d'essais à mettre en œuvre, tout en atteignant les performances requises malgré la très forte sensibilité du système aux variations de certains paramètres opératoires. La démarche s'appuie sur la modélisation des phénomènes prépondérants en adéquation avec les acquisitions expérimentales, données d'extraction ou de spéciation. Pour la seule première étape du procédé EXAm où l'américium est séparé du curium, le modèle global prend en compte soixante-deux équilibres avec leurs constantes thermodynamiques associées. Ce modèle a été introduit dans le code de simulation de procédé nommé PAREX développé au CEA et cofinancé par AREVA-NC. Ce code permet de calculer, en régime stationnaire ou transitoire, les profils de concentrations des éléments modélisés, dans chaque étage du procédé (mélangeur-décanteur ou extracteur centrifuge dans le cas présent). Grâce à sa rapidité de calcul, des études de sensibilité ont été réalisées en faisant varier un grand nombre de paramètres opératoires. Ceux les plus pertinents pour piloter le procédé ont alors été choisis, et des procédures de mise en œuvre ont pu être définies en amont puis appliquées lors d'un essai en micro-pilote, en se basant sur les analyses en ligne ou déportées, disponibles sur l'installation. L'ajustement en cours d'essai du débit permettant d'injecter le réactif complexant s'est révélé particulièrement efficace pour atteindre des performances très satisfaisantes de récupération de l'américium malgré la difficulté de séparation intrinsèque de cet élément dans le milieu considéré.

Mots-clés : simulation, extraction liquide-liquide, modélisation

1. Introduction

La modélisation des procédés d'extraction liquide-liquide a été initiée au Commissariat aux énergies atomiques et aux énergies alternatives (CEA), il y a une trentaine d'années afin de décrire les différents

[1] Auteur à qui la correspondance devra être adressée : xavier.heres@cea.fr

phénomènes mis en jeu dans le procédé PUREX utilisé par AREVA-NC dans l'usine de La Hague pour récupérer l'uranium et le plutonium dans les combustibles usés provenant des réacteurs nucléaires. Le code PAREX a ainsi été développé pour simuler les opérations d'extraction liquide-liquide et a permis d'accompagner le développement des procédés hydrométallurgiques de récupération de l'uranium et du plutonium depuis les expériences de laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle. Ces dernières années, la description d'autres systèmes d'extraction que celui du procédé PUREX, notamment ceux développés pour la séparation avancée des actinides a été réalisée et intégrée dans le code PAREX [Sorel et al., 2011). Parmi ces procédés, certains s'avèrent donc très sensibles aux variations de paramètres opératoires et la réussite de leur mise en œuvre dans des appareils d'extraction liquide-liquide devient très délicate. La modélisation des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et leur simulation dans PAREX se sont révélées nécessaires à la réussite des essais de démonstration de faisabilité des concepts. Cet article décrit la démarche suivie par le CEA pour simuler correctement les éléments d'intérêt et leurs impuretés extractibles dans le cas du procédé EXAm permettant de récupérer de l'américium purifié (Miguirditchian et al., 2013). Ainsi, il a été possible de proposer des schémas de procédés à mettre en œuvre en pilote, d'effectuer des études de sensibilité afin d'identifier les paramètres importants à maîtriser lors d'un essai et d'élaborer des procédures de pilotage basé sur le suivi en ligne disponible, pour garantir l'atteinte des performances. Cette étude est focalisée sur la première étape du procédé dans laquelle est séparé l'américium du curium, très proches chimiquement.

2. Démarche

Les principaux phénomènes pris en compte dans la modélisation des systèmes d'extraction des actinides au sein du code PAREX sont la distribution des espèces, les réactions chimiques en phase homogène, qui peuvent entrer en compétition avec les équilibres d'extraction, la cinétique du transfert de matière entre les phases, l'hydrodynamique dans les appareils d'extraction, les dégagements thermiques.

La prise en compte dans PAREX de la cinétique de transfert de matière inter-phase et de l'hydrodynamique des contacteurs est commune à l'ensemble des procédés. Pour ce qui concerne le transfert de matière entre phases, le modèle du double film a été retenu (Lewis et al., 1924). La description de l'hydrodynamique des contacteurs continus comme les colonnes pulsées adopte le modèle piston-dispersion tandis que les appareils d'extraction compartimentés comme les mélangeurs décanteurs ou les extracteurs centrifuges sont considérés comme des réacteurs parfaitement agités.

La description du système chimique est, quant à elle, spécifique de chaque procédé de séparation étudié. De la qualité de cette description chimique dépend la capacité du modèle à quantifier les performances d'un procédé dans des conditions optimales de fonctionnement mais également lors d'éventuels dérèglements. Ceci est réalisé en déterminant la stœchiométrie des espèces formées en phase organique et en phase aqueuse ainsi que les constantes associées à ces équilibres d'extraction ou de complexation. Cette spéciation des phases en équilibre s'appuie sur les données expérimentales disponibles. La stœchiométrie des espèces peut ainsi être, déterminée directement à partir de l'exploitation de spectres (UV-Visible, IR, Raman, RMN, ESI-MS…) ou bien, proposée lors de la modélisation des coefficients de distribution[2]. Après cette identification des équilibres à prendre en compte, une mise en équation est réalisée en se basant sur l'écriture des lois d'action de masses associées. Les constantes de ces équilibres d'extraction ou de complexation sont, soit directement issues de données disponibles dans la littérature, soit ajustées d'après les données expérimentales acquises lors de l'élaboration du procédé de séparation. Les équations représentant les phénomènes prépondérants modélisés sont intégrées au sein de PAREX afin d'assurer leur résolution numérique. Le modèle est ensuite validé par confrontation des données calculées à des résultats expérimentaux. Dans un premier temps, la validation est réalisée sur des données unitaires, principalement pour vérifier la représentation de la distribution des espèces. Dans un second temps, l'exploitation d'essais pilote à petite échelle permet une validation globale du modèle. Les éventuels écarts qui peuvent être relevés lors de l'étape de validation du modèle sont corrigés en révisant

[2] Coefficient de distribution de l'élément M = D_M = rapport de concentration totale de M en phase organique sur celle en phase aqueuse

l'une des étapes précédentes c'est-à-dire l'analyse des phénomènes élémentaires, leur mise en équation ou leur résolution numérique.

3. Présentation du procédé EXAm

Le principe de ce procédé est d'extraire préférentiellement l'américium et certains lanthanides légers présentant des comportements très proches à forte acidité nitrique et de conserver en phase aqueuse le curium et le reste des lanthanides. L'utilisation de tétra-éthyl-diglycolamide (TEDGA) permet d'accroitre la sélectivité Am/Cm et Am/Lanthanides lourds, grâce à une complexation préférentielle en phase aqueuse du curium et des lanthanides lourds (Hérès et al., 2009). L'efficacité globale du procédé est alors augmentée et le nombre d'étages nécessaires peut être diminué. L'américium est ensuite séparé des lanthanides légers par désextraction sélective à l'aide d'un acide polyaminocarboxylique en milieu tamponné (vers pH 3). Le procédé comprend 5 étapes (en incluant le traitement solvant) (figure 1) (Miguirditchian et al, 2012). L'ensemble des étapes a été modélisée et implémenté dans PAREX.
Cet article se focalise sur l'étape 1 où est extrait l'américium dans la phase organique, accompagné des lanthanides légers (La → Nd). Cette extraction est suivie d'un lavage pour éliminer le curium et les lanthanides lourds (Sm → Eu, Y) de la phase organique.

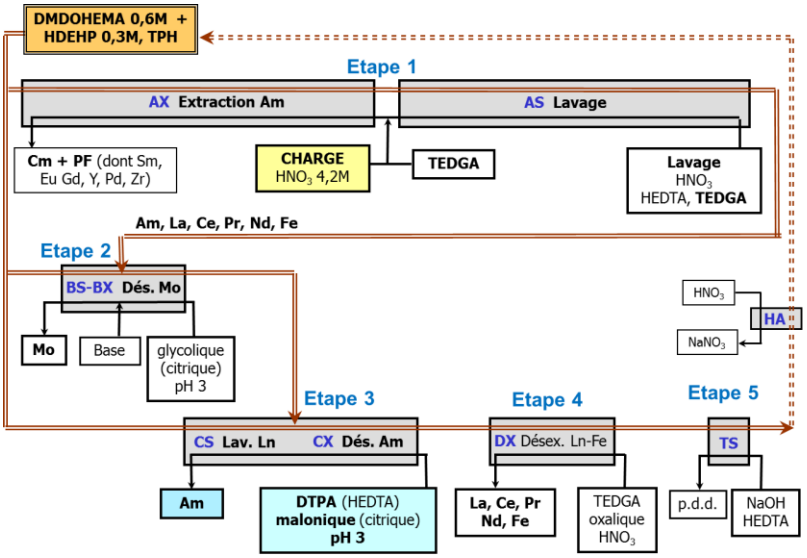


Figure 1. Schéma de principe de séparation de l'américium seul à l'aide du procédé EXAm

4. Développement du modèle

La présence de terres rares dans la solution à traiter complique la chimie du fait de leurs propriétés physico-chimiques semblables à celles de l'américium et du curium. L'ajout du complexant TEDGA en phase aqueuse pour exalter la séparation intra actinides et intra lanthanides ainsi que la présence en phase organique de deux extractants a nécessité d'identifier les phénomènes prépondérants afin de réduire le nombre d'équilibre d'extraction et de complexation à considérer. Ainsi, la modélisation s'est focalisée sur l'extraction : de l'acide nitrique, du TEDGA sans cations métalliques, des actinides et lanthanides dans l'acide nitrique (sans TEDGA), des actinides et lanthanides dans l'acide nitrique et en présence de TEDGA et des éléments non complexés par le TEDGA (fer, molybdène, palladium et ruthénium).
Toutes les données expérimentales reportées dans ce qui suit ont été acquises à 25°C avec un solvant constitué d'un mélange de DMDOHEMA 0,6 mol/L et d'HDEHP 0,3 mol/L dilué dans le TPH.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 - 2013
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

4.1 Modélisation de l'extraction des lanthanides (sans TEDGA)

Quatre lanthanides ont été étudiés séparément pour mettre en évidence la différence des comportements vis-à-vis de l'extraction par le solvant. Il s'agit du lanthane, du néodyme, du samarium et de l'europium. La figure 2 regroupe les coefficients de distribution obtenus pour chacun d'eux à partir de solutions d'acide nitrique 4 et 5 mol/L.

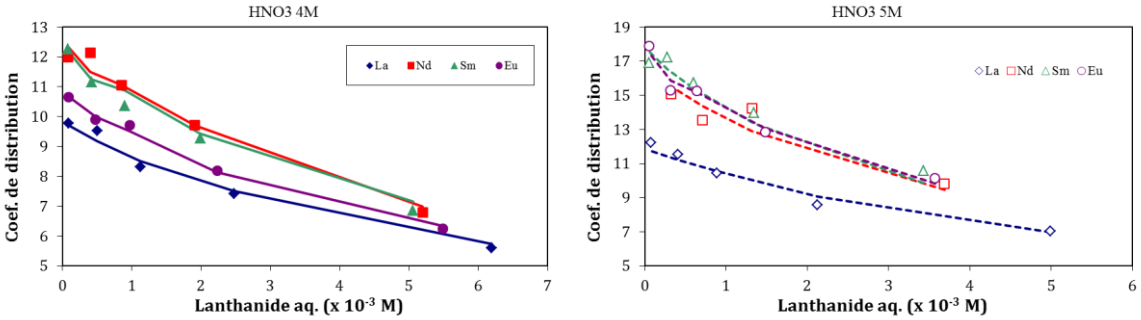


Figure 2. Coefficients de distribution expérimentaux (symboles) et calculés (traits) du lanthane, du néodyme, du samarium et de l'europium (étudiés séparément) en fonction de la concentration du lanthanide en phase aqueuse à deux acidités à 25°C

La figure 2 met en évidence la forte influence de l'acidité sur les coefficients de distribution du néodyme, du samarium et l'europium. L'effet de l'acidité sur le lanthane est plus faible. Pour reproduire ces courbes expérimentales, deux complexes en phase organique ont été retenus pour chaque lanthanide. Les équilibres de formation de ces complexes sont les suivants[3] :

$$Ln^{3+} + 3NO_3^- + 3HNO_3 + 3\overline{DMDOHEMA} \Leftrightarrow \overline{Ln(NO_3)_3(HNO_3)_3DMDOHEMA_3} \quad (1)$$

$$Ln^{3+} + 3NO_3^- + 3\overline{HDEHP} + 2\overline{DMDOHEMA} \Leftrightarrow \overline{Ln(DEHP)_3DMDOHEMA_2} + 3HNO_3 \quad (2)$$

où Ln représente La, Nd, Sm ou Eu.

4.2 Modélisation de l'extraction des lanthanides en présence de TEDGA

L'extraction du TEDGA, initialement ajouté en phase aqueuse, par le diamide a pu être mise en évidence expérimentalement (Pacary et al., 2012). De plus, les expériences réalisées en présence de TEDGA et de lanthanides ont montré que les lanthanides exacerbent l'extraction du TEDGA. La modélisation de ce phénomène nécessite donc la détermination des stœchiométries des complexes TEDGA-lanthanides en phase aqueuse mais également des complexes de TEDGA en phase organique. Jusqu'à trois complexes en phase aqueuse et deux complexes en phase organique sont considérés pour reproduire les variations expérimentales des coefficients de distribution. La détermination des complexes en phase aqueuse ne peut être dissociée de celle des complexes de TEDGA en phase organique. Il est donc nécessaire de proposer des équilibres d'extraction des complexes TEDGA-lanthanides. L'équilibre suivant permet de reproduire les données expérimentales (n compris entre 1 et 2).

$$Ln + 3NO_3^- + n\,TEDGA + \overline{DMDOHEMA} \Leftrightarrow \overline{Ln(NO_3)_3\,TEDGA_n\,DMDOHEMA} \quad (3)$$

4.2 Modélisation de l'extraction de l'américium et du curium

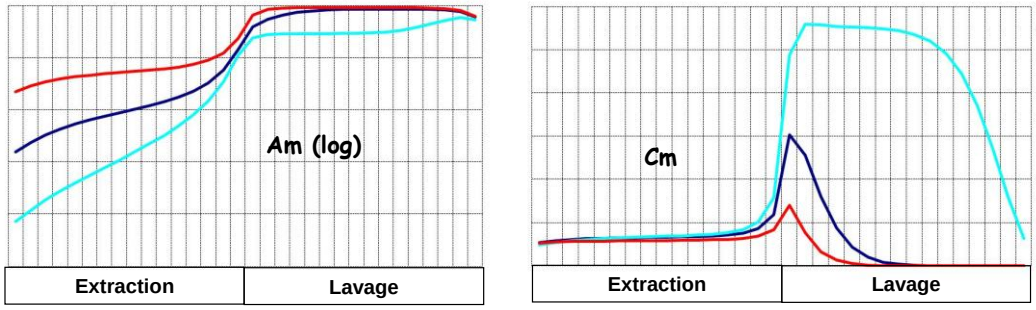
Les expériences réalisées en présence d'américium et de curium montrent qu'une analogie de comportement entre l'américium et le néodyme d'une part, et entre le curium et le samarium d'autre part, est possible en première approche. Si l'analogie américium – néodyme est très bonne quand le solvant n'est pas proche de la saturation, celle du curium avec le samarium nécessite tout de même d'introduire un facteur correctif sur les constantes du samarium pour reproduire le comportement du curium.

Au total pour simuler le comportement des 15 cations d'intérêt, ce sont 62 complexes qui ont été postulés et introduits dans le code PAREX.

[3] Les espèces surlignées d'une barre horizontale représentent celles en phase organique

5. Etude de sensibilité et pilotage d'un essai

La démarche utilisée consiste à déterminer les paramètres opératoires sensibles c'est-à-dire pour lesquels une assez faible variation pourra avoir un impact fort sur le fonctionnement et/ou les performances du procédé. Des analyses de sensibilité, réalisées à l'aide du code PAREX, permettent de mettre en évidence ces paramètres opératoires et les points de suivi pertinents (indicateurs d'état) pour rendre compte de l'état du procédé. Ensuite, des calculs transitoires sont menés pour évaluer la dynamique avec laquelle vont se répercuter les perturbations sur les flux de sortie et les teneuses résiduelles éventuelles et vérifier que les indicateurs d'état choisis permettent de détecter de manière suffisamment précoce l'occurrence des dysfonctionnements.
Après avoir identifié les indicateurs offrant des variations sensibles, il faut déterminer si une technique de mesure en ligne de cette grandeur existe, ou apparaît accessible moyennant des développements instrumentaux. A défaut, une autre piste peut être de rechercher une autre grandeur plus accessible.
Cette démarche conduit ainsi à identifier des développements d'analyses en ligne nécessaire pour un procédé donné.
Lors du déroulement d'un essai, le principe est de suivre les éléments à récupérer ainsi que les éléments susceptibles de contaminer le flux de production. Le comportement de ces éléments d'intérêt est identifié grâce aux concentrations mesurées dans les extracteurs. Le suivi des profils de concentrations (en fonction du numéro d'étage, pentes, accumulations, plateaux) donne une information du comportement de ces éléments dans les extracteurs et par suite permet de déduire si l'état du procédé permettra d'atteindre les objectifs de performances de récupération et de décontamination. Par exemple, dans une étape d'extraction, une pente trop faible pour un élément à récupérer est représentative d'une extraction insuffisante, mais souvent aussi d'une décontamination plus importante par des éléments non souhaités. C'est le cas de l'américium représenté sur la figure 3 (partie extraction). Un profil de concentrations montrant une accumulation d'un cation, s'il n'est pas attendu, peut permettre de détecter une dérive de fonctionnement du procédé. Par exemple, sur la figure 3 montre une accumulation du Cm dans le cas d'un schéma démontrant une mauvaise décontamination de l'américium vis-à-vis du curium.
Dans le cas d'EXAm, l'obtention d'un taux de récupération de l'américium important (>99%) avec un facteur de décontamination élevé par rapport au curium nécessite l'introduction d'une quantité précise de TEDGA dans l'extraction-lavage. En effet, si le TEDGA favorise la séparation entre le curium et l'américium, un excès de ce complexant conduit à une teneur résiduelle importante d'américium dans les raffinats. Un facteur de décontamination de 1000 au moins peut-être obtenu si le taux de récupération de l'américium ne dépasse pas 99,7% (partie droite de figure 4). Cependant, l'augmentation du taux de récupération peut conduire à une forte décroissance du facteur de décontamination.



Courbe bleue foncé : schéma visé. Courbe bleue claire : bonne récupération Am, mauvais FD[4](Am/Cm).
Courbe rouge : mauvaise récupération Am, Nd , bon FD(Am/Cm).

Figure 3 EXAm – profils de concentrations calculés dans les étages d'extraction et de lavage pour différents schémas (couleur des courbes associée aux zones délimitées dans la figure 4)

[4] FD(Am/Cm)= rapport de concentrations de Am sur Cm en entrée par rapport à celui en sortie

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 - 2013
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

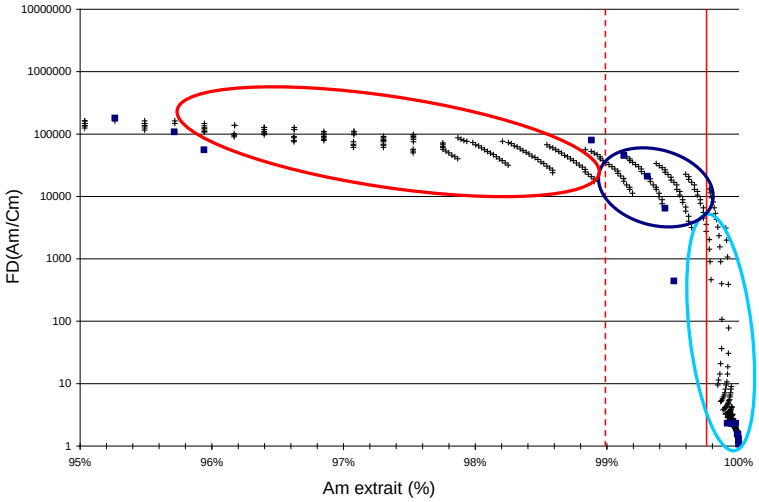


Figure 4. EXAm - corrélation obtenue par le calcul entre le rendement d'extraction de l'américium et le facteur de décontamination de l'américium par rapport au curium (couleurs des zones associée à celles de la figure 3)

Les éléments d'intérêt pour piloter cette étape sont donc l'américium et le curium. Le profil de concentrations d'américium en fonction des étages se caractérise par une pente positive dans la batterie d'extraction Am et un plateau dans la batterie de lavage Cm (figure 3 partie gauche). Inversement, le profil du curium se schématise par un plateau dans la batterie d'extraction Am et une pente négative dans la batterie de lavage Cm (désextraction du Cm organique) (figure 3 partie droite).
Le suivi des pentes pour Am et Cm constitue l'indicateur d'état du procédé, pouvant être consolidé par le suivi des plateaux. Pour évaluer ces pentes lors de l'essai à l'aide d'un suivi en ligne, il est judicieux de se placer dans les étages les plus concentrés. A cette étape, l'américium a un comportement très proche du néodyme. Le suivi en ligne de ce dernier permet une information redondante par rapport à l'américium. L'autre intérêt est de pouvoir simuler le comportement de l'américium grâce au néodyme lors des essais en inactif.

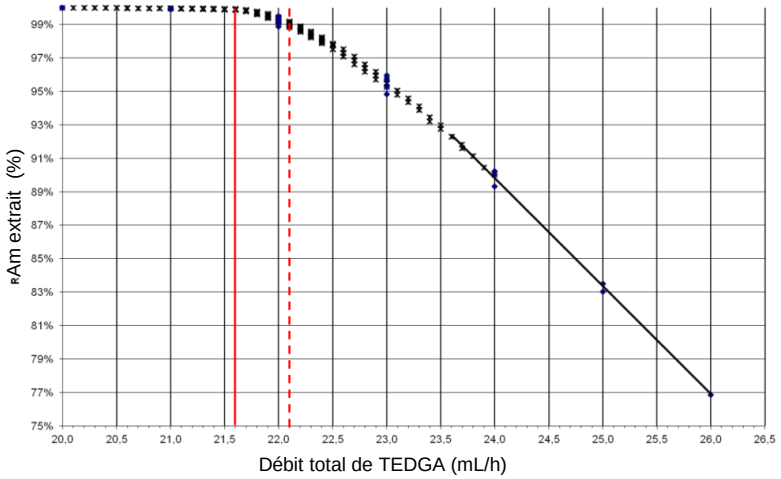


Figure 5. EXAm - relation obtenue par le calcul entre le rendement d'extraction de l'américium et la concentration de TEDGA dans l'étape d'extraction Am

L'étude de sensibilité a montré que la concentration de TEDGA, à un débit de solution d'alimentation donné, est le paramètre qui permet de contrôler le comportement des éléments d'intérêt (Am, Cm, lanthanides). L'influence des autres paramètres, moins importante, peut se traduire comme une

modification de la concentration libre de TEDGA et peut donc être compensée en modifiant la concentration de TEDGA. Le taux de récupération dépend de la quantité de TEDGA injectée (figure 5), il faut viser entre 99 et 99,7%. Dans le cas d'une installation industrielle, on peut envisager le suivi de la concentration de curium dans l'étape de lavage. Une valeur trop importante indique que la décontamination en curium n'est pas suffisante et que la concentration de TEDGA au lavage doit être augmentée.

L'analyse de la figure 5 a permis d'en déduire une procédure de pilotage permettant d'atteindre les objectifs des performances visées malgré la forte sensibilité du procédé EXAm aux paramètres opératoires. Pour éviter d'aboutir à un schéma avec un très bon taux de récupération de l'américium mais une mauvaise décontamination en Cm, il a été délibérément choisi de démarrer un essai en mélangeurs-décanteurs sur un schéma conduisant à une perte en Am de plus de 5% dans le raffinat d'extraction. Ensuite, le schéma est corrigé en se basant sur la courbe de la figure 5, à partir du taux de récupération réel mesuré lors des premières heures de l'essai, en ajustant le débit de flux TEDGA (trait pointillé vers trait continu rouges de la figure 5). L'intérêt de cette procédure est que la mesure d'américium dans le raffinat d'extraction est à l'équilibre après seulement 10 heures d'essai pour une durée d'essai total de 80 heures : du fait que l'équilibre global peut être atteint 40 heures après la correction : il est donc possible de modifier le schéma durant les deux premiers jours de l'essai. L'autre avantage de cette procédure est de pouvoir mesurer précisément l'américium dans le raffinat du fait de la teneur non négligeable attendu, contrairement à un schéma nominal qui conduirait à une concentration aqueuse trop faible pour être facilement quantifiable. Cette procédure de conduite a été mise en œuvre de façon satisfaisante pour l'étape d'extraction-lavage d'un essai dans Atalante du procédé EXAm sur une solution réelle (Bollesteros et al., 2011). Après avoir mis en œuvre un schéma de procédé moins efficace pendant environ 11 heure, le flux de TEDGA a été ajusté pour atteindre les performances visées (plus de 99% d'américium extrait avec une très bonne décontamination en Cm).

6. Conclusion

La modélisation s'avère indispensable pour maîtriser le développement des procédés de séparation par extraction liquide-liquide notamment lorsque les systèmes mis en jeu sont très sensibles aux paramètres opératoires. L'élaboration des modèles pour chacun des procédés a été menée selon une démarche analytique consistant à identifier et modéliser les principaux phénomènes gouvernant les procédés étudiés, en s'appuyant sur des déterminations expérimentales ciblées. Le code PAREX permet ainsi de simuler l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans un procédé d'extraction liquide-liquide au cours d'un essai ou dans un atelier industriel (distribution des espèces, réactions chimiques, cinétique de transfert, hydrodynamique simplifiée, dégagement thermique). PAREX s'est donc révélé particulièrement utile et efficace pour proposer un schéma, effectuer des études de sensibilité et définir des procédures de pilotage qui ont pu être mis en œuvre avec succès lors des essais pilote.

Références

Bollesteros, M.J., Calor, J.N., Costenoble, S., Montuir, M., Pacary, V. Sorel, C., Burdet, F., Espinoux, D., Hérès, X.,. Mise en œuvre de la séparation de l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX, SFGP **2011**, Lille

Hérès, X., Baron, P., Augmentation du facteur de séparation entre l'américium et le curium et/ou entre des lanthanides dans une opération d'extraction liquide-liquide, FR 0955240, 2009A1, **2009**

Lewis,W. L., Whitman, W.G., Principles of gas absorption, Ind. Eng. Chem., **1924**, 16, 1215-1220 (1924)

Miguirditchian, M., Rostaing, C., Poinssot, C., Baron, P, Charbonnel, M.C., Hérès, X., Selective recovery of americium alone from PUREX raffinate by the EXAm process, *FR13 conférence*, 4-7 mars **2013,** Paris (France)

Montuir, M., Pacary, V., Sorel, C., Baron, P., Bollesteros, M.-J., Espinoux, D. Hérès, X.; Rostaing, C., , Sensitivity of americium and curium splitting flowsheet and running procedure., *Procedia Chemistry***, 2012**, *7*, 275 – 281

Pacary, V., Burdet, F., Duchesne, M.-T., , Experimental and modeling of extraction of lanthanides in system HNO3-TEDGA-{DMDOHEMA-HDEHP}, *Procedia Chemistry*, **2012**, *7*, 328 – 333

Sorel, C., Montuir, M., Balaguer, C., Baron, P., Dinh, B., Heres, X., Pacary, V., Roussel, H. The PAREX code: a powerful tool to model and simulate solvent extraction operations, ISEC 2011, 3-7 oct. **2011**, Santiago (Chili)

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 104 - 2013
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France

Contribution of simulation to pilot a sensitive separation process

X. Hérès[a5], M. Montuir,[a] V. Pacary[a], V. Vanel[a], C. Sorel[a], P. Baron[a]

[a] CEA/DEN/Département de RadioChimie et Procédés, Service de Modélisation et de Chimie des procédés de Séparation
B.P. 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Abstract

Recovery and purification of metals in ores or recyclable materials require sometimes the development of chemical systems with a high degree of specialization playing on subtle differences in behavior between the elements. These processes therefore are very sensitive to changes in operating parameters and their successful implementation in devices of liquid-liquid extraction becomes very difficult. Modeling of physico-chemical phenomena involved and their simulation thanks to a computer code, enable better control of the system behavior during a test. This is the approach taken by the CEA to develop liquid-liquid extraction processes to limit the number of experiments to be carried out in laboratories or in a pilot. In the frame of actinide recycling from nuclear spent fuel, the CEA plans to recover americium, to reduce the thermal effect on the storage and to transmute it in Generation IV reactors. The liquid-liquid extraction process, EXAm, allows this selective recovery, difficult because of americium behavior very close to that of other elements such as curium and the lanthanides. This article shows the strategy to develop EXAm by limiting the number of tests to implement, while achieving the required performance despite the very high sensitivity of the system to changes in some operating parameters. The approach is based on modeling predominant phenomena consistent with experimental acquisitions. For only the first stage of the EXAm process where americium is separated from curium, the overall model takes into account sixty-two equilibriums with their thermodynamic constants. This model has been implemented in the computer code called PAREX developed at CEA and jointly funded by AREVA NC. This software is used to calculate steady and transient states, concentration profiles of modeled elements in each stage of the process (mixer-settler or centrifugal extractor in this case). Sensitivity studies have been performed by varying a number of operating parameters. Most relevant to control the process have been selected, and procedures for implementation have been defined and applied in a micro-pilot test, based on available online measurement or laboratory analyzes. The flow adjustment during the test for injecting the complexing reagent has been particularly effective to achieve a very satisfactory performance for the recovery of americium despite the inherent difficulty of its separation from other elements.

Keywords: simulation, liquid-liquid extraction, modeling

[5] Auteur à qui la correspondance devra être adressée : xavier.heres@cea.fr