Modélisation et mise en œuvre d'u séparation actinides(III)/lanthanides(II

FR0400991

(bis-1,2,4

Modélisation et mise en œuvre d'un schéma de procédé SANEX de séparation actinides(III)/lanthanides(III) basé sur l'emploi d'un extractant BTP (bis-1,2,4-triazinyl-pyridine)

INTRODUCTION

La stratégie actuellement retenue pour la séparation des actinides mineurs repose sur un procédé en plusieurs étapes dont les deux premières sont les suivantes : co-extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) à partir d'un raffinat PUREX par le procédé DIAMEX puis extraction sélective des actinides(III) à partir de la solution de désextraction DIAMEX. Dans le cadre du contrat de recherche européen "NEWPART"[1], coordonné par le CEA, Z. Kolarik [2, 3] a proposé une nouvelle famille de molécules extractantes, les 2,6-bis-(1,2,4triazin-3-yl)-pyridines (BTP). Les résultats des études préliminaires réalisées à Marcoule ayant confirmé l'intérêt potentiel de ces molécules, il est apparu intéressant d'établir la faisabilité scientifique d'un procédé de séparation utilisant ce type d'extractant. Un essai sur solutions radioactives synthétiques a été mis en œuvre dans la chaîne blindée C17 d'Atalante dans des batteries de mélangeurs-décanteurs (MD) de laboratoire. Les résultats de cet essai ont été présentés à la conférence GLOBAL'99 [4] ; l'aspect modélisation est plus particulièrement développé dans le présent article.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Elaboration du schéma

L'objectif de l'essai était de séparer les actinides(III) à partir d'une solution contenant principalement des lanthanides(III) et du palladium(II). Les expériences préliminaires ont montré que les actinides sont environ 100 fois mieux extraits que les lanthanides par la 2,6-bis-(5,6-di-n-propyI-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine (nPr-BTP) extractant choisi pour l'essai. Elles ont également montré que le palladium(II) s'extrait

Béatrice Rat Xavier Hérès Clément Hill Jean-Noël Calor Bernard Mauborgne Binh Dinh (dcc/drrv/semp cea valrhô-marcoule)

chéma de procédé SANEX de asé sur l'emploi d'un extractant BTP riazinyl-pyridine)

encore mieux que les actinides(III) et contribue ainsi de façon majoritaire à la saturation du solvant. Ceci impose d'optimiser la concentration d'extractant et d'inclure une opération de "lavage palladium" dans l'étape de désextraction. Le schéma du procédé comporte donc les zones suivantes : extraction des actinides(III) ; lavage aqueux afin de désextraire la faible part des lanthanides(III) extraits dans le solvant ; désextraction des actinides(III) ; lavage organique afin d'extraire le palladium(II) désextrait avec les actinides(III).

Des expériences préliminaires à l'essai du procédé ont mis en évidence des cinétiques lentes d'extraction, dont il faut tenir compte dans l'élaboration du schéma. Le code PAREX [5] a ensuite été utilisé afin d'élaborer précisément le schéma, i. e. le nombre d'étages associés à chaque fonction (extraction, lavages, désextraction) et les débits des liquides (charge, solvant ...). Les phénomènes de partage des solutés ont été modélisés et inclus dans le code, de même que les cinétiques d'extraction.

Modèle de partage

Le modèle concerne la distribution des principales espèces présentes dans la solution à traiter : les actinides(III) (américium(III), curium(III)), les lanthanides(III) (en particulier l'europium(III), le plus extrait par la nPr-BTP) et le palladium(II). Il tente de rendre compte au mieux, avec les données expérimentales disponibles, de l'influence de la concentration d'ions nitrate et de la concentration de nPr-BTP libre sur la distribution des espèces.

L'équilibre communément admis pour l'extraction des actinides et des lanthanides par les BTP s'écrit :

$$M^{3+}+3 NO_{3}^{-} + n BTP \Leftrightarrow M(NO_{3}^{-})_{3}, BTP_{n}$$
(1)

L'extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) requiert trois molécules de BTP, et deux dans le cas du palladium(II) qui n'est également associé qu'à deux ions nitrate, comme le montrent les données expérimentales de variation des coefficients de distribution de l'américium(III), de l'europium(III) et du palladium(II) avec la concentration de BTP. L'exploitation des résultats expérimentaux a conduit à proposer pour le coefficient de distribution des cations métalliques, une expression de la forme :

$$D_{M} = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ag}} = k_{M} \cdot \left[NO_{3} \right]^{x} \left[BTP_{libre} \right]^{y}$$
(2)

lon métallique	[HNO ₃] (mol.L ⁻)	k _M	x	Ŷ
Am(III)	≤ 0,45	2,1 10⁵	1,8	2,5
	> 0,45	5,3 10⁴	0	2,5
Cm(III)	≤ 0,45	3,15 105	1,8	2,5
	> 0,45	7,95 10⁴	0	2,5
Pd(II)	≤ 0,45	4,3 10⁵	1,1	2
	> 0,45	1,6 10⁵	0	2,5
Eu(III)	≤ 0,45	1600	1,7	2,5
	> 0,45	448	0	2,5

 $D_{M} = K_{M} \cdot [NO_{3}] \cdot [BTP_{libre}]^{\vee}$

Tableau 1

Paramètres du modèle pour les coefficients de distribution D_M*

Modélisation et mise en œuvre d'u séparation actinides(III)/lanthanides(II (bis-1,2,4

Le Tableau 1 présente l'ensemble des paramètres du modèle établi pour les coefficients de distribution. La concentration d'acide nitrique qui définit les deux domaines du modèle a été choisie afin d'avoir une variation continue des coefficients de distribution des espèces métalliques avec la concentration d'acide nitrique.

Les Figures 1 et 2 présentent la comparaison des coefficients de distribution calculés et expérimentaux pour le palladium(II), l'américium(III) et l'europium(III) dans différentes conditions expérimentales (concentration totale de nPr-BTP, concentration d'acide nitrique).

Figure 1

Variation des coefficients de distribution de l'américium(III), de l'europium(III) et du palladium(II) avec la concentration d'acide nitrique





Éfficacité du transfert

Une étude de cinétique d'extraction a été réalisée en tube à essai avec une agitation à l'aide d'une pale trouée identique à celles qui se trouvent dans les mélangeurs-décanteurs. Considérant que dans chaque mélangeur, l'agitation est suffisamment efficace pour éliminer la résistance au transfert due à la diffusion (en phase aqueuse et en phase organique), la résistance au transfert est donc uniquement attribuée aux réactions chimiques à l'interface. La variation de la concentration d'américium(III) et d'europium(III) avec le temps a été reproduite (Figures 3 et 4) en ajustant les coefficients de transfert interfacial (Tableau 2) pour chacune des espèces. Lors de cet essai, la variation de concentration du palladium(II) en fonction du temps n'a pas été mesurée ; cependant il s'est avéré que pour représenter correctement la cinétique d'extraction de l'europium(III) il est nécessaire de modéliser un transfert suffisamment rapide du palladium(II).

Élaboration finale du schéma

La charge à traiter simule un flux de production DIAMEX issu du retraitement d'un combustible usé de type UOX2. Les performances spécifiées étaient de récupérer au moins 99,9 % des actinides(III) (Am(III) et Cm(III)) avec moins de 5% de lanthanides(III) (en masse) et moins de 1% de palladium(II) (en masse). Le solvant choisi est constitué de 0,04 mol.L⁻¹ de BTP dans un mélangeTPH/octanol 70/30%vol. La concentration d'extractant la plus élevée possible a été choisie pour augmenter les performances d'extraction

et limiter le volume de phase organique nécessaire tout en respectant les limites de solubilité de l'extractant avec une marge raisonnable. Le schéma du procédé présenté sur la Figure 5 a été élaboré en utilisant le code de calcul PAREX. Dans la première batterie de mélangeurs-décanteurs, d'extraction-lavage, cinq étages sont consacrés à l'extraction des actinides(III). Les lantha-

nides(III) faiblement extraits sont ensuite désextraits sur trois étages (zone de "lavage lanthanides"). La seconde batterie est employée à la désextraction des actinides(III) sur cinq étages. Cette batterie contient également une zone de "lavage palladium(II)" sur trois étages. Le calcul prévoit avec ces conditions opératoires un taux de récupération des actinides de 99,5% avec une contamination résiduelle de 0,02% en masse de lanthanides(III) et de 1% en masse de palladium(II).

Figure 2

Variation des coefficients de distribution de l'américium(III) et de l'europium(III) avec la concentration de nPr-BTP

lon métallique	Coefficient de transfert interfacial (m.s ⁻¹)		
Am	1,5 10⁵		
Eu	9 10 [.] 8		
Pd	3 10-6		

Tableau 2 Coefficients de transfert interfacial

chéma de procédé SANEX de asé sur l'emploi d'un extractant BTP riazinyl-pyridine)



<u>Optimisation des conditions initiales</u> <u>de l'essai</u>

Le code PAREX permet également de réaliser des calculs en régime transitoire et de déterminer ainsi le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cet essai, les conditions initiales ont pu être optimisées afin de réduire le temps de mise à l'équilibre permettant ainsi de minimiser les quantités d'extractant et d'effluent. En choisissant la composition de la phase aqueuse au départ dans les étages d'extraction et de lavage, le temps de mise à l'équilibre a pu être réduit de 14h à 10h.





Déroulement de l'essai

Tous les éléments susceptibles de se trouver dans un flux de production à traiter ont été introduits dans la charge synthétique préparée pour l'essai (Tableau 3). Les concentrations sont nominales et même un peu supérieures à la réalité pour simuler un cas extrême (cas du palladium et du ruthénium).

Eléments	Nucléides	Concentration (mg.L ⁻¹)	Activité (MBq.L ⁻¹)
Am	²⁴¹ Am	126	1.6 10⁴
Cm	²⁴⁴ Cm	0,98	2.9 10 ³
Y	naturel	280	_
La	naturel	315	-
Ce	Ce naturel		_
Pr	naturel	285	-
Nd	naturel	980	_
Sm	naturel	190	_
Eu	Eu naturel		_
Eu	¹⁵² Eu		94
Gd naturel		56	_
Ru naturel		62	-
Ru	¹⁰³ Ru		9
Pd	naturel	392	_
Fe ⁵⁹ Fe		très faible	6

Figure 3

Modélisation de la cinétique d'extraction de l'américium(III) (points : expérience ; courbes : calcul)

Figure 4

Modélisation de la cinétique d'extraction de l'europium(III) (points : expérience ; courbes : calcul)

Figure 5

Schéma de fonctionnement pour l'essai BTP

Tableau 3

Composition de la charge synthétique utilisée pour l'essai du procédé SANEX/BTP (milieu nitrique 1 mol.L')

Modélisation et mise en œuvre d'u séparation actinides(III)/lanthanides(II (bis-1,2,4

Pour diminuer le temps de mise à l'équilibre des phases circulant dans la cascade, les étages des batteries de mélangeurs-décanteurs ont été remplis préalablement avec des solutions contenant soit de l'américium(III) et du curium(III), soit des lanthanides(III), soit de l'acide nitrique.

Pendant l'essai, les débits des fluides ont été suivis en ligne par pesée. En fin d'essai, les bilans des volumes de solutions de sortie ont permis de confirmer les débits (excepté pour le lavage agueux).

Le comportement hydrodynamique du système a été satisfaisant à tous les étages, sans entraînement de phase de l'une dans l'autre. Cependant, au bout de 6 heures de fonctionnement, un précipité a été observé dans les étages d'extraction dont la formation est restée sans conséquence sur le déroulement de l'essai. Au cours de l'essai, un prélèvement des sorties aqueuses et organiques a permis de suivre la montée à l'équilibre des batteries de MD par analyses de ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm et de ¹⁵²Eu.

Quatre types de mesures ont été employées pour l'analyse : la spectrométrie gamma pour ¹⁵²Eu, ¹⁰³Ru, ⁵⁹Fe et ²⁴¹Am, le comptage et la spectrométrie alpha pour ²⁴¹Am et ²⁴⁴Cm, la pHmétrie pour l'acidité nitrique et l'ICP-MS pour les lanthanides, le palladium et le ruthénium. Puisque cette dernière technique ne permet pas actuellement d'analyser les solvants, toutes les phases organiques ont été mises en contact préalablement avec de l'acide citrique à pH 3 pour désextraire en phase aqueuse les éléments à analyser.

Le Tableau 4 permet de rassembler les résultats obtenus pour les sorties (incluant les analyses par ICP-MS et par spectrométrie alphadamma).

Elément	Bilan	Sortie aqueuse de la batterie Extraction An	Sortie aqueuse de la batterie désextraction An	Sortie organique de la batterie désextraction An	Facteur de décontamination (entrée/sortie)
Am	99,4%	0,11%	97,6%	1,7%	
Cm	97,6%	0,15%	89,4%	8,1%	
Y	114%	112%	1,8%	<0,11%	56
La	114%	114%	<0,05%	<0,10%	>2100
Ce	114%	114%	<0,03%	<0,05%	>4000
Pr	114%	114%	<0,05%	<0,11%	>1900
Nd	114%	114%	<0,02%	<0,03%	>6500
Sm	113%	113%	0,4%	<0,16%	248
Eu	111%	109%	2,3%	<0,7%	43
¹⁵² Eu	119%	117%	2,4%	0%	41
Gd	108%	105%	3,0%	<0,55%	33
Ru	95%	94%	0,7%	<8,3%	152
¹⁰³ Ru	113%	112%		0,63%	>2400
Pd	74%	0,09%	1,0%	72%	102
⁵⁹ Fe	70%	6,3%	<1,3%	62%	>79

Tableau 4

Comportement des divers éléments et facteurs de décontamination lors de l'essai du procédé SANEX/BTP

I RAPPORT SCIENTIFIQUE

chéma de procédé SANEX de asé sur l'emploi d'un extractant BTP riazinyl-pyridine)

Les principaux résultats sont les suivants :

Cet essai a démontré que les principaux objectifs ont été sensiblement atteints, notamment :

- Plus de 99,8% de l'américium et du curium sont extraits en 5 étages,
- 98% de l'américium et près de 90% du curium sont récupérés (objectif 99,9%) malgré une désextraction en 5 étages peu efficace,
- La proportion de lanthanides dans les actinides désextraits est inférieure à 2,3% en masse (objectif <5%), malgré une très mauvaise efficacité des 3 étages de lavage (due à des cinétiques de transfert très faibles et peut-être aggravée par un défaut de débit de lavage non encore élucidé),
- Malgré leur co-extraction à la première étape du procédé, le palladium et le fer sont bien séparés de l'américium et du curium,
- Le ruthénium s'avère très peu extractible par ce solvant, contrairement aux extractants contenant des motifs pyridiniques.

Même s'ils s'avèrent inférieurs à ceux attendus, les facteurs de décontamination s'avèrent très élevés. Cela montre que ce solvant, grâce à ses très bonnes performances peut atteindre les objectifs définis.

1E+04

Extraction

Par contre, la désextraction des actinides(III) avec ce schéma ne s'est pas avérée quantitative probablement pour des raisons cinétiques (voir ci-dessous). En outre, l'analyse du précipité apparu au cours de l'essai a montré une forte teneur en fer provenant vraisemblablement de l'attaque de l'acier inoxydable des batteries d'extraction par l'extractant BTP.

CONFRONTATION DES PROFILS DE CONCENTRATION EXPÉRIMENTAUX ET CALCULÉS

Les Figures 6 à 9 présentent les profils de concentration expérimentaux et calculés à l'aide du code de calcul PAREX.

Les profils expérimentaux de concentration des espèces métalliques dans les zones d'extraction sont correctement reproduits par le calcul. La comparaison des profils calculés et expérimentaux conduit à penser que les cinétiques étaient plus lentes en désextraction qu'en extraction.



Concernant le partage des espèces métalliques, des données complémentaires de coefficients de distribution à faibles concentrations Figure 6

Désextraction

Profils de concentration expérimentaux et calculés de l'américium(III) (points : expérience ; courbes : calcul)



Lavage Lr

lavage Pd



Figure 7

Profils de concentration expérimentaux et calculés du curium(III) (points : expérience ; courbes : calcul)

Modélisation et mise en œuvre d'un schéma de procédé SANEX de séparation actinides(III)/lanthanides(III) basé sur l'emploi d'un extractant BTP (bis-1,2,4-triazinyl-pyridine)





d'acide nitrique pourraient être acquises si l'on veut favoriser la désextraction en opérant à plus faible acidité. *CONCLUSION*

Cet essai d'un procédé SANEX/BTP a permis de valider le concept de l'extraction sélective de l'américium(III) et du curium(III) par un solvant contenant un extractant BisTriazinyIPyridine (BTP), bien que la molécule utilisée se soit avérée peu stable. Des recherches seront nécessaires afin de trouver une nouvelle molécule plus stable.

La modélisation, basée sur des expériences en "batch", a permis d'élaborer un schéma de procédé tenant compte des propriétés extractantes du solvant utilisé. En outre, grâce à des études de régime transitoire, le code de calcul PAREX a permis d'évaluer le gain de temps de mise à l'équilibre par modification des conditions opératoires au démarrage de l'essai.

Figure 8

Profils de concentration expérimentaux et calculés de l'europium(III) (points : expérience ; courbes : calcul)

Figure 9

Profils de concentration expérimentaux et calculés du palladium(II) (points : expérience ; courbes : calcul) Les résultats obtenus lors de cet essai sont tout à fait satisfaisants et montrent l'intérêt d'utiliser le type de modélisation PAREX pour optimiser les conditions d'un essai. En outre, plusieurs phénomènes ont montré la nécessité d'améliorer la connaissance expérimentale du système organique, notamment en ce qui concerne les cinétiques de désextraction des actinides(III).

RÉFÉRENCES

- Z. KOLARIK, U. MÜLLICH Extraction of Am(III) and Eu(III) Nitrates by 2,6-Di-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazin-3-yl)Pyridines, Poster, 5th International Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgique, 25-27 novembre (1998)
- [2] Z. KOLARIK, U. MÜLLICH, F. GASSNER Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) Nitrates by 2,6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines, Solvent Extraction and Ion Exchange, 17, 1, 23-32, 1999
- [3] Z. KOLARIK, U. MÜLLICH, F. GASSNER Extraction of Am(III) and Eu(III) Nitrates by 2,6-Di-(5,6-DipropyI-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines, Solvent Extraction and Ion Exchange, 17, 1, 1155-1170, 1999
- [4] C. HILL, X. HÉRÈS, J.-N. CALOR, D. GUILLANEUX, P. RIVALIER, B. RAT Trivalent Actinides/Lanthanides Separation using Bistriazinylpyridines, GLOBAL'99, International Conference on Future Nuclear Systems, Snow King Resort, Jackson Hole, Wyoming, 30/08/1999-02/09/1999
- [5] B. DINH, P. BARON Modélisation des opérations de retraitement, Rapport scientifique DCC, 1997

éma de procédé SANEX Extended Abstract

vri(<u>lu</u>e Modeling and application of an actinide/lanthanide separation flowsheet

BEATRICE RAT XAVIER HERES

> A test was carried out in Atalante using a BisTriazinylPyridine extractant (BTP) to separate actinides from lanthanides in a synthetic aqueous feed solution simulating a DIA-MEX process stripping solution. The first CEA studies on BTP in 1998 showed that this extractant efficiently separates actinides(III) from highly concentrated nitric medium.

> Preliminary studies allowed the design of a first flowsheet with the following sections: extraction section, scrubbing to back-extract the lanthanides following actinides in the solvent, back-extraction section to recover actinides with organic scrub to remove the palladium extracted by BTP. Preliminary experiments also showed that the extraction kinetics were slow, which can be ignored in flowsheet design.

> Accurate flowsheet design entails the determination of the number of stages in each section and the flowrates. This was done using the PAREX code. Specific models for distribution mechanisms and extraction kinetics were added to it. A model of distribution ratios for actinides, lanthanides and palladium was constructed. The extraction reaction can be written : M^{3+} +i NO_3^- + nBTP = $M(NO_3)i$, BTP_n. The model is aimed to reproduce the influence of nitrate ion concentration and free nPr-BTP concentration on the distribution ratios. Figure 1 and 2 show the comparisons between calculated and experimental distribution ratios for different experimental conditions (nPr-BTP concentration, nitric acid concentration, feed).

> An experiment to study extraction kinetics was performed in a test tube using the same blade propeller as those of the mixer-settlers. Since diffusional resistance is negligible in the mixer, transfer resistance was attributed to interfacial reactions. The experimental results were reproduced (Figures 3 and 4) using fitted interfacial transfer coefficients (Table 2).

> The performance specification for the test was actinide recovery over 99.9%. The actinide feed must also contain less than 5% lanthanides (by weight) and less than 1% palladium. The solvent is nPr-BTP: 0.04 mol.L⁻¹ in TPH/octanol 70/30%vol. This extractant concentration was chosen as the highest concentration to enhance extraction compatible with a reasonable margin towards the solubility limit of extractant in the diluent. The flowsheet in Figure 5 was designed using the PAREX code. In the first battery (extraction-scrub), 5 stages are devoted to actinide extraction, and lanthanides are then back-extracted on 3 stages. The second battery is devoted to back-extraction of actinides (5 stages) and also features a palladium scrub section (3 stages). The calculation anticipates 99.5% actinide recovery rate and 0.02% lanthanide and 1% palladium contamination. Transient calculations were also carried out to estimate and optimize the initial conditions to shorten the time to equilibrium.

> The test was carried out in 16 mixer-settlers with a volume of 25 ml each. The radioactive feed solution was a synthetic solution containing every element, at nominal concentration, which could be found in a DIAMEX back extraction solution. About 10 hours was needed to reach equilibrium with steady outflow concentrations of every element.

> This first hot test shows that the average targets were achieved, with over 99.8% acti-nide extraction yield. 98% of americium and 90% of curium were also recovered. Less than 2.3% (by weight) of lanthanides was back-extracted along with actinides, despite low aqueous scrub efficiency. Furthermore, only 1% of palladium was measured in the actinide stripping solution.

> Ruthenium was slightly extracted, indicating its easy separation by this process. Part of the iron formed insoluble complexes with BTP solvent, damaging to stainless steel. Figures 6 to 8 show the experimental and calculated profiles. Experimental profiles of metallic species were correctly reproduced in the extraction sections. A comparison of experimental and calculated profiles tends to suggest that the kinetics is slower for back-extraction than for extraction. Division of the interfacial transfer coefficients by 15 helps correctly reproduce the experimental profiles of actinides in the back-extraction and scrubbing sections.

> This comparison offers interesting feedback for guiding future developments. The hot test yielded results demonstrating the real performance of the process, to validate the computation and support the actinide separation concept.

Traitement et condition

22 RAPPORT SCIE

