Contrôle électromagnétique des transferts de masse aux interfaces liquide/liquide

Bachir Saadi

▶ **To cite this version:**

Bachir Saadi. Contrôle électromagnétique des transferts de masse aux interfaces liquide/liquide. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2006. Français. NNT : . tel-00068975

HAL Id: tel-00068975

https://theses.hal.science/tel-00068975

Submitted on 16 May 2006

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : MECANIQUE DES FLUIDES ET TRANSFERTS

préparée au laboratoire : **ELABORATION PAR PROCEDES MAGNETIQUES**

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** : **MECANIQUE ET ENERGETIQUE**

présentée et soutenue publiquement

par

Bachir SAADI

le 20 Avril 2006

Contrôle électromagnétique des transferts de masse aux interfaces liquide/liquide

_____

Directeurs de thèse :

Jacqueline ETAY & Yves FAUTRELLE

_____

JURY

M. D. HEUER,	Président
M. D. ABLITZER,	Rapporteur
M. P. TAXIL,	Rapporteur
Mme. J. ETAY,	Directeur de thèse
M. Y. FAUTRELLE,	Directeur de thèse
M. M. ALLIBERT,	Examinateur

A Ceux que j'aime …

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à **Jacqueline Etay** et **Yves Fautrelle** qui ont dirigé mon travail en m'accordant toute leur confiance.

J'adresse mes sincères remerciements à **Michel Allibert** pour son apport précieux à ce travail et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie le PCR pour son support financier et plus particulièrement **Daniel Heuer** qui a bien voulu participer au jury de thèse. Je tiens à remercier également Monsieur **Daniel Avignant** pour son aide efficace.

Mes remerciements vont également à Monsieurs **Denis Ablitzer** et **Pierre Taxil** qui ont accepté de juger mon travail et d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie sincèrement l'équipe technique de EPM pour son aide constante durant les expériences. J'adresse plus particulièrement mes remerciements à **Christian Garnier** dont la disponibilité et la rigueur sont sans égales, **Roland Ernst**, **Gilbert Vian**, **Denis Bon**, **Jean Pierre Paulin** et **Patrick Petitpas** pour leur aide déterminante.

J'adresse mes remerciements également à **tout le personnel** du laboratoire EPM, permanents, thésards, et autre, qui m'ont permis de réaliser mon travail de thèse dans un climat chaleureux.

Je ne saurai oublier **mes parents**, mon épouse **Souad**, **mes frères**, **ma petite sœur Farida**, **ma famille** ainsi que tous **mes amis** qui m'ont toujours soutenu durant ces années d'études.

Table des matières

Chapitre 1 : Contexte 7

1.1 Préambule 7

1.2 Objectifs 8
1.2.1 Purification des métaux par brassage électromagnétique basse fréquence 10
1.2.2 Extraction des produits de fission d'un réacteur nucléaire par brassage électromagnétique 12
a. Présentation du concept de Réacteur à Sels Fondus cycle Thorium (RSF Th) 13
b. Caractéristiques géométriques du (RSF Th) 14
c. Retraitement en ligne du combustible 15

1.3 Conclusion 16

Chapitre 2 : Rappels théoriques 18

2.1 Magnétohydrodynamique des fours à induction 19
2.1.1 Equation de l'induction 20
2.1.2 Paramètres de similitude 20
2.1.3 Force de Laplace 22
a. Décomposition en partie moyenne et partie oscillante : 22
b. Décomposition en partie rotationnelle et irrotationnelle : 23
2.1.4 Effet thermique et mécanique de l'induction électromagnétique 24
2.1.5 Induction magnétique bifréquence 25

2.2 Analyse de la physique des transferts aux interfaces liquide-liquide 25
2.2.1 Cinétique de transfert de masse entre un métal liquide et un laitier 26
2.2.2 Modélisation du transfert de masse dans le cas des interfaces liquide-liquide 27
a. Théorie du film 27
b. Théorie de la couche limite turbulente 30
c. Modèle de Higbie 30
d. Modèle de Davies 30
2.2.3 Cinétique d'échange aux interfaces liquides et nécessité du brassage 31

2.3 Conclusion 31

Chapitre 3 : Brassage électromagnétique basse fréquence et transfert de masse aux interfaces liquide-liquide 33

3.1 Etats des connaissances 34
3.1.1 Dynamique de l'écoulement sous champ magnétique 34
3.1.2 Force de Laplace et régime de surface 35
3.1.3 Transfert de masse aux interfaces liquide-liquide en présence d'un brassage électromagnétique 36

3.2 Caractérisation de la dynamique de l'écoulement d'un bain de mercure sous champ magnétique 37
3.2.1 Description de l'installation expérimentale 38
3.2.2 Moyens de mesure et protocole expérimental 39
3.2.2.1 Mesure de vitesse par vélocimétrie doppler à ultrason (UDV) 40
3.2.2.2 Mesure de vitesse par sonde "Vives" 41
3.2.2.3 Procédures de mesure 42
3.2.3 Configuration de l'écoulement 43
3.2.4 Vitesses caractéristiques de l'écoulement moyen 47
3.2.4.1 Influence de l'intensité du champ magnétique 47
3.2.4.2 Influence de la couronne de refroidissement sur les vitesses caractéristiques de l'écoulement moyen 48
3.2.4.3 Influence de la fréquence du champ magnétique 49
3.2.5 Comportement de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique 51
3.2.6 Conclusion sur la dynamique de l'écoulement 54

3.3 Etude du transfert de masse à l'interface mercure-electrolyte 55
3.3.1 Mesure du transfert de masse par polarographie 55
3.3.2 Principe de la méthode électrochimique 56
3.3.3 Conditions de contrôle de la cinétique d'échange par la phase métallique 57
3.3.4 Mesure du coefficient de transfert de masse en régime diffusionnel 60
3.3.5 Mesure de la cinétique de transfert en présence d'un régime diffusif 61
3.3.6 Mesure de la cinétique de transfert en présence de brassage électromagnétique 63
3.3.7 Corrélation entre transfert de masse et agitation de l'interface 66
3.3.8 Conclusion sur le transfert de masse 68

3.4 Conclusion 68

Chapitre 4 : Extraction pyrométallurgique des produits de fission d'un réacteur à sels fondus de cycle Thorium (RSF Th) 70

4.1 Etat de l'art des processus de séparation 71

4.2 Principe d'extraction des produits de fission d'un RSF 72

4.3 Objectif de l'étude 73

4.4 Etude du transfert d'élément par voie pyrochimique 74
4.4.1 Outil thermodynamique lié à l'étude des équilibres 75
4.4.2 Choix des systèmes utilisés et réactions chimiques étudiées 76

4.5 Description du procédé expérimental 79
4.5.1 Dispositif de fusion et de mise en contact des phases 81
4.5.2 Dispositif de prélèvement d'échantillons 84

4.6 Caractéristiques électriques de l'installation expérimentale 85
4.6.1 Eléments constitutifs de l'installation de fusion en creuset froid 86
4.6.2 Grandeurs électriques liées au système d'induction 86
4.6.3 Mesure des caractéristiques électriques du circuit oscillant 88
4.6.4 Contrôle de la puissance du générateur 89
4.6.5 Mesure du courant inducteur 90

4.6.6 Mesure de la composante verticale du champ magnétique 91
4.6.7 Modulation du champ magnétique à basse fréquence 91

4.7 Mode opératoire 93
4.7.1 Préparation de l'alliage métallique 94
4.7.2 Préparation de la phase saline 94
4.7.3 Protocole expérimental 98
4.7.4 Techniques d'analyse et de caractérisation 98

4.8 Essai exploratoire 99

4.9 Etude du transfert de Zirconium 102
4.9.1 Résultats qualitatifs 103
4.9.2 Evolution de la température en cours d'expérience 105
4.9.3 Evolution de la concentration du zirconium dans le métal 105
4.9.4 Evaluation de la constante d'équilibre 106
4.9.5 Conclusion 108

4.10 Etude du transfert du Cérium 108

4.11 Calcul du coefficient de transfert de masse du (Zr) et (Ce) 110

4.12 Conclusion 112

Conclusion générale et perspectives 114

Bibliographie 117

ANNEXE 1 123

ANNEXE 2 126

ANNEXE 3 127

ANNEXE 4 129

ANNEXE 5 130

ANNEXE 6 131

ANNEXE 7 133

Chapitre 1

Contexte

1.1 Préambule

Dans l'industrie métallurgique, le processus de traitement des métaux comporte des étapes d'affinage. Elles permettent d'extraire les impuretés contenues dans le métal. L'affinage est réalisé dans des poches de traitement de moyennes ou de grandes capacités (cf. figure1.1). Il comprend une étape de transfert de masse à une interface entre le métal fondu et un laitier placé en couverture. Cette étape est souvent l'étape limitante de l'affinage. Elle nécessite la mise en oeuvre de moyen de brassage pour accélérer la cinétique du transfert des polluants entre le métal et le laitier.

Figure 1.1 : Poche de traitement d'acier

Parmi les méthodes de brassage utilisées dans l'industrie, on peut citer le brassage par injection de gaz, le brassage mécanique et le brassage électromagnétique. Les deux premières techniques d'agitation sont intrusives comparées au brassage électromagnétique qui lui, permet d'agir à distance sur la charge sans contact matériel.

Différentes configurations électromagnétiques sont susceptibles de permettre une agitation efficace. Le choix de la configuration dépend de plusieurs paramètres, tels que les paramètres électriques, le type et la position du brasseur par rapport à la poche de traitement. Sur la figure 1.2, quelques types de brasseur sont représentés ainsi que l'écoulement qu'ils génèrent dans le métal. Ces mouvements convectifs contribuent à l'amélioration du processus de traitement ou d'affinage des métaux.

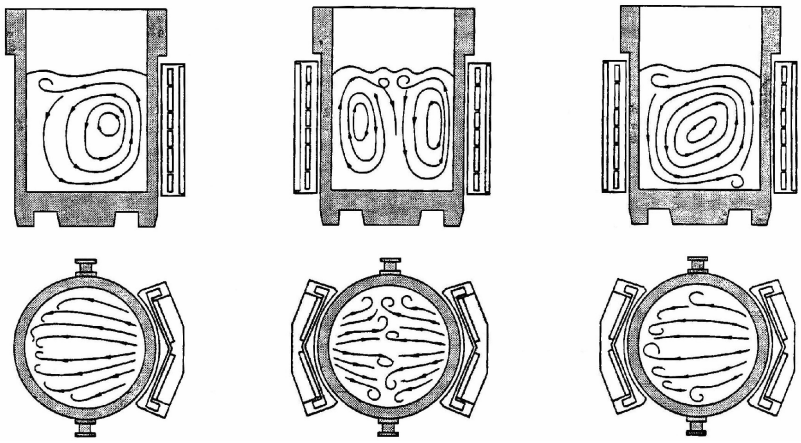


Figure 1.2 : Représentation de trois types de brasseur entourant une poche de traitement d'après Sundberg (1982).
(a) un inducteur à droite de la poche, brassage vers le haut.
(b) un inducteur de chaque côté de la poche, même sens de brassage.
(c) un inducteur de chaque côté de la poche, sens de brassage opposé.

Le travail présenté dans ce mémoire vise à caractériser l'effet du brassage électromagnétique sur le transfert de masse aux interfaces liquide-liquide. Le but est d'optimiser cette technique de brassage par induction, pour améliorer l'efficacité des processus d'affinage.

1.2 Objectifs

L'extraction liquide-liquide est une opération du génie chimique qui a pour objet le transfert d'une espèce chimique d'une phase liquide vers une phase où elle est plus facile à

isoler. Les deux phases sont non miscibles. L'interface qui sépare les deux liquides est donc le siège de réactions et de transfert de masse entre ces deux liquides.

L'accélération des cinétiques d'échanges entre phases peut être obtenue par une agitation localisée à cette interface. Cette dernière permet d'accroître le taux et la vitesse de transfert. L'induction électromagnétique est une solution intéressante, car elle permet en plus de l'effet thermique qu'elle produit sur les métaux, de brasser le cœur du métal et d'agiter la surface du métal. Pour cela, il faut choisir correctement la configuration géométrique et les caractéristiques du courant inducteur. Ceci est illustré par le schéma de principe de la figure 1.3.

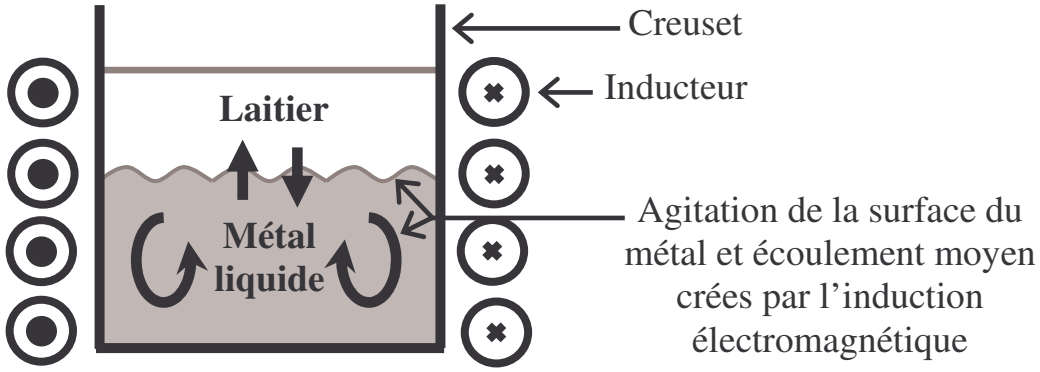


Figure 1.3 : Schéma de principe du procédé électromagnétique utilisant un champ magnétique alternatif

Lorsque l'interface est en mouvement, les approches analytiques ont bien souvent du mal à classer l'importance relative des phénomènes physiques dont l'interface est le siège. Ceci a pour conséquence une évaluation peu précise de la cinétique d'échange entre phases. C'est pourquoi nous proposons une approche expérimentale qui permet à la fois, de caractériser l'hydrodynamique du mouvement, et de mesurer le transfert associé à une interface liquide-liquide en mouvement. Nous étudions un moyen de brassage de type électromagnétique pour accélérer la cinétique de transfert de masse aux interfaces entre deux liquides immiscibles. Notre travail se divise en deux parties. Nous étudions d'abord, l'application du brassage électromagnétique aux procédés de purification des métaux, tel que l'affinage de l'acier par exemple. Puis, la possibilité d'utiliser le brassage électromagnétique pour accélérer l'extraction pyrométallurgique des produits de fission des sels fondus d'un réacteur nucléaire.

1.2.1 Purification des métaux par brassage électromagnétique basse fréquence

Le développement technologique de notre industrie exige l'utilisation d'alliages et de métaux de propriétés toujours mieux contrôlées. Pour cela, plusieurs étapes d'affinages des métaux sont souvent nécessaires. Ces étapes sont basées sur des processus d'extraction pyrométallurgique.

L'affinage de l'acier par exemple, nécessite au cours de son traitement, l'extraction d'impuretés indésirables telles que le souffre ou le phosphore. Ces impuretés sont transférées de l'acier liquide vers un laitier placé en couverture.

Pour favoriser ce transfert, la technique adoptée actuellement, consiste à injecter de l'argon dans le four. Cette technique est difficile à mettre en œuvre en raison de la fragilité des buses et du remplacement qui en découle. Une étude a été réalisée par Masahiro et col. (1987) concernant l'effet d'un brassage par injections de gaz sur le taux de transfert de masse à une interface entre un métal liquide et un laitier de couverture. Ce travail a permis de mettre en évidence la relation qui lie le taux de transfert de masse aux conditions d'injection de gaz choisies.

Une autre méthode, consiste à mettre en mouvement le métal fondu contenu dans le four, par application d'un champ électromagnétique pulsant à basse fréquence. Cette méthode de brassage présente l'avantage d'agir sur le métal à distance, et résoud ainsi le problème du remplacement des buses.

Des études comparatives entre les deux techniques ont été réalisées par, entre autres, Vasse et col. (1982), Carlsson et Bramming (1984) et Burty et col. (2000).

Vasse et col. (1982) ont réalisé une étude comparative concernant la cinétique de désulfuration de l'acier. Ils ont utilisé d'une part, l'induction électromagnétique pour le chauffage et le brassage du métal, et d'autre part, un procédé de chauffage par arc et de brassage par injection d'argon. L'étude a été réalisée dans une poche d'acier de cinq tonnes (cf. figure 1.4), installée à l'IRSID (Institut de Recherche Sidérurgique) dans une station d'essai à Maizières-lès-Metz. Ils ont conclu que le processus de désulfuration de l'acier utilisant l'induction électromagnétique permet de disposer d'un potentiel de fusion et de brassage comparable au processus utilisant le chauffage par arc et le brassage par injection d'argon.

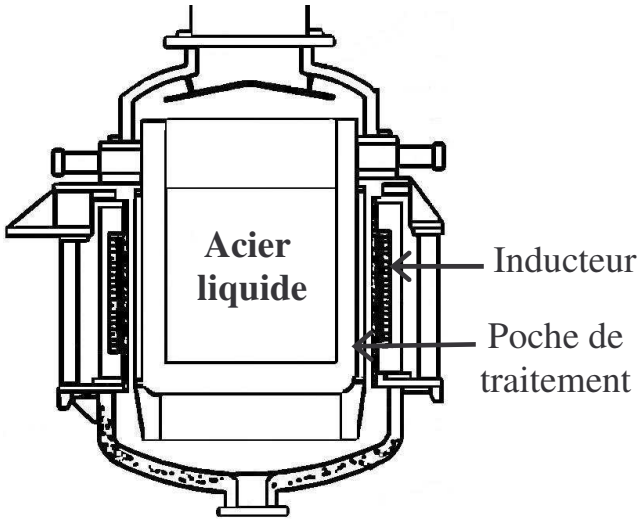


Figure 1.4 : Poche de traitement d'acier de 5 T (IRSID) chauffage par induction à 50 Hz, puissance 700 kW. D'aprés Vasse et col. (1982)

Carlsson et Bramming (1984) ont aussi étudié le rôle du brassage sur la cinétique de désulfuration de l'acier. L'accélération de la cinétique de transfert entre l'acier et le laitier est réalisée dans un premier temps par brassage pneumatique par injection d'argon. Ce brassage est caractérisé par la création d'un mouvement turbulent près de l'interface métal-laitier. Dans le deuxième cas, l'accélération de la cinétique d'échange est réalisée par brassage inductif au moyen d'un champ magnétique alternatif de fréquence 25 Hz, qui crée un écoulement turbulent au sein du liquide mais ne permet pas d'agiter fortement l'interface métal-laitier. Les auteurs ont calculé dans les deux cas, des valeurs de constantes de vitesse de désulfuration notées K_S, en fonction de la vitesse de l'écoulement prés de l'interface entre l'acier liquide et le laitier. Ces résultats sont représentés sur la figure 1.5. On constate que le brassage par injection de gaz grâce à la turbulence locale plus élevée au niveau de l'interface, engendrent des cinétiques de désulfuration plus rapides que le brassage inductif.

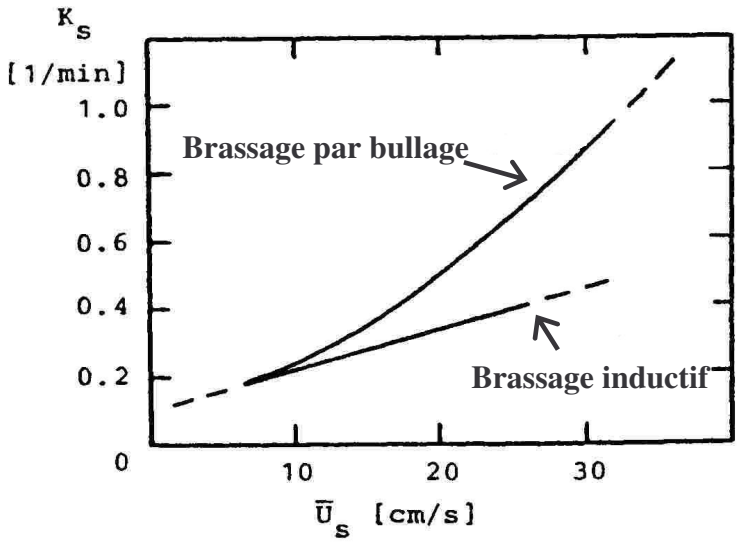


Figure 1.5 : Evolution de la constante de vitesse de désulfuration K_S en fonction de la vitesse de l'écoulement U_S près de l'interface acier liquide-laitier. D'après Carlsson et Bramming (1984).

Les travaux expérimentaux de Vasse et col. (1982) et de Carlsson et Bramming (1984), soulignent que le brassage électromagnétique permet d'accélérer la cinétique d'échange entre le métal fondu et le laitier de couverture. Ils montrent aussi l'influence positive que peut avoir l'agitation de l'interface métal-laitier sur la cinétique des échanges entre phases.

Burty et col. (2000), se sont penché sur la question en abordant les deux aspects en même temps. Ils ont utilisé l'induction électromagnétique et le brassage par injection de gaz simultanément. Le premier moyen de brassage permet de créer un écoulement turbulent important au sein du métal liquide, et le second permet d'agiter l'interface métal-laitier afin de favoriser le transfert de masse par émulsion. Les résultats des expériences sont très concluants. Le taux de transfert obtenu en utilisant les deux types de brassage simultanément est deux fois plus élevé que celui du à la seule induction électromagnétique. Ce résultat met en évidence le rôle positif de l'agitation de l'interface entre le métal et le laitier pour favoriser les cinétiques de transfert de masse.

1.2.2 Extraction des produits de fission d'un réacteur nucléaire par brassage électromagnétique

La deuxième application du brassage électromagnétique qu'on a choisie de traiter s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche PCR (Programme Concerté de Recherche) "Réacteur à Sels Fondus", mené par le CNRS. Le but de ce projet est d'étudier la possibilité d'un déploiement d'une nouvelle filière de réacteurs nucléaires, alternatives aux filières existantes. Cette filière utilise un combustible liquide mobile, à base de sels fluorés ce qui augmentera sa

sûreté et permettra de minimiser la production de déchets nucléaires tels que les transuraniens (plutonium très radiotoxique) et les actinides mineurs (Np, Am, Cm).

Dans ce qui suit, nous présentons le concept et le principe de fonctionnement de cette nouvelle génération de réacteurs nucléaires appelée "Réacteur à Sels fondus Cycle Thorium". Un aperçu historique des études réalisées sera présenté afin de donner les particularités de cette filière ainsi que les principaux avantages qu'elle présente. Pour un bon fonctionnement, le retraitement en ligne du combustible est indispensable. C'est à ce niveau que se situe notre contribution.

a. Présentation du concept de Réacteur à Sels Fondus cycle Thorium (RSF Th)

Le concept de réacteur à sels fondus a été imaginé aux Etats-Unis au début des années 50, à l'Oak Ridge National Laboratory (Tennessee). A cette époque, un grand nombre de réacteurs nucléaires de tout type ont été imaginés, construits et testés. Ecarté au profit des réacteurs nucléaires actuels pour des raisons de choix d'investissement, le concept de réacteur à sels fondus a toutefois été repris par différents organismes de recherche, entre autre, en France par le CNRS. Cet organisme s'intéresse plus particulièrement au (RSF) basé sur le cycle Thorium. [Nuttin (2002)]

Cette génération de réacteur utilise comme source d'énergie la fission de noyaux d'isotopes de certains éléments dits "éléments fissiles". Le combustible utilisé pour ce type de réacteur est un mélange de fluorures d'Uranium 233, un isotope artificiel de l'Uranium et du Thorium 232 (utilisé pour régénérer l'Uranium 233). Ce réacteur présente plusieurs avantages :

- Les (RSF) nécessitent de 2 à 10 fois moins de matière fissile pour démarrer que le réacteur à neutron rapide (RNR).
- Les actinides mineurs sont produits en quantité nettement moindre (30 fois moins que dans le RNR).
- Il n'utilise pas d'Uranium 238, donc il produit très peu de Plutonium 239.
- Les produits de fission et les actinides issus des réactions nucléaires peuvent être retraités en continu du fait que le sel du réacteur est liquide.

Le RSF est donc un bon candidat pour être le réacteur nucléaire de Génération IV, puisqu'il répond aux 5 critères suivants :

- Minimisation de la production de déchets

- Economie des ressources
- Potentialités de déploiement
- Sûreté optimale
- Faisabilité d'ici à 2030

La sûreté est particulièrement bien assurée par ce générateur. En effet, il travaille à pression atmosphérique et ne présente pas de réserve de réactivité dans le coeur. Comme son combustible est liquide, il n'y a pas de risque de fusion du coeur, car la perte du caloporteur engendre la perte du combustible. De plus, l'utilisation d'un liquide, permet d'envisager un retraitement "en ligne" du combustible et offre la possibilité de vidanger le combustible rapidement du coeur du réacteur dans un réservoir séparé.

b. Caractéristiques géométriques du (RSF Th)

Le cœur du réacteur est un bloc cylindrique de quelques mètres de diamètre en graphite, percé de canaux dans lesquels circule le sel fondu (cf. figure 1.6). Ce dernier représente à la fois le combustible et le caloporteur. Il contient l'Uranium et le Thorium nécessaire pour régénérer l'Uranium 233.

Les dimensions du réacteur sont déterminées par la puissance recherchée et la quantité de chaleur à évacuer. Le cœur du réacteur est formé d'un ensemble d'hexagones de graphite haute densité, chacun est traversé par un canal cylindrique dans lequel circule le sel. L'ensemble des hexagones forme un cylindre. Au-dessus et en dessous du cylindre, se trouvent des réservoirs de sel. Les fuites de neutrons hors du cœur sont minimisées grâce à d'épais réflecteurs de graphite situés tout autour du cœur.

Comme le sel du réacteur est sous forme liquide, et qu'il contient à la fois le combustible et les produits de fission, il est prévu de le faire passer dans une unité de retraitement couplé au réacteur pour modifier sa composition chimique.

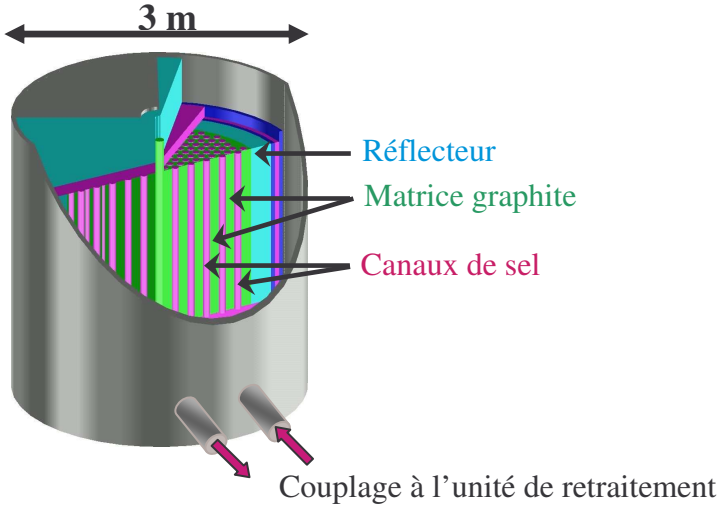


Figure 1.6 : Modèle du réacteur nucléaire à sels fondus

c. Retraitement en ligne du combustible

Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire à sels fondus est conditionné par l'extraction en continu des produits de fission, parmi eux les lanthanides qui s'accumulent au fil du temps dans le sel du réacteur et l'empoisonnent progressivement.

La figure 1.7 représente le schéma du retraitement envisagé pour le (RSF Th). Le traitement chimique consiste à :

- prélever une partie des produits de fission, par bullage à l'Hélium,
- prélever l'uranium présent dans le sel et le remettre dans le réacteur sans le faire passer dans l'unité de retraitement,
- prélever le protactinium et les transuraniens,
- prélever le Thorium puis le remettre dans le réacteur en fin de traitement,
- prélever ce qui reste des produits de fission, par extraction réductrice,
- remplacer le Thorium (utilisé pour régénérer l'Uranium 233) consommé,
- si le réacteur est surrégénérateur, prélever l'Uranium en excès.

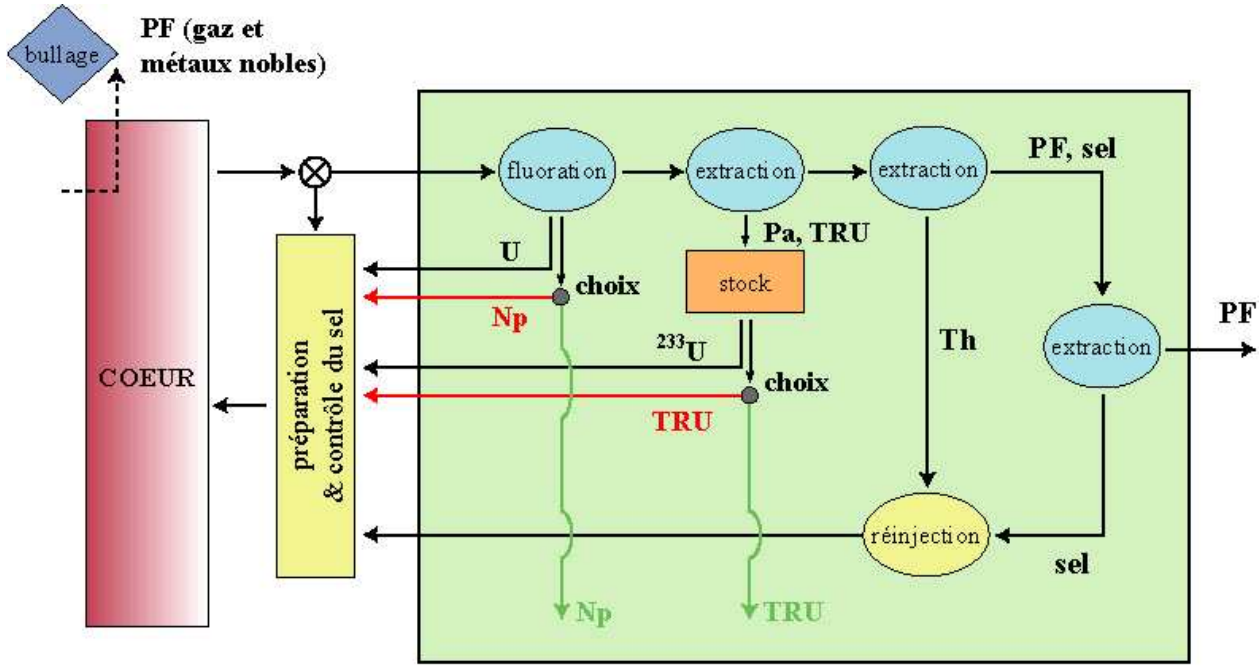


Figure 1.7 : Unité de retraitement du sel du réacteur nucléaire (RSF Th). Ludovic MATHIEU Thèse INP Grenoble, (2005).

Notre travail est une contribution à la quatrième étape du retraitement du sel. On vise à étudier la possibilité d'une extraction des produits de fission, dans une matrice métallique, en

utilisant l'induction électromagnétique pour le chauffage et pour favoriser la cinétique de transfert de masse des Lanthanides du sel vers le métal récepteur.

1.3 Conclusion

L'objectif du présent travail est d'étudier un moyen de brassage de type électromagnétique pour accélérer la cinétique de transfert de masse aux interfaces entre deux liquides immiscibles. Il s'agit

- d'une part, d'appliquer le brassage électromagnétique aux procédés de purification des métaux, tel que l'affinage de l'acier par exemple.
- d'autre part, étudier la possibilité d'utiliser le brassage électromagnétique pour accélérer l'extraction pyrométallurgique des produits de fission, des sels fondus d'un réacteur nucléaire.

Pour les deux cas, pour favoriser la cinétique d'échanges entre phases liquides, il faut prendre en considération les conditions optimales pour une agitation efficace de l'interface entre les deux liquides par le brassage électromagnétique. Les travaux de recherche cités au § 1.2.1 montrent le rôle prépondérant de cette agitation interfaciale sur la cinétique de transfert de masse entre phases liquides.

Le travail exposé dans ce mémoire s'articule autour de trois chapitres principaux. Dans le chapitre 2, nous présentons des rappels théoriques sur l'induction électromagnétique ainsi que les phénomènes magnétohydrodynamiques liés au four à induction. Nous aborderons également dans ce chapitre, une analyse de la physique des transferts aux interfaces liquide-liquide.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude, au moyen d'un dispositif expérimental conçu au laboratoire EPM Madylam, de l'effet d'un brassage électromagnétique monophasé de basse fréquence sur l'accélération du transfert de masse d'un polluant contenu dans un métal vers un liquide placé en couverture. Nous étudions d'abord expérimentalement, l'effet du brassage électromagnétique sur la dynamique de l'écoulement d'un métal liquide. Puis, grâce à l'utilisation d'une méthode électrochimique, l'influence de ce type de brassage sur le transfert de masse entre le métal et un liquide de couverture est quantifiée.

Le chapitre 4 rentre dans le cadre du projet PCR (Programme Concerté de Recherche) "Réacteur à Sels Fondus", mené par le CNRS et l'IN2P3 (Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules). Le but de ce projet vise à étudier la possibilité d'une extraction liquide-liquide, des produits de fission du futur réacteur nucléaire,

en utilisant l'induction électromagnétique bifréquence, pour le chauffage et pour favoriser la cinétique des échanges entre le sel du réacteur et un métal récepteur.

La conclusion générale présentée à la fin de ce mémoire fait le bilan du travail effectué au cours de cette thèse, et met en évidence les points cruciaux de ce travail en exposant les perspectives envisagées.

Chapitre 2

Rappels théoriques

Le but de notre travail consiste à étudier un contrôle de type électromagnétique, de la dynamique des écoulements et du transfert de masse à une interface entre un métal liquide et un liquide de couverture. Nous débuterons par de brefs rappels théoriques sur l'induction électromagnétique, puis une analyse sera réalisée sur la physique des transferts aux interfaces entre deux liquides non miscibles.

La première partie de ce chapitre sera consacrée au principe de l'induction électromagnétique appliqué au cas d'un champ magnétique alternatif. Nous présenterons les équations de bases et les paramètres de similitude régissant le comportement d'un fluide conducteur soumis à un tel champ magnétique. Nous nous intéresserons également aux effets hydrodynamiques créés dans la charge par les forces de Lorentz engendrées par l'induction électromagnétique.

La deuxième partie du chapitre concernera l'analyse de la physique des transferts aux interfaces liquide-liquide. Nous expliquerons les mécanismes de transferts de masse dans le cas des interfaces liquides, et nous exposerons également des modèles de transfert et des corrélations empiriques qui permettent de quantifier les cinétiques des échanges de masse entre deux liquides non miscibles.

Enfin, nous montrerons l'intérêt du brassage du métal liquide et plus précisément, le brassage électromagnétique utilisé pour accélérer les cinétiques d'échanges de masse entre deux liquides.

2.1 Magnétohydrodynamique des fours à induction

Les fours à induction se composent essentiellement d'une bobine inductrice refroidie par circulation d'eau, entourant un creuset dans lequel se trouve la masse métallique à fondre et à traiter.

Le champ magnétique $\vec{B}$, créé par la bobine, engendre dans la charge electroconductrice des effets mécaniques et thermiques dont l'intensité dépend essentiellement des caractéristiques du champ magnétique utilisé. Les équations de base régissant le comportement électrique de la charge conductrice soumise au champ d'induction magnétique sont principalement les équations de Maxwell et la loi d'Ohm généralisée [Szekely (1979)].

Les équations de Maxwell citées, entre autre par Moreau (1990), s'écrivent dans l'approximation de l'électromagnétisme de la façon suivante :

- la première équation exprime la conservation du flux d'induction magnétique $\vec{B}$:

$$div\,\vec{B} = 0\,. \tag{2.1}$$

- l'équation d'Ampère où le courant de déplacement est négligé devant le courant de conduction :

$$rot\,\vec{B} = \mu\,\vec{j}\,, \tag{2.2}$$

où μ et $\vec{j}$ représentent respectivement la perméabilité magnétique et la densité du courant induit.

- la loi de Faraday qui relie les variations temporelles du champ d'induction magnétique aux variations spatiales du champ électrique :

$$rot\,\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\,, \tag{2.3}$$

où $\vec{E}$ représente le champ électrique.

La loi d'Ohm généralisée régit la densité du courant électrique dans un milieu en mouvement soumis à un champ électromagnétique. Elle est définie par :

$$\vec{j} = \sigma\left(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}\right), \tag{2.4}$$

avec σ qui représente la conductivité électrique du fluide supposée isotrope, et $\vec{u}$ est le champ de vitesse du fluide.

D'après les équations de Maxwell et la loi d'Ohm généralisée, il apparaît que le champ magnétique $\vec{B}$ est une grandeur électromagnétique fondamentale, puisque les autres grandeurs comme $\vec{E}$ et $\vec{j}$ s'en déduisent simplement.

Il est possible d'exprimer avec une seule équation appelée "équation de l'induction", l'évolution du champ magnétique en prenant en compte le champ électrique et la densité de courant.

2.1.1 Equation de l'induction

L'équation de l'induction appliquée à un fluide conducteur en mouvement est établie en prenant le rotationnel de la loi d'Ohm généralisée et en substituant dans cette loi les équations (2.2) et (2.3).

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = rot\left(\vec{u} \wedge \vec{B}\right) + \frac{1}{\mu\sigma}\nabla^2 \vec{B}\,. \tag{2.5}$$

D'après cette équation, il apparaît que l'évolution temporelle du champ $\vec{B}$ est fonction de deux phénomènes :

- Un phénomène de convection régit par le premier terme :

$$rot\left(\vec{u} \wedge \vec{B}\right),$$

- Un phénomène de diffusion régit par le second terme :

$$\frac{1}{\mu\sigma}\nabla^2 \vec{B}\,.$$

2.1.2 Paramètres de similitude

La mise sous forme adimensionnelle de l'équation de l'induction permet de faire apparaître des paramètres de similitudes nécessaires à la description des phénomènes électrodynamiques. Les plus pertinents dans le cas de notre étude sont les suivants :

- le nombre de Reynolds magnétique R_m qui représente le rapport du terme régissant la convection sur celui de la diffusion dans l'équation (2.5). Il apparaît alors que:

$$R_m = \mu\sigma U a\,, \tag{2.6}$$

où U et a désignant respectivement une vitesse caractéristique et une longueur caractéristique du système physique étudié. A l'échelle du laboratoire et avec les métaux liquides classiques, le nombre de Reynolds magnétique est toujours faible devant l'unité ($R_m \langle\langle 1$). Ainsi, tout

effet de convection du champ magnétique peut être négligé. L'équation de l'induction se réduit à une équation classique de diffusion.

- le paramètre d'écran R_ω caractérisant l'importance des phénomènes d'induction introduits par la non stationnarité du champ magnétique. Il est exprimé par la relation suivante:

$$R_\omega = \mu\sigma\omega a^2, \tag{2.7}$$

où ω représente la pulsation du champ magnétique. Le paramètre d'écran permet de définir une longueur δ caractéristique de la pénétration du champ magnétique dans le fluide appelée épaisseur de peau (cf. figure 2.1). Elle peut prendre toute une gamme de valeurs grandes et petites.

$$\delta = \left(\frac{2}{\mu\sigma\omega}\right)^{1/2}. \tag{2.8}$$

Lorsque :

a) $\delta / a << 1$, le champ magnétique ne diffuse pas ou partiellement dans la charge électroconductrice. Dans ce cas, les lignes de champ magnétique sont localisées dans une fine couche d'épaisseur δ schématisée sur la figure 2.1.

b) $\delta / a \approx 1$, le champ magnétique diffuse dans toute la charge électroconductrice. Il peut être considéré comme non modifié par la présence de la charge.

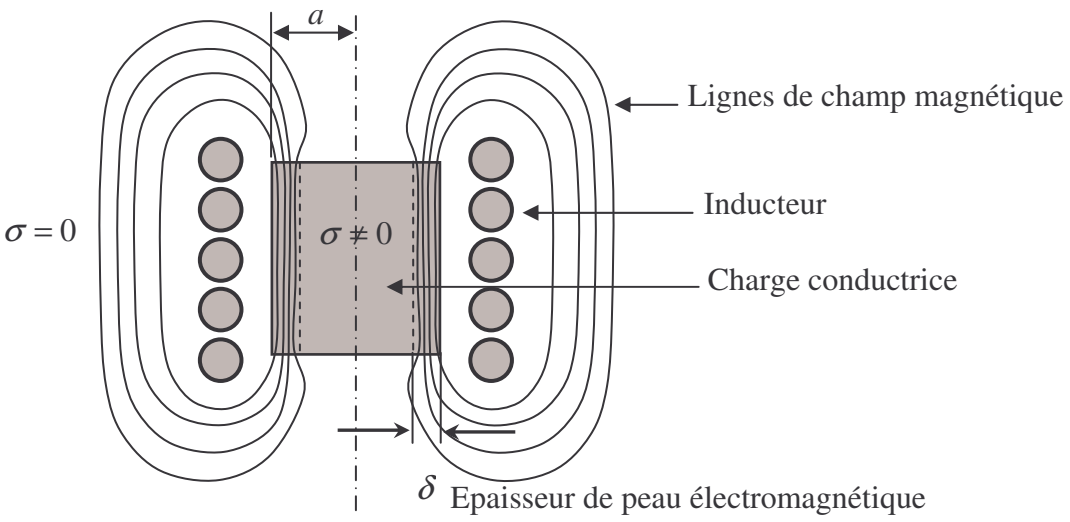


Figure 2.1 : Schéma de la distribution des lignes de flux à l'interieur de la charge conductrice.

- la vitesse d'Alfven U_{Alf}, permet d'exprimer l'induction magnétique comme une grandeur qui a la dimension d'une vitesse. Elle est donnée par la relation suivante :

$$U_{Alf} = \frac{B_0}{\sqrt{\mu\rho}}, \tag{2.9}$$

où B_0, ρ représentent respectivement une valeur caractéristique du champ magnétique et la masse volumique de la charge électroconductrice.

Pour caractériser l'importance des forces électromagnétique, surtout pour quantifier les oscillations de surface par rapport aux forces d'inertie du fluide, on définit un paramètre d'interaction N définit par la relation suivante :

$$N = \frac{\sigma B_0^2}{\rho\,\omega}. \tag{2.10}$$

2.1.3 Force de Laplace

Lorsqu'on applique un champ électromagnétique à un fluide électroconducteur, comme le mercure par exemple, des courants électriques induits $\vec{j}$ se développent dans ce milieu, qui d'après la loi d'Ohm généralisée ($R_m \langle\langle R_\omega$) s'écrivent selon Berton (1991):

$$\vec{j} = -\sigma\left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \nabla\varphi\right), \tag{2.11}$$

où $\vec{A} = A\cos(\omega t + \phi)$ représente le potentiel vecteur magnétique, avec ϕ la phase. φ représente le potentiel électrique.

Le couplage des courants induits $\vec{j}$ et du champ magnétique $\vec{B}$ crée une force appelée force de Laplace $\vec{F}$. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B} = -\sigma\left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \wedge \left(\nabla \wedge \vec{A}\right) + \nabla\varphi \wedge \left(\nabla \wedge \vec{A}\right)\right). \tag{2.12}$$

Cette force produit le brassage du fluide. Les caractéristiques physiques du brassage sont fortement influencées par la fréquence et l'intensité du champ magnétique utilisé. Il est possible d'écrire cette force sous plusieurs formes. On présente dans ce qui suit deux décompositions possibles.

a. Décomposition en partie moyenne et partie oscillante :

Puisque le champ magnétique comme les courants induits sont alternatifs, il en résulte que la force de Laplace présente également un caractère alternatif. Elle comprend une partie

moyenne indépendante du temps et une partie oscillante à 2ω [Fautrelle (1989)]. L'équation (2.12) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{F} = \vec{j} \wedge \vec{B} = \langle F \rangle + \tilde{F}\,, \tag{2.13}$$

où $\langle F \rangle$ et $\tilde{F}$ représentent respectivement la partie moyenne et la partie pulsante de la force de Laplace. En géométrie axisymétrique, ces deux parties peuvent êtres exprimées en variables dimensionnelles, en fonction du module (A) et de la phase (ϕ) du potentiel vecteur $\vec{A}$. On obtient alors :

$$\langle F \rangle = -\frac{\sigma\,\omega A^2 \nabla\phi}{2}, \tag{2.14}$$

$$\tilde{F} = \frac{\sigma\,\omega A^2 \nabla\phi}{2} cos\,2(\omega t + \phi) + \frac{\sigma\omega}{2} sin\,2(\omega t + \phi)\left[\nabla\left(\frac{A^2}{2}\right) + \frac{A^2}{r} i_r\right], \tag{2.15}$$

où r, i_r sont respectivement la coordonnée radiale et le vecteur unité radial.

Dans la limite $R_\omega << 1$, Taberlet et Fautrelle (1985) ont montrés que l'ordre de grandeur du rapport entre la partie moyenne et la partie pulsante de la force de Laplace est:

$$\langle F \rangle \Big/ \tilde{F} = O(R_\omega)\,. \tag{2.16}$$

Ainsi la partie pulsante des forces de Laplace est dominante pour les valeurs du paramètre d'écran R_ω inférieur à l'unité.

b. Décomposition en partie rotationnelle et irrotationnelle :

En remplaçant le courant induit $\vec{j}$ de l'équation (2.13) par l'équation d'Ampère (2.2), la force de Laplace peut s'écrire de la façon suivante :

$$\vec{F} = \frac{1}{\mu}\left(\vec{\nabla} \wedge \vec{B}\right) \wedge \vec{B} = -\vec{\nabla}\left(\frac{B^2}{2\mu}\right) + \frac{1}{\mu}\left(\vec{B}.\vec{\nabla}\right)\vec{B}\,. \tag{2.17}$$

Cette force peut être décomposée en deux termes :

a)- un terme irrotationnel appelé pression magnétique définit par :

$$\vec{F}_p = -\vec{\nabla}\left(\frac{B^2}{2\mu}\right), \tag{2.18}$$

avec comme ordre de grandeur $F_p \approx \dfrac{B^2}{2\mu\delta}$.

b)- un terme rotationnel $\vec{F}_r$, qui représente la partie motrice dans le fluide électroconducteur

$$\vec{F}_r = \frac{1}{\mu}\left(\vec{B}.\vec{\nabla}\right)\vec{B}\,, \tag{2.19}$$

avec comme ordre de grandeur $F_r \approx \frac{B^2}{\mu a}$.

Le rapport adimensionnel entre les deux parties donne :

$$\frac{F_r}{F_p} \approx \frac{2\delta}{a} \approx R_\omega{}^{-1/2}. \tag{2.20}$$

Lorsque la fréquence du champ magnétique augmente, les effets de pression deviennent prépondérants par rapport aux effets moteurs responsables du brassage du fluide.

2.1.4 Effet thermique et mécanique de l'induction électromagnétique

L'action d'un champ magnétique alternatif sur un fluide électroconducteur produit plusieurs effets qui dépendent principalement de la fréquence du champ magnétique et de l'inertie du fluide. On distingue globalement les effets suivants :

a- un chauffage du fluide dû à l'effet joule des courants induits,
b- une mise en mouvement du cœur du fluide,
c- la création d'ondes stationnaires à la surface du fluide,
d- la déformation en dôme statique de la surface du fluide.

En fonction de la fréquence du champ magnétique utilisé, un ou plusieurs de ces effets peut être dominant par rapport aux autres. Lorsque la fréquence du champ magnétique est faible, il existe une compétition entre la partie moyenne et la partie pulsante de la force de Laplace (éq. 2.16). Les principaux effets qui apparaissent sont le brassage au cœur du fluide et la création d'ondes à la surface du fluide. Galpin et col. (1992) ont montré que l'amplitude de ces ondes de surface, créées par la partie pulsante de la force de Laplace dépend de la fréquence du champ magnétique utilisé. Elle décroît quand la fréquence augmente et elle devient négligeable pour une fréquence supérieure à 10 Hz. Par contre, lorsque la fréquence augmente, les effets de pression tendent à être dominants par rapport aux effets de mise en mouvement de la charge. Ceci crée la déformation de la surface du fluide en dôme statique. Dans ce cas, l'effet de la partie pulsante de la force de Laplace sur l'hydrodynamique est négligeable à cause de l'inertie du fluide [Moreau (1980)], qui fait que le fluide ne peut suivre à haute fréquence les fluctuations de la partie pulsante de la force de Laplace.

2.1.5 Induction magnétique bifréquence

Dans l'industrie métallurgique, la fusion des métaux par induction nécessite l'utilisation d'un champ magnétique de fréquence comprise entre 50 Hz et quelques MHz [Fautrelle (2000)]. En monofréquence, il est difficile avec cette gamme de fréquence, d'obtenir à la fois un brassage suffisant à cœur et une surface du bain agitée. Puisque le fluide en raison de son inertie ne peut suivre l'excitation due à la partie pulsante de la force de Laplace.

De nombreux travaux de recherche notamment ceux réalisés par Dubodelov et col. (2000) et Chino et col. (2000) ont étudié une solution qui permet de combiner un brassage efficace et la fusion du métal. La solution est très simple. Elle consiste à moduler en amplitude le champ magnétique avec une basse fréquence inférieure à 10 Hz, cela permet d'agiter la surface du métal en créant en même temps un mouvement vertical oscillant.

Perrier (2002) a aussi utilisé cette technique de modulation du champ magnétique pour favoriser la cinétique de transfert de masse à haute température d'un élément, entre un métal liquide et un sel fluoré placé en couverture. Il a utilisé dans le procédé qu'il a élaboré [Fautrelle et col. (2002)] des fréquences de modulation inférieures à 5 Hz. Ceci a permis de créer une agitation de la surface du métal sous forme d'ondes concentriques de différentes amplitudes. Cette agitation locale de la surface a permis d'augmenter la cinétique d'échange entre le métal et le sel d'un facteur quatre. Ce qui n'est pas négligeable en terme d'amélioration du procédé.

2.2 Analyse de la physique des transferts aux interfaces liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération de génie chimique qui utilise la propriété d'immiscibilité de certains liquides pour transférer une espèce chimique d'une phase à une autre, où elle est plus facile à isoler. On rencontre par exemple ce type d'opération dans les processus de purification des métaux en cours d'élaboration. Ces processus sont souvent caractérisés par la présence d'une surface de contact entre les métaux à traiter et un liquide placé en couverture (laitier) qui sert à recueillir les impuretés. La connaissance des mécanismes physiques gouvernant les transferts de masse aux interfaces est essentielle dans ces cas, car les réactions chimiques et les transferts de masse associés sont le plus souvent localisés aux interfaces.

On se propose dans ce qui suit, de présenter les principaux mécanismes physiques qui rentrent en jeu lors du transport des espèces entre deux liquides immiscibles. On présentera également les différents modèles permettant de quantifier le taux de transport de ces espèces. La théorie de la cinétique du transfert de masse sur laquelle nous nous sommes appuyés pour réaliser cette étude, est celle concernant les échanges aux interfaces liquide-liquide. Elle est décrite, entre autres, par Alcock (1976), Davies (1972) et Johansen et col. (1999).

2.2.1 Cinétique de transfert de masse entre un métal liquide et un laitier

La cinétique de transfert des espèces entre un métal liquide et un laitier résulte de la combinaison de plusieurs processus, qui gouvernent le taux et la vitesse de transfert entre les deux phases non miscibles:

- Transport par convection des espèces réactives du cœur du liquide vers l'interface ou inversement.
- Diffusion des espèces de part et d'autre de l'interface.
- Réaction chimique à l'interface.

Pour un système de géométrie et de composition données, la cinétique de l'échange de masse entre les deux liquides va être gouvernée par celle du processus le plus lent (étape limitante), qui peut être la réaction à l'interface, la diffusion des espèces actifs près de l'interface ou bien le brassage convectif au cœur des liquides. Dans le cas des échanges métal-laitier réalisés à haute température, Porter et col. (1967) prévoient que les réactions chimiques à l'interface représentent rarement l'étape limitante de la cinétique de l'échange, car les cinétiques des réactions chimiques qu'ils étudient sont très rapides. Ainsi, la cinétique est contrôlée soit par la diffusion, soit par la convection ou bien les deux en même temps.

En plus, la cinétique globale de l'échange va être contrôlée par d'autres facteurs qui sont :

- Les équilibres chimiques qui déterminent les gradients de concentration des espèces réactifs à l'interface.
- Les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu.
- Les aires interfaciales en contact.

Ainsi, pour décrire les cinétiques de transfert aux interfaces liquides, il est important de prendre en considération tous les facteurs cités ci-dessus et leurs interactions.

2.2.2 Modélisation du transfert de masse dans le cas des interfaces liquide-liquide

Pour calculer la cinétique de transfert de masse d'une espèce contenue dans un liquide vers un autre liquide adjacent, il est important de maîtriser les mécanismes de transfert qui entrent en jeu au niveau de l'interface entre les deux liquides sachant que cette interface et les deux liquides en question peuvent être au repos ou en mouvement.

Il existe différents modèles qui permettent de décrire les mécanismes de transfert aux interfaces liquides, parmi lesquels, on trouve le modèle de la couche limite, le modèle de la couche limite turbulente, le modèle de Higbie et le modèle de Davies.

Le premier modèle est appelé aussi "théorie du film". Il permet de décrire la cinétique de transfert aux interfaces entre deux liquides. Son champ d'application concerne uniquement les mécanismes de transfert par diffusion moléculaire. Il ne prend pas en considération les conditions hydrodynamiques du milieu, ce qui restreint son utilisation.

Le modèle de la couche limite turbulente est similaire à la théorie du film. De plus, il permet de prendre en compte d'éventuel mouvement turbulent dans les liquides. Les modèles de Higbie et Davies permettent eux aussi, par des relations empiriques de prendre en considération les conditions hydrodynamiques du milieu.

Dans ce qui suit, nous présentons une description détaillée de ces modèles de transfert. Pour chaque modèle, la détermination de la cinétique de transfert par le calcul du coefficient de transfert de masse sera réalisée.

a. Théorie du film

La théorie du film, développée par Lewis et Whitman [Skelland (1974)], suppose que chaque phase fluide a pour limite un film stagnant d'épaisseur δ_l, dans lequel les phénomènes de transport n'ont lieu que par diffusion moléculaire. Dans le reste de la phase la composition reste homogène. Si on considère une espèce m dont la concentration dans deux phases adjacentes 1 et 2 (cf. figure 2.2) est respectivement C_1 et C_2. Cette espèce tend à se répartir entre les deux phases en fonction d'un coefficient de partage K_m définit comme:

$$K_m = \frac{C_1^i}{C_2^i}, \tag{2.21}$$

C_1^i et C_2^i représentent les concentrations de l'espèce m à l'interface.

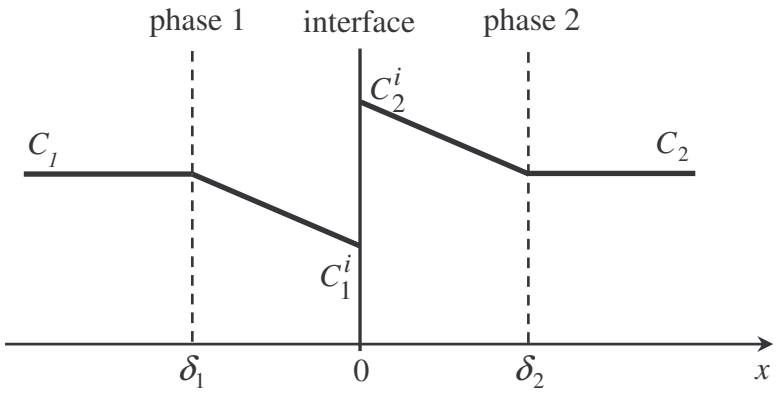


Figure 2.2 : Gradients de concentration d'une espèce m à une interface liquide-liquide dans le cas d'un transfert de masse par diffusion moléculaire. C_1 et C_2 sont respectivement les concentrations de l'espèce m dans les phases 1 et 2.

Si on considère qu'il y a un équilibre thermodynamique à l'interface, le flux de diffusion de l'espèce m dans la phase 1 s'écrit :

$$J = -D_1 \; grad \; C_1 \approx D_1 \frac{\left(C_1 - C_1^i\right)}{\delta_1}, \tag{2.22}$$

où D_1 est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce m dans la phase 1.

On définit k_1 le coefficient de transfert de l'espèce m dans la phase 1 :

$$k_1 = \frac{J}{\left(C_1 - C_1^i\right)}, \tag{2.23}$$

ce qui donne le coefficient k_1 : $$k_1 = \frac{D_1}{\delta_1}. \tag{2.24}$$

Le coefficient de transfert k_1 est homogène à une vitesse, il est appelé constante de vitesse de diffusion. De la même façon pour la phase 2, on trouve l'expression du flux de diffusion massique J et de la constante de vitesse de diffusion k_2 :

$$J = -D_2 \; grad \; C_2 \approx D_2 \frac{\left(C_2^i - C_2\right)}{\delta_2}, \tag{2.25}$$

où D_2 est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce m dans la phase 2.

$$k_2 = \frac{D_2}{\delta_2}. \tag{2.26}$$

Les équations (2.22) et (2.25) permettent d'exprimer le flux J en fonction des concentrations à l'interface C_1^i et C_2^i. Il n'est pas possible de mesurer ces deux

concentrations expérimentalement, mais il est possible d'exprimer le flux de masse J en fonction de C_1 *et* C_2 uniquement par simple combinaison des deux équations précédente:

$$J = k_g (C_1 - K_m C_2), \tag{2.27}$$

avec $$k_g = \frac{k_1 k_2}{k_2 + K k_1}.$$

$1/k_g$ représente la résistance totale au transfert à l'interface. Le calcul de cette résistance permet de savoir si la cinétique est contrôlée par le transfert dans la phase 1 ou 2, ou bien par les deux phases en même temps.

Pour décrire la cinétique de transfert de masse à travers l'interface, il est nécessaire de suivre l'évolution de la concentration de l'espèce m dans l'une des deux phases. Elle est donnée par l'expression classique suivante :

$$\frac{dC_j}{dt} = k \frac{A}{V} (C_j^i - C_j), \tag{2.28}$$

où C_j^i, A, V et k représentent respectivement la concentration de l'espèce m dans le volume de la phase analysée, l'aire de l'interface, le volume de la phase étudiée et le coefficient de transfert de masse de l'espèce m. Si on suppose que la concentration de m à l'interface est égale à sa concentration d'équilibre thermodynamique, on peut intégrer l'équation (2.28) et on obtient la loi d'évolution de la concentration de m en fonction du temps.

$$ln\left(\frac{C_m - C_m^e}{C_m^0 - C_m^e} \right) = -k \frac{A}{V} t, \tag{2.29}$$

où C_m^0 et C_m^e correspondent respectivement à la concentration de l'espèce m au temps $t = 0$ et à l'équilibre. Dans la théorie de la couche limite, le graphe $ln\left(\left(C(t) - C^e \right) / \left(C^0 - C^e \right) \right) = f(t)$ doit être une droite dont la pente permet de déduire le coefficient de transfert k dans la phase étudiée. Il faut noter que ce modèle, qui permet de décrire la cinétique de transfert de masse aux interfaces liquides, n'est valable que dans le cas du régime de diffusion à l'échelle moléculaire. En effet, il ne prend pas en considération les conditions hydrodynamiques du milieu. En revanche, d'autres modèles sont proposés dans ce qui suit, qui eux, prennent en considération l'hydrodynamique du milieu.

b. Théorie de la couche limite turbulente

L'effet de l'agitation de l'interface est pris en compte dans ce modèle qui suppose qu'à haut nombre de Reynolds, en plus de la couche limite de diffusion, existe une deuxième couche limite hydrodynamique qui influe sur le transfert à l'interface. Dans ce cas, le transfert de matière n'est pas réalisé par diffusion moléculaire uniquement, mais par un régime de transfert mixte, c'est-à-dire à la fois par diffusion moléculaire et par diffusion turbulente. L'expression du flux de matière de l'espèce m est donnée dans ce cas sous la forme suivante :

$$J = -(D_m + D_t)\, grad\, C_m , \tag{2.30}$$

où D_m et D_t représentent respectivement le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce m et le coefficient de diffusion turbulente.

c. Modèle de Higbie

Le modèle de Higbie a été proposé en 1935 [Astarita (1967)]. C'est un modèle conçu pour les interfaces gaz-liquide mais qui peut être étendu aux interfaces liquide-liquide non déformées. Il prévoit que le transfert de masse à une interface entre deux liquides est contrôlé par le renouvellement périodique de l'interface dû aux mouvements convectifs. Ceci permet de déduire le taux de transfert local par la relation suivante:

$$k\, \alpha \sqrt{\frac{D_m V_0}{l}} , \tag{2.31}$$

où l et V_0 représentent respectivement l'échelle caractéristique de longueur de l'écoulement près de l'interface et la vitesse caractéristique de l'interface .

d. Modèle de Davies

Levich (1962) donne pour définition du coefficient de transfert de masse le taux de diffusion de l'espèce chimique considérée à travers la couche de diffusion chimique. Le paramètre pertinent est donc l'épaisseur de cette couche.

Dans le cas où l'interface est en mouvement mais faiblement déformée, Davies (1972) adopte le même raisonnement que Levich (1962) et propose pour le calcul du coefficient de transfert, une corrélation expérimentale obtenue pour différents fluides. Il met en évidence l'échelle capillaire comme échelle pertinente des transferts puisque c'est la tension interfaciale qui limite la déformation de l'interface. L'échelle capillaire notée l_c est liée à la tension interfaciale notée γ par la relation suivante :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \tag{2.32}$$

où ρ , g représentent respectivement la masse volumique du fluide inférieur et le champ de gravité. Ainsi, Davies (1972) relie l'épaisseur de la couche de diffusion aux caractéristiques physiques du fluide et à la vitesse caractéristique de l'interface V_0 :

$$k = 0.32\, D_m^{1/2}\, V_0^{3/2}\, \rho^{1/2}\, \gamma^{-1/2}, \tag{2.33}$$

2.2.3 Cinétique d'échange aux interfaces liquides et nécessité du brassage

L'accélération de la cinétique d'échange entre deux liquides nécessite un dispositif de brassage qui peut être mécanique, par injection de gaz ou bien par induction électromagnétique. L'idée est d'augmenter l'efficacité des trois mécanismes moteurs responsable du transfert de masse entre les phases liquides et qui sont : le transport convectif, la diffusion et les réactions chimiques produites à l'interface.

Dans le cadre de notre travail, on s'intéressera principalement à quantifier l'influence du brassage électromagnétique pour accélérer les cinétiques d'échange entre les phases liquides. Comme on l'a vu précédemment dans le § 2.1.4, il est possible selon les paramètres du champ magnétique utilisés (fréquence et intensité de champ), de contrôler séparément l'agitation à la surface du métal et le brassage dans le cœur. C'est un avantage important qui peut être utilisé en vue d'un contrôle plus efficace des cinétiques d'échange entre phases liquides.

2.3 Conclusion

L'induction électromagnétique permet d'agir à distance sur les liquides électroconducteurs. Elle génère des effets thermiques et mécaniques qui sont d'un grand intérêt dans les procédés pyrochimiques de traitement des métaux.

Grâce au brassage efficace qu'elle produit au cœur et à la surface du liquide, il est possible de favoriser des cinétiques d'échange de matière qui peuvent avoir lieu entre le métal et un liquide placé en couverture. Ces cinétiques d'échange mettent en jeu trois mécanismes principaux de transfert qui sont : la diffusion, la convection et les réactions chimiques à l'interface.

Le but de notre travail consiste à étudier la façon dont le brassage électromagnétique permet de favoriser la cinétique d'échange entre un métal liquide et un liquide de couverture.

En première approche, on vise à caractériser l'effet du brassage électromagnétique sur la dynamique de l'écoulement d'une cuve de mercure. Pour cela, des mesures de vitesses sont réalisées dans le bain de mercure et le comportement de la surface du mercure est analysé. Par la suite, des mesures de transfert de masse sont réalisées entre le mercure et un électrolyte placé en couverture. Le but est de favoriser en utilisant le brassage électromagnétique, le transfert d'indium dissout dans le mercure vers l'électrolyte de couverture.

La deuxième partie de ce travail, présentée au chapitre 4, rentre dans le cadre du projet PCR (Programme Concerté de Recherche) "Réacteur à Sels Fondus", mené par le CNRS et l'IN2P3 (Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules). Le but de ce projet est d'étudier la possibilité d'une extraction liquide-liquide, des lanthanides contenus dans le sel du futur réacteur nucléaire, en utilisant l'induction électromagnétique pour le chauffage et pour favoriser la cinétique des échanges entre le sel du réacteur et une matrice métallique.

Chapitre 3

Brassage électromagnétique basse fréquence et transfert de masse aux interfaces liquide-liquide

L'élaboration des métaux comporte une étape d'affinage qui permet d'extraire les impuretés contenues dans le métal. Le processus d'affinage comprend une étape de transfert de masse à une interface entre le métal fondu et un laitier placé en couverture. Cette étape de transfert constitue souvent l'étape limitante des processus d'affinage [Carlsson et Bramming (1984)]. Elle nécessite un moyen de brassage capable d'accélérer la cinétique de transfert entre le métal et le laitier.

L'objectif de ce chapitre consiste à étudier au moyen d'un dispositif expérimental, modèle, le contrôle du transfert de masse d'un polluant contenu dans un métal vers un liquide placé en couverture par brassage électromagnétique monophasé de basse fréquence.

Dans un premier temps, nous introduirons grâce à une étude bibliographique les résultats de travaux de recherche réalisés dans le cadre de l'étude d'un brassage électromagnétique engendré par des courants sinusoïdaux monophasés. Les résultats de ce type de brassage pour accélérer les cinétiques d'échanges de masse entre deux liquides non miscibles seront soulignées.

Ensuite, nous présentons notre contribution à ce travail. Elle comporte deux méthodes expérimentales complémentaires. La première méthode consiste à étudier pour une configuration expérimentale donnée, l'effet du brassage électromagnétique monophasé sur la

dynamique de l'écoulement d'un métal liquide. Ensuite, la deuxième méthode qui est une méthode électrochimique, permet de quantifier l'influence de ce type de brassage sur le transfert de masse entre le métal et un liquide de couverture.

On souhaite caractériser l'action du brassage électromagnétique sur l'accélération des cinétiques d'échanges de masse entre phases liquides. Notre but est de connaître les conditions nécessaires à une efficacité maximale du brassage électromagnétique.

3.1 Etats des connaissances

3.1.1 Dynamique de l'écoulement sous champ magnétique

Le brassage électromagnétique des métaux liquides induits par des courants sinusoïdaux monophasés, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Ils ont permis de mettre en évidence et de comprendre les caractéristiques des écoulements créés par les forces de Laplace. Parmi les contributions théoriques à ce sujet, on trouve les travaux de Hunt et Maxey (1980) et de Moreau (1980) qui ont permis à partir de modèles analytiques de comprendre le comportement hydrodynamique des métaux liquides sous champ magnétique alternatif et de définir les ordres de grandeurs caractéristiques de ces écoulements.

Notons également l'apport de la simulation numérique qui a permis la prédiction précise du comportement électromagnétique et hydrodynamique des fours à induction. Ce sont les travaux réalisés par Fautrelle (1981), Barbier et col. (1982), El Kaddah et col. (1986) et Baake et col. (1995).

Des travaux à caractère expérimental ont aussi été réalisés. Citons entre autre, les travaux de Cremer et Alemany (1981), Taberlet et Fautrelle (1985), Trakas et col. (1984) et Moore et Hunt (1981). Ces travaux ont permis une description de l'action du brassage électromagnétique sur les métaux liquides notamment la définition de la topologie de l'écoulement, les mesures de vitesses caractéristiques et la caractérisation des mouvements turbulents.

Comme le montre la figure 3.1, Fautrelle et col. (1999) ont mis en évidence l'évolution d'une vitesse caractéristique U (représente la vitesse moyenne sur l'axe de symétrie d'un bain de mercure), adimentionnalisée par la vitesse d'Alfven U_{Alf} (éq. 2.9), et les fluctuations turbulentes u' de l'écoulement d'un bain de mercure en fonction du paramètre d'écran R_ω (éq. 2.7). Ils ont constaté une croissance de la vitesse U en fonction de R_ω, avec un brassage

maximum pour $R_\omega \approx 30$, puis une décroissance assez lente de la vitesse avec un comportement asymptotique en $R_\omega^{-1/4}$ pour les hautes fréquences.

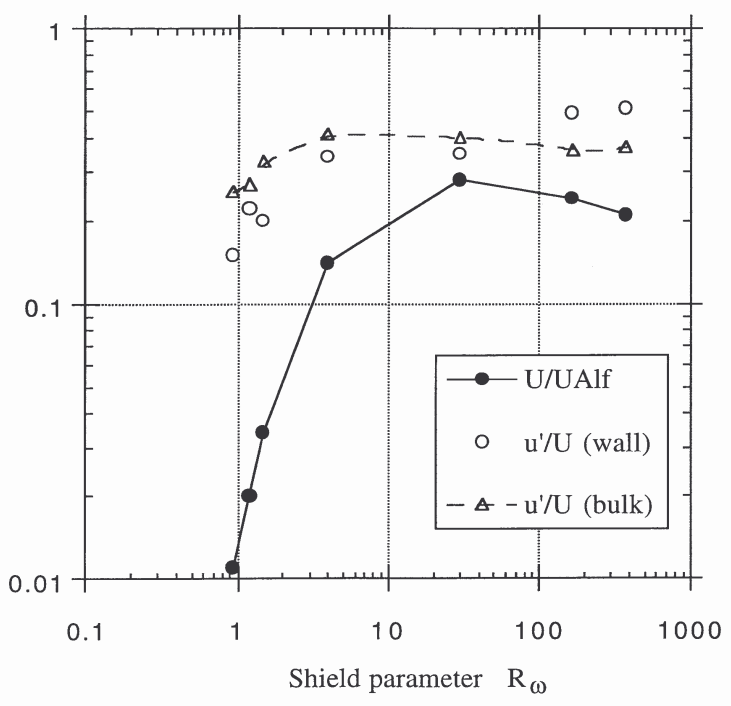


Figure 3.1 : Variation de la vitesse moyenne U (mesurée sur l'axe de symétrie du bain de mercure) et de l'intensité des fluctuations turbulentes u'/U (mesurée au cœur du bain et près de la paroi) en fonction du paramètre d'écran R_ω d'après Fautrelle et col (1999).

3.1.2 Force de Laplace et régime de surface

L'effet d'un champ magnétique de basse fréquence induit dans un métal liquide des instabilités à la surface du métal. Elles sont dues à la partie pulsante de la force de Laplace. Cette dernière est dominante dans le cas (éq. 2.16), où le paramètre d'écran R_ω est inférieur à l'unité.

Plusieurs travaux de recherche ont été menés pour tenter d'expliquer le comportement des instabilités créées par le champ magnétique. Parmi eux, les travaux théoriques de Fautrelle et Sneyd (1998) et de Briskman et Schaidurov (1968).

Galpin et col. (1992) ont eux aussi contribué dans une étude basée sur une analyse linéaire du problème, à l'étude des instabilités créées à la surface libre d'une cuve cylindrique de mercure. La cuve est placée à l'intérieur d'un inducteur solénoïdal qui crée un champ magnétique de fréquence comprise entre 1 et 10 Hz. Ce travail a permis d'expliquer les observations expérimentales de Galpin et Fautrelle (1992) et de Debray et Fautrelle (1994)

effectuées pour les mêmes gammes de fréquence. Ces expériences ont mis en évidence l'existence à la surface du mercure de trois types d'ondes cités ci-dessous et dont le comportement dépend de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique. Il s'agit de :

1. un système d'ondes concentriques stationnaires oscillant au double de la fréquence du champ magnétique $(2f)$;
2. un système d'ondes azimutales oscillant également à $(2f)$;
3. un réseau d'ondes stationnaires paramétriques de fréquence (f).

3.1.3 Transfert de masse aux interfaces liquide-liquide en présence d'un brassage électromagnétique

Fautrelle et col. (1999) ont étudié expérimentalement la cinétique d'échange de masse entre un bain de mercure et un électrolyte placé en couverture, en présence d'un champ magnétique alternatif. Le champ magnétique de fréquence $f \leq 7{,}17\,Hz$ permet la création à la surface du mercure d'instabilités similaires à celles observées par Galpin et Fautrelle (1992) et Debray et Fautrelle (1994), dans le cas où le mercure n'est pas recouvert par un autre liquide. Le résultat de cette étude fait apparaître comme le montre la figure 3.2, que le taux de transfert de masse évolue suivant une loi proche de I^2, où I est l'intensité du courant inducteur, ou bien B^2 puisque $B = \alpha I$.

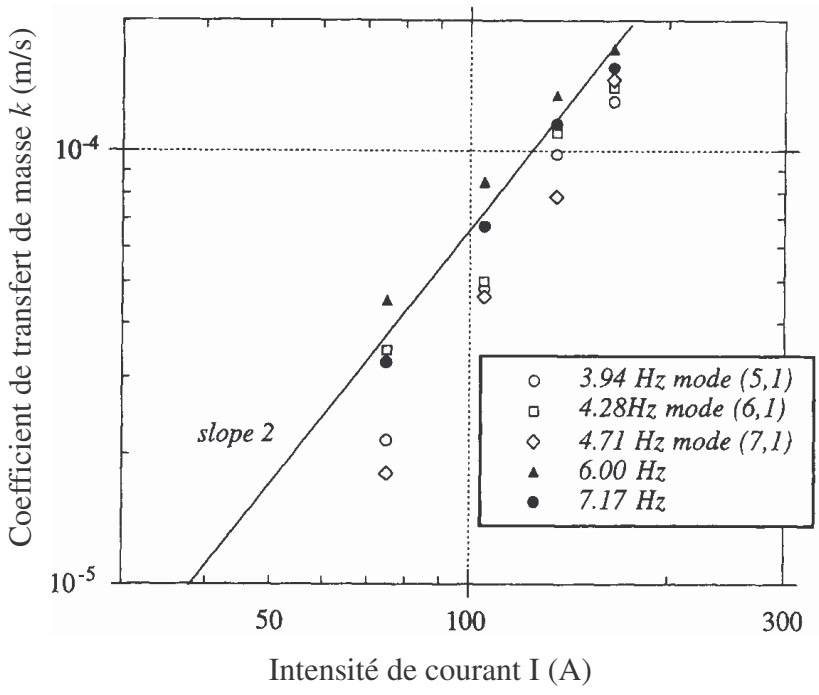


Figure 3.2 : Evolution du coefficient de transfert de masse en fonction de la fréquence du champ magnétique. D'après Debray et col (1999).

Fautrelle et col. (1999) ont constaté qu'il existe une corrélation entre l'augmentation du taux de transfert de masse et l'amplitude des ondes créées à la surface du mercure.

Cariteau et col. (2001) ont utilisé le même dispositif expérimental que celui utilisé par Fautrelle et col. (1999) pour effectuer des mesures de transfert de masse entre le mercure et l'électrolyte, à des fréquences de champ magnétique plus élevées $(14\,Hz \le f \le 39{,}8\,Hz)$. Ils ont constaté que le coefficient de transfert de masse variant en fonction de l'intensité du champ magnétique présente deux régimes distincts. Pour de faibles intensités du champ magnétique, le coefficient de transfert varie suivant une loi proche de $B^{1/2}$. Pour des valeurs supérieures à une intensité critique de champ B, la variation est proche de B^2. Ces résultats seront commentés plus en détail au § 3.3.7.

3.2 Caractérisation de la dynamique de l'écoulement d'un bain de mercure sous champ magnétique

Cette partie est consacrée à l'étude de l'hydrodynamique d'un bain de mercure soumis à un champ magnétique alternatif de basse fréquence. Le dispositif expérimental conçu pour cette étude est semblable à celui utilisé par d'autres expérimentateurs notamment Koanda (1982), Taberlet (1984) et Galpin (1991). Il reprend la géométrie à échelle réduite, des poches de traitement des métaux. Ainsi, les résultats de cette étude seront éventuellement transposables à l'échelle industrielle.

Un champ magnétique alternatif crée des courants induits dans un bain de mercure. Ces courants se composent avec le champ magnétique et donnent naissance à des forces de volume qui créent du mouvement dans le mercure et une agitation à la surface.

Pour caractériser le mouvement induit par ces forces, nous proposons de déterminer la topologie de l'écoulement global dans le bain de mercure et de mesurer les vitesses caractéristiques de cet écoulement. Ensuite, une attention particulière est portée à l'étude du mouvement de la surface du mercure, induit par la partie pulsante de la force de Laplace.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude ainsi que les instruments de mesure de vitesses sont détaillés dans les parties 3.2.1 et 3.2.2. Les résultats obtenus sont également exposés et commentés (§3.2.3 ; 3.2.4 ; 3.2.5).

3.2.1 Description de l'installation expérimentale

L'installation expérimentale est représentée sur la figure 3.3. Elle est constituée d'une cuve cylindrique en plexiglas, de rayon a = 70 mm, remplie à volume égal, de mercure et d'électrolyte de hauteur h = 91 mm. Le bas latéral de la cuve est une couronne d'acier inoxydable de type 304 L (c, figure 3.3) refroidie par eau. Elle permet d'évacuer la puissance Joule induite dans le mercure. La cuve est disposée dans un inducteur solénoïdal. La localisation du bain de mercure par rapport à l'inducteur est donnée sur la figure 3.4. L'interface mercure-électrolyte se situe à 15 mm au dessus du plan médian de l'inducteur. Ce dernier est alimenté par un générateur basse fréquence qui fournit un courant sinusoïdal monophasé de fréquence variant entre 11 et 50 Hz et d'intensité maximale de 150 A_{eff}. Les caractéristiques électriques utilisées pour les expériences sont résumées dans le tableau 3.1, ci-dessous.

Le champ magnétique créé par le courant qui circule dans l'inducteur est assez homogène dans la zone de travail où est situé le mercure. Les mesures de champ présentées en annexe 1 et réalisées dans l'inducteur à vide confirment ce résultat. Dans cette étude, l'intensité du champ magnétique est toujours donnée en valeur efficace.

Fréquence (Hz)	Intensité max du champ B_{eff} max (T)	Paramètre d'écran R_ω	Epaisseur de peau δ / a
11	0,268	0,44	2,12
14	0,216	0,56	1,88
20,4	0,153	0,82	1,55
30	0,106	1,21	1,28
39,8	0,081	1,60	1,11
50	0,136	2,01	0,99

Tableau 3.1: Paramètres électriques utilisés.

$$\sigma_{Hg} = 10^{+6}\left(\Omega^{-1}.m^{-1}\right), \rho_{Hg} = 13{,}6.10^{+3}\left(Kg.m^{-3}\right), a = 7.10^{-2}\left(m\right)$$

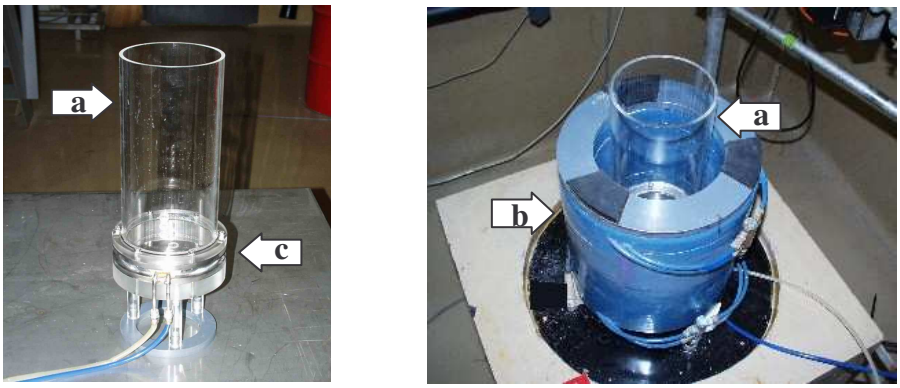


Figure 3.3: Vue du dispositif expérimental. (a) cuve en plexiglas, (b) solénoïde, (c) couronne de refroidissement.

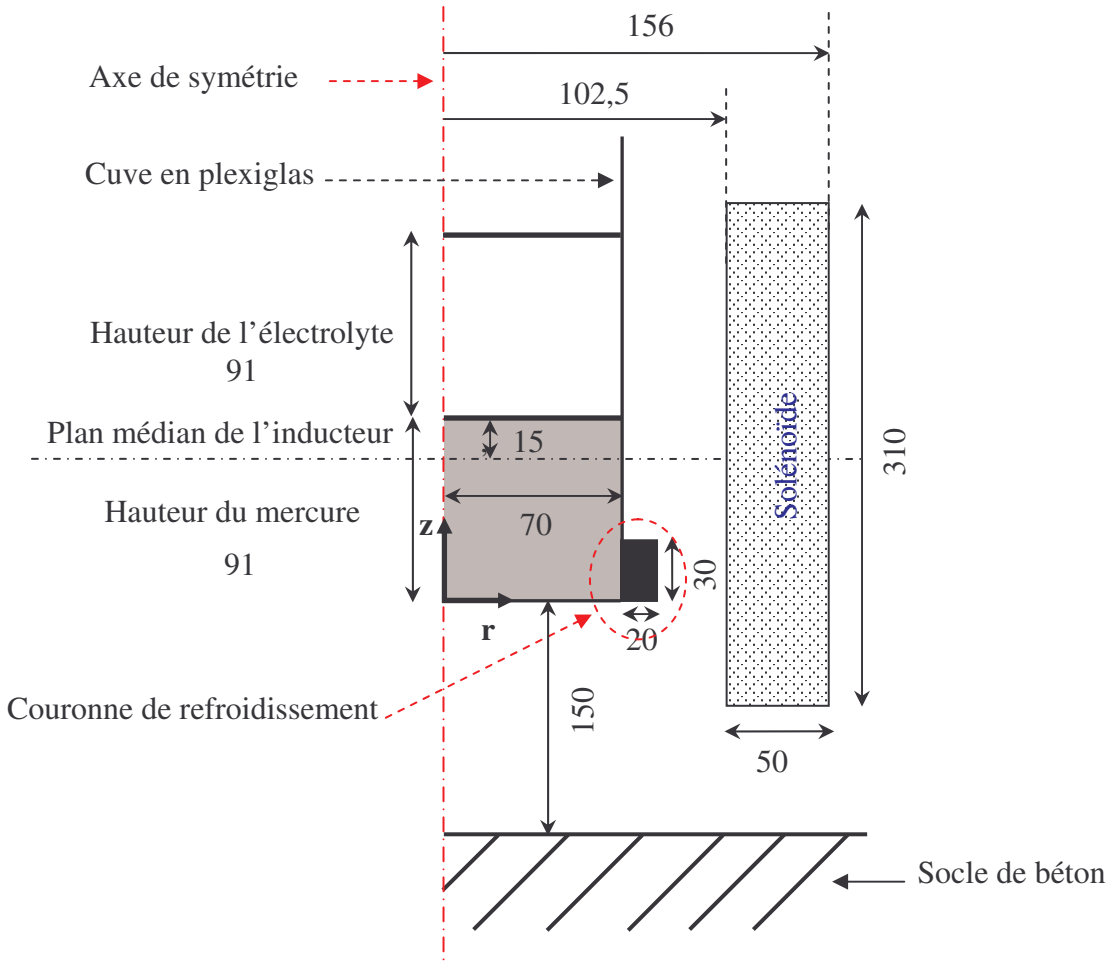


Figure 3.4 : Schéma de l'installation expérimentale. Coupe verticale suivant l'axe de symétrie. Dimensions en (mm).

3.2.2 Moyens de mesure et protocole expérimental

L'application d'un champ magnétique oscillant à basse fréquence génère dans le mercure deux types de mouvement. Un écoulement recirculant au cœur du bain et une agitation de l'interface mercure-électrolyte suivant différents régimes. De nombreux travaux de recherche comme ceux réalisés par Cremer et Alemany (1981) et Trakas et col. (1984) ont montré que ces mouvements sont influencés essentiellement par la fréquence et l'intensité du champ magnétique.

Pour caractériser l'effet du brassage électromagnétique, il est nécessaire d'investiguer à la fois, le comportement de la surface du mercure et le cœur du bain. A cet effet, des mesures de vitesse sont réalisées dans le bain de mercure et prés de l'interface mercure- électrolyte. Le but consiste à mesurer les vitesses caractéristiques de l'écoulement induit dans le mercure et

de voir comment évoluent ces vitesses en fonction de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique.

Deux techniques de mesure de vitesse sont utilisées : une technique d'anémométrie Doppler acoustique et une technique dite "sonde Vives". Cette dernière a pu être utilisée en collaboration avec BOJAREVICS Andris, chercheur à l'Institut de Physique de l'Université de Lettonie à Riga.

La première technique utilise une sonde de mesure qui peut être placée à l'extérieur du bain de mercure. Elle permet de mesurer les vitesses de manière non intrusive. Par contre, la deuxième technique est intrusive car la sonde de mesure est plongée dans le bain de mercure. Cette technique nous permet de mesurer les vitesses dans des zones inaccessibles pour la première technique de mesure, en raison de la présence de la couronne de refroidissement.

3.2.2.1 Mesure de vitesse par vélocimétrie doppler à ultrason (UDV)

La vélocimétrie Doppler à ultrason est une technique très utilisée pour les mesures de vitesse dans les métaux liquides. Elle a été utilisée entre autre par Takeda (1987), Brito et col. (2001) et Eckert et Gerbeth (2002).

Le principe de fonctionnement schématisé sur la figure 3.5 est décrit en détail par Takeda (1991). Il est basé sur l'effet Doppler acoustique. Le principe consiste à émettre un faisceau d'ondes acoustiques et à capter l'écho réfléchi par des particules micrométriques solides marquant un fluide en mouvement au moyen d'un transducteur. Le délai entre l'émission et la réception des ondes acoustiques τ donne l'information sur la distance du point de mesure d par la relation suivante, dans laquelle c est la vitesse du son dans le fluide. (pour le mercure $c = 1450\ m/s$).

$$d = \frac{c.\tau}{2}. \tag{3.1}$$

Le décalage des fréquences entre les ondes émises et reçues est appelé fréquence doppler f_D. Il permet de déterminer la vitesse des particules u pour chaque point de mesure.

$$u = \frac{c.f_D}{2.f_0.\cos\theta}, \tag{3.2}$$

où f_0 et θ représentent respectivement la fréquence des ondes acoustique émises par le transducteur (f_0= 4 MHz), et l'angle entre la trajectoire de la particule et l'axe vertical du transducteur.

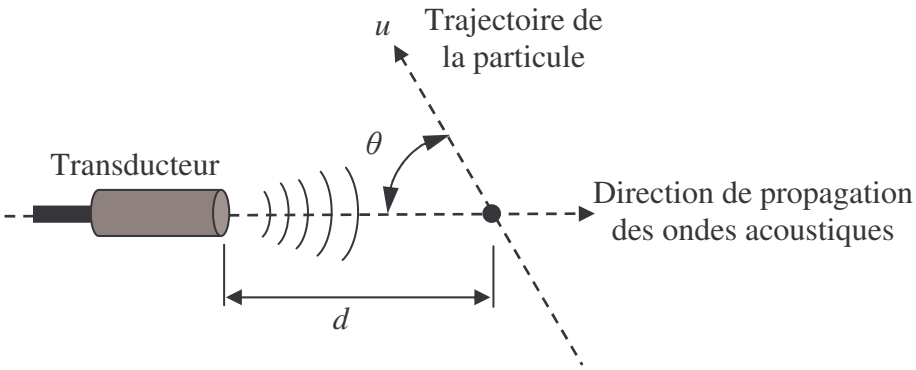


Figure 3.5 : Schéma de principe de la mesure par vélocimétrie doppler à ultrason (UDV).

3.2.2.2 Mesure de vitesse par sonde "Vives"

Cette technique de mesure permet de connaître la direction et la composante de vitesse locale dans un métal liquide en mouvement. Elle a été couramment employée dans l'étude des écoulements hydrodynamiques [Hayashi et col. (1999), Chambarel et col. (1981)]. Le principe de fonctionnement est décrit par Ricou et Vives (1982) et par Weissenfluh (1985).

La sonde "Vives" est constituée d'un petit aimant permanent cylindrique sur lequel sont collées deux électrodes comme le montre la figure 3.6. Pour mesurer la vitesse en un point donné dans un métal liquide en mouvement, on positionne la sonde dans le fluide au point de mesure. L'aimant crée un champ magnétique permanent $\vec{B}'$. L'interaction du champ avec le métal en mouvement crée un champ électrique $\vec{E}$, proportionnel à la vitesse du métal. La relation qui lie le champ électrique au champ de vitesse $\vec{u}$ est donnée par la loi d'Ohm.

$$\vec{J} = \sigma(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}'), \tag{3.3}$$

où $\vec{J}$ est la densité de courant et σ est la conductivité électrique du métal liquide. D'après Vives et Ricou (1982), dans certains écoulements magnétohydrodynamiques, la densité de courant *J* est nulle. Cela permet de déduire la vitesse locale *u* à partir de la loi d'Ohm:

$$u \propto \frac{E}{B'}. \tag{3.4}$$

Donc pour connaître la vitesse, on mesure par les deux électrodes, le potentiel électrique issu de l'interaction du champ magnétique $\vec{B}'$ avec le métal liquide en mouvement. Un étalonnage préalable de la sonde de mesure présenté en annexe 2 permet de déterminer la relation qui lie la vitesse du métal au potentiel électrique crée.

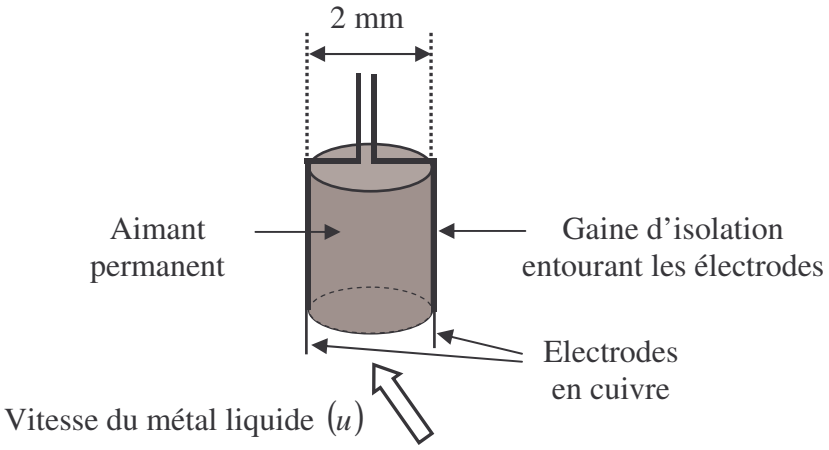


Figure 3.6 : Schéma de la sonde Vives.

3.2.2.3 Procédures de mesure

Comme le montre le schéma de la figure 3.7, les mesures de vitesse dans le bain de mercure sont réalisées dans un demi-plan méridien et suivant deux directions de mesure : une direction verticale et une direction horizontale. Les deux techniques de mesure utilisées, (UDV) et sonde "Vives" permettent de déterminer la composante verticale de vitesse instantanée $u_z(z,t)$ ou bien radiale $u_r(r,t)$ en tous point de mesure. Dans la suite, nous appellerons "vitesse moyenne" désignée par u la moyenne des vitesses instantanées mesurée sur la durée d'acquisition et, " vitesse caractéristique" désignée par U la moyenne spatiale sur la longueur de mesure des vitesses moyennes u . La vitesse moyenne verticale est définie par :

$$u = \frac{1}{T_{acq}} \int_{t=0}^{t=T_{acq}} u_z(z,t)\, dt \,. \tag{3.5}$$

La vitesse verticale caractéristique est définie par :

$$U = \frac{1}{h} \int_{z=0}^{z=h} |u|\, dz \,. \tag{3.6}$$

On détermine la topologie de l'écoulement moyen en mesurant les vitesses moyennes verticales avec la technique de vélocimétrie doppler acoustique (UDV) et les vitesses moyennes radiales par sonde Vives. Ensuite, on détermine les vitesses caractéristiques dans le bain de mercure. Enfin, on présente l'influence des paramètres électriques sur la dynamique de l'écoulement. Une description qualitative est donnée pour expliquer les différents régimes de déformation de l'interface mercure-electrolyte sous l'effet du champ magnétique.

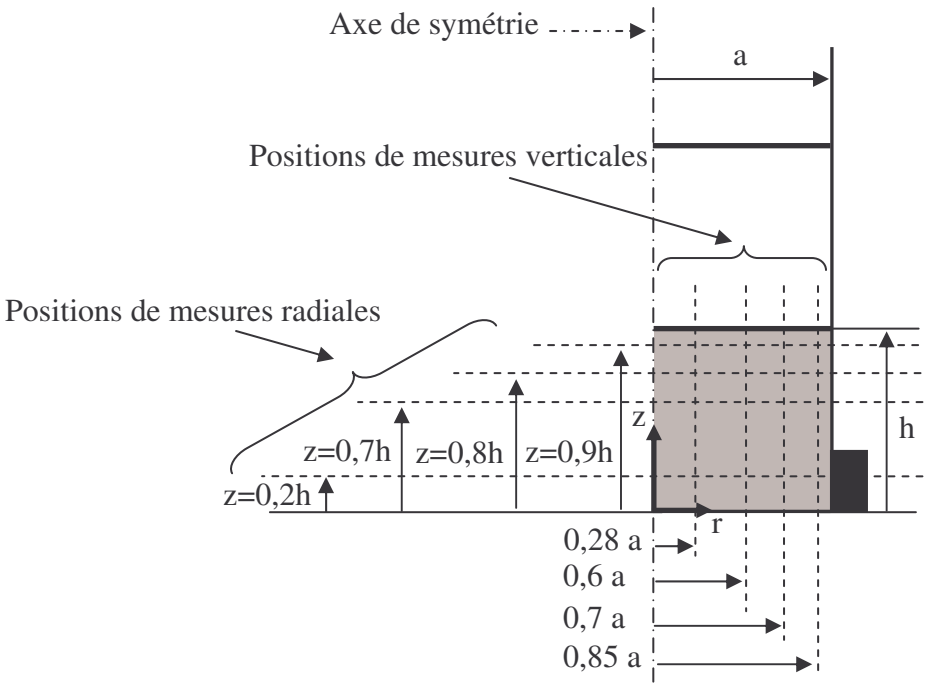


Figure 3.7 : Représentation des positions de mesures verticales et horizontales de vitesse dans le bain de mercure.

3.2.3 Configuration de l'écoulement

La détermination de la topologie de l'écoulement moyen a été effectuée en mesurant les vitesses moyennes de l'écoulement suivant un plan vertical. La figure 3.8 montre la mesure de vitesse moyenne verticale réalisée par (UDV). Les positions de mesure sont respectivement r = 0,6.a et 0,85.a. Le temps d'acquisition est 120 *s* et la résolution spatiale est 0,7 mm. Pour toutes les intensités de champ magnétique, les formes des profils de vitesse obtenus sont similaires. Ils comportent deux extremums et passent tous par un point de vitesse nulle situé à une hauteur de mercure $z/h \approx 0{,}35$. La topologie de l'écoulement est axisymétrique. Elle se présente sous forme de deux vortex contrarotatifs de taille différente. Les yeux des vortex supérieur et inférieur se trouvent respectivement à $z/h \approx 0{,}7$ et 0,2. Cette configuration de l'écoulement reste inchangée pour les intensités et les fréquences du champ magnétique utilisées.

Sur la figure 3.8-b, on observe un petit décrochement de la mesure de vitesse qui n'est pas physique. C'est un artéfact produit par l'instrument de mesure.

L'axe vertical des deux vortex qui représente le plan où la vitesse verticale change de signe est situé entre 0,6.a et 0,85.a, comme le montre la figure 3.8. Cette position est caractérisée par une composante de vitesse verticale nulle et radiale maximale. Ce résultat est en bon

accord avec une estimation théorique basée sur la conservation de vorticité donnée par Taberlet (1984), qui donne la position d'inversion de vitesse sur la verticale située à r = 0,7.a.

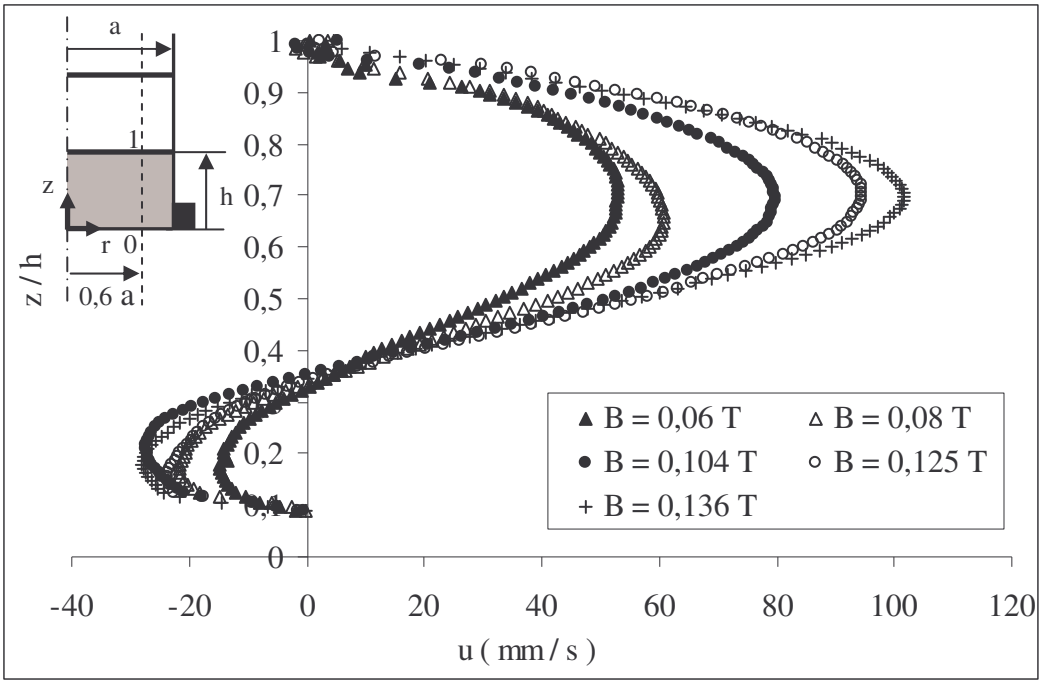
Des mesures de vitesses radiales réalisées à la position r = 0,7.a par "sonde Vives" sont présentées sur la figure 3.9. On remarque que les courbes obtenues présentent une dispersion des vitesses. Ceci est dû au fait que la position de mesure choisie est une zone comme l'ont constaté Moore et Hunt (1981), où l'intensité turbulente est maximale. Néanmoins, ces mesures mettent en évidence l'existence des deux vortex contrarotatifs. L'œil du vortex supérieur se trouve à $z/H \approx 0,6$, et la vitesse radiale est maximale à la hauteur $z/H \approx 0,38$. Ceci correspond au plan horizontal de séparation des deux vortex. Dans ce plan, la composante de vitesse verticale est nulle. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de vitesse verticales réalisées par (UDV), et présentées sur la figure 3.8.

On remarque aussi sur la figure 3.9 que la taille des deux vortex est différente. Cela ne correspond pas au résultat trouvé par Galpin (1991) dont la simulation numérique prédit une taille égale des vortex.

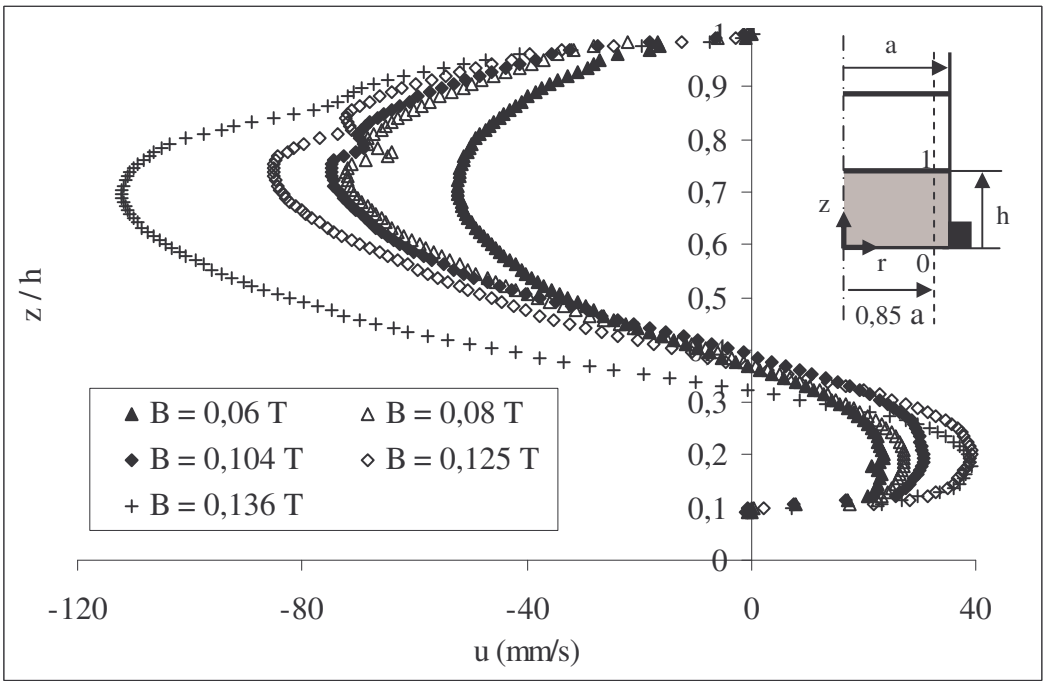
L'explication de cette différence est que les lignes de champ magnétique créées par l'inducteur, homogènes dans le volume de travail, sont déformées par la présence de la couronne de refroidissement en acier. Cela a pour effet de modifier la distribution des forces de Laplace dans le bain de mercure.

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures de vitesse de courte durée sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales mais sans couronne de refroidissement. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 3.10. On constate que les deux vortex sont de même taille, donc l'influence de la couronne de refroidissement sur l'écoulement moyen est établit et elle ne peut être négligée. Nous préciserons au § 3.2.4.2 par des mesures de vitesse locale, son influence sur les vitesses caractéristiques de l'écoulement moyen.

Marie-Sainte (2005) a modélisé, en utilisant le logiciel Fluent, la répartition des lignes de champ magnétique et la dynamique de l'écoulement dans la cuve de mercure en présence de la couronne de refroidissement. Elle a constaté effectivement que cette couronne de refroidissement déforme les lignes de champ magnétique dans la zone où elle est située. La topologie de l'écoulement observée dans ce cas est similaire à nos résultats expérimentaux.



- cas a -



- cas b -

Figure 3.8 : Profils des vitesses moyennes verticales dans le mercure en fonction de l'intensité du champ magnétique. f = 50 Hz, temps d'acquisition 120 s, résolution spatiale 0,7 mm, Positions de mesure (cas a : r=0,6.a, cas b : r=0,85.a) - mesures UDV.

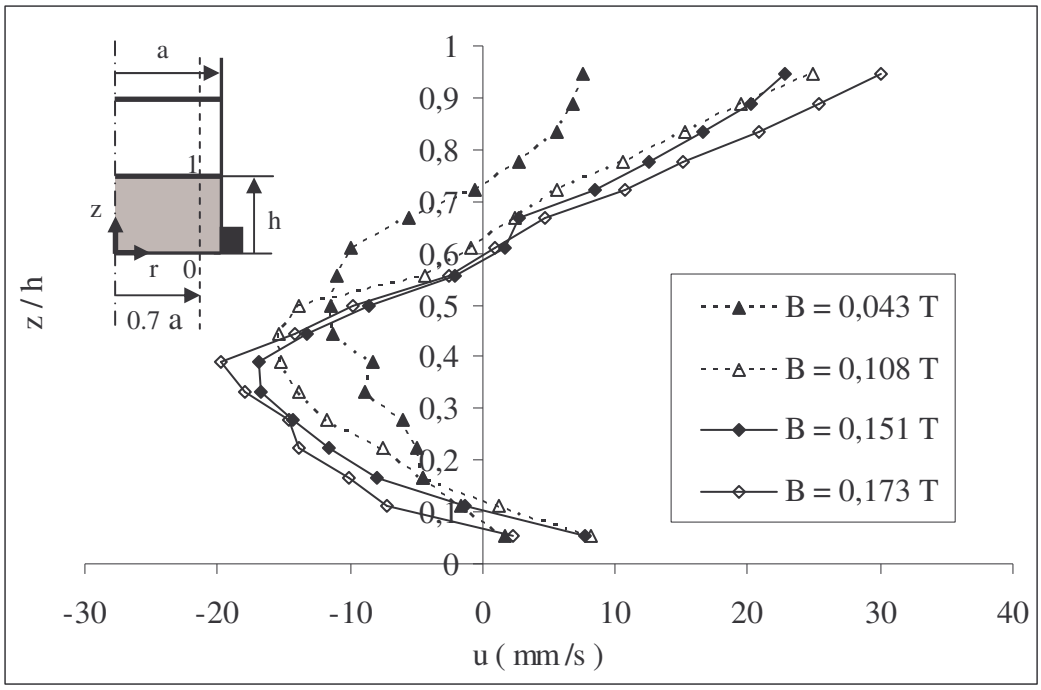


Figure 3.9: Profils des vitesses moyennes radiales dans le mercure à la position r= 0,7.a, en fonction de l'intensité du champ magnétique. f = 14 Hz, temps d'acquisition 60 s, résolution spatiale 5 mm - sonde "Vives".

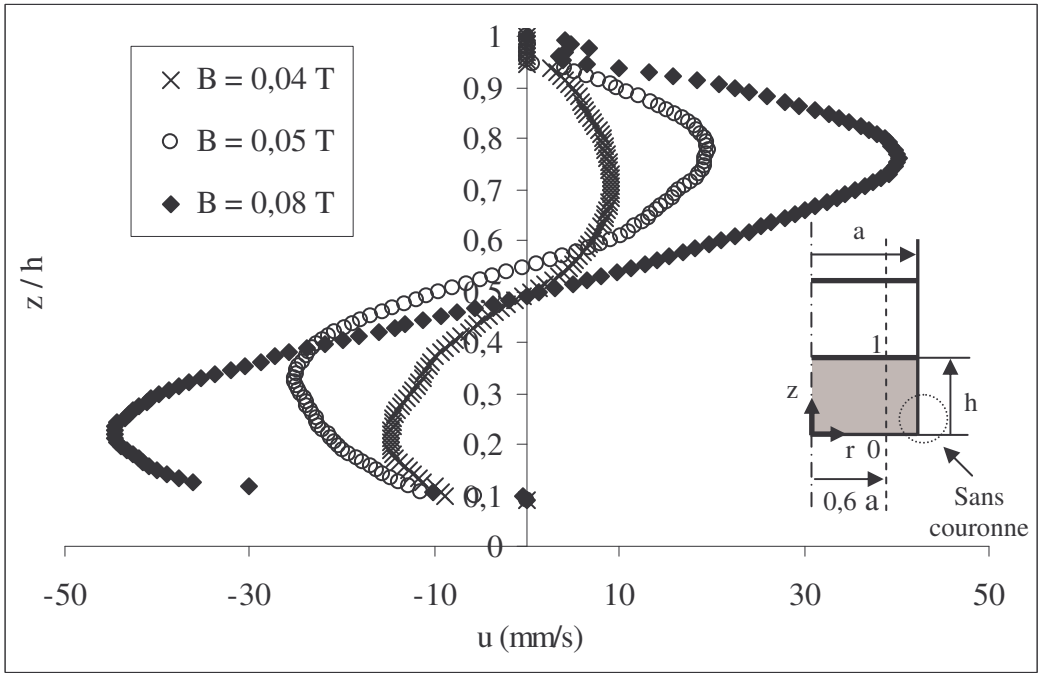


Figure 3.10 : Profils des vitesses moyennes verticales dans le mercure dans le cas sans couronne de refroidissement. Position r = 0,6.a, f = 50 Hz, temps d'acquisition 50 s, résolution spatiale 0,7 mm - mesures UDV.

3.2.4 Vitesses caractéristiques de l'écoulement moyen

Pour caractériser l'effet de l'intensité et la fréquence du champ magnétique sur l'écoulement moyen dans le bain de mercure, des mesures de vitesses verticales et radiales (u) sont réalisées par (UDV). Ces vitesses sont moyennées sur la distance de mesure pour déterminer les vitesses caractéristiques de l'écoulement (U).

3.2.4.1 Influence de l'intensité du champ magnétique

La figure 3.11 et 3.12 montrent l'évolution des vitesses caractéristiques verticales et radiales en fonction de l'intensité du champ magnétique. Les moyennes spatiales des vitesses verticales et radiales sont réalisées sur la hauteur du mercure et le rayon de la cuve. La fréquence du champ magnétique est de 50 Hz. On constate comme attendu d'après les résultats d'autres expérimentateurs, notamment Szekely (1979), Koanda (1982), Galpin et Fautrelle (1992) que l'amplitude des vitesses caractéristiques évolue linéairement avec l'intensité du champ magnétique. L'ordre de grandeur des vitesses moyennes est de quelques centimètres par seconde. Sur la figure 3.11, les vitesses caractéristiques sont maximales sur l'axe de la cuve car elles sont quasiment verticales à cette position. De ce fait, pour étudier l'influence de la variation de fréquence sur la dynamique de l'écoulement, les mesures de vitesses qui vont suivre sont effectuées uniquement sur l'axe de la cuve.

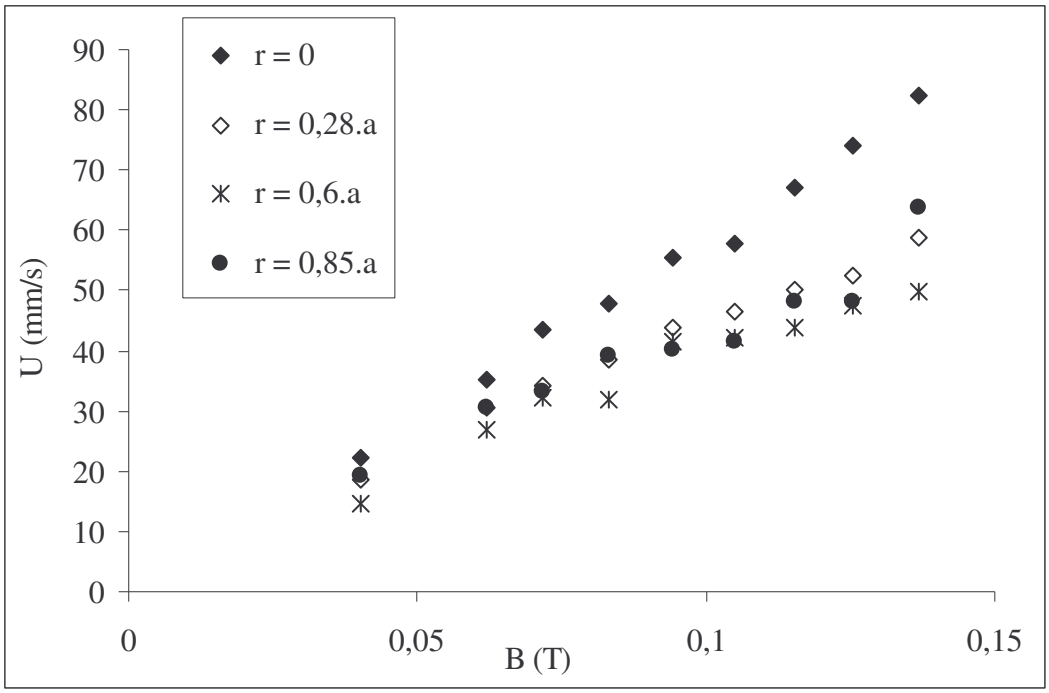


Figure 3.11 : Variation des vitesses verticales caractéristiques en fonction de l'intensité du champ magnétique pour quatre positions de mesure. f =50 Hz.

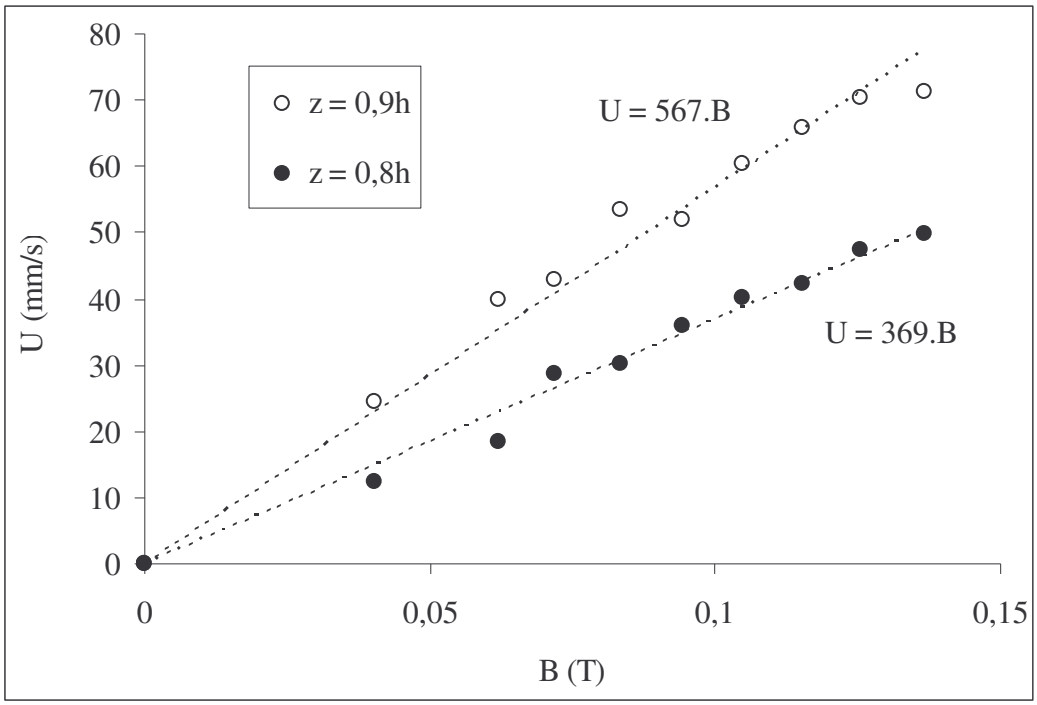


Figure 3.12 : Variation des vitesses radiales caractéristiques en fonction de l'intensité du champ magnétique. Positions de mesure : z=0,8.h et 0,9.h. f = 50 Hz.

3.2.4.2 Influence de la couronne de refroidissement sur les vitesses caractéristiques de l'écoulement moyen

La figure 3.13 représente la variation de vitesse moyenne verticale en fonction de l'intensité du champ magnétique. La mesure de vitesse est réalisée sur l'axe de symétrie de la cuve pour trois points différents : l'œil du vortex inférieur (z=0,2.h), l'œil du vortex supérieur (z=0,7.h) et à un centimètre en dessous de l'interface mercure-électrolyte (z=0,9.h). La fréquence du champ magnétique $f = 30\,Hz$.

On remarque que l'amplitude des vitesses moyennes évolue linéairement avec l'intensité du champ magnétique quelque soit la position de mesure. L'écart entre l'amplitude des vitesses moyennes du vortex supérieur et inférieur est très important. C'est principalement dû à l'écrantage des lignes de champ magnétique par la couronne de refroidissement.

Koanda (1982) et Taberlet (1984) ont aussi remarqué l'écrantage des lignes de champ par la couronne de refroidissement. Dans les calculs numériques, ceci se traduit par une surestimation du champ des vitesses par rapport aux mesures.

L'amplitude des vitesses moyennes verticales près de l'interface est influencée par l'existance de cette couronne. Cela peu être avantageux comme nous le verrons au chapitre 3

et 4, dans les processus d'échange de matière aux interfaces liquide-liquide qui nécessitent le transport convectif de matière du cœur du bain vers l'interface.

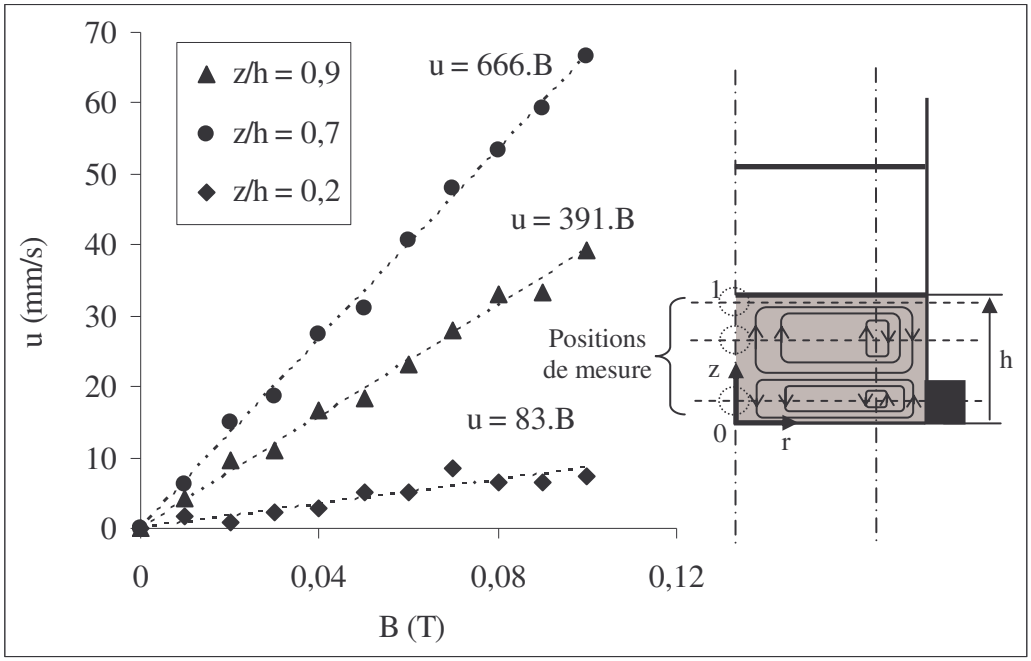


Figure 3.13: Variation des vitesses verticales moyennes locales en fonction de l'intensité du champ magnétique. f =30 Hz. Les mesures sont réalisées sur l'axe de symétrie de la cuve pour trois points de mesure : z/h=0,2, 0,7, 0,9 - mesure UDV.

3.2.4.3 Influence de la fréquence du champ magnétique

La figure 3.14 représente la variation des vitesses verticales caractéristiques mesurées sur l'axe de la cuve en fonction de l'intensité et la fréquence du champ magnétique. Ces courbes mettent en évidence une relation linéaire entre l'amplitude des vitesses et l'intensité du champ, pour différentes fréquences $(11\,Hz \le f \le 50\,Hz)$.

Pour les fréquences 11 et 14 Hz, on observe une forme de saturation de la vitesse. Ceci est attribuable à l'instrument de mesure. En effet, l'énergie des ondes acoustiques émises verticalement par le transducteur est dissipée par l'agitation de l'interface mercure-électrolyte. Cette dissipation d'énergie se traduit par des mesures de vitesses apparemment d'amplitudes plus faibles que celles qui seraient issues d'une variation linéaire. Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement grâce à la mesure de vitesses dans la direction radiale, c'est à dire parallèle à la surface du mercure. Ce résultat est représenté sur la figure 3.15. On remarque sur cette figure que les vitesses caractéristiques ne présentent pas de tendance à la saturation pour la fréquence $f = 14\ Hz$.

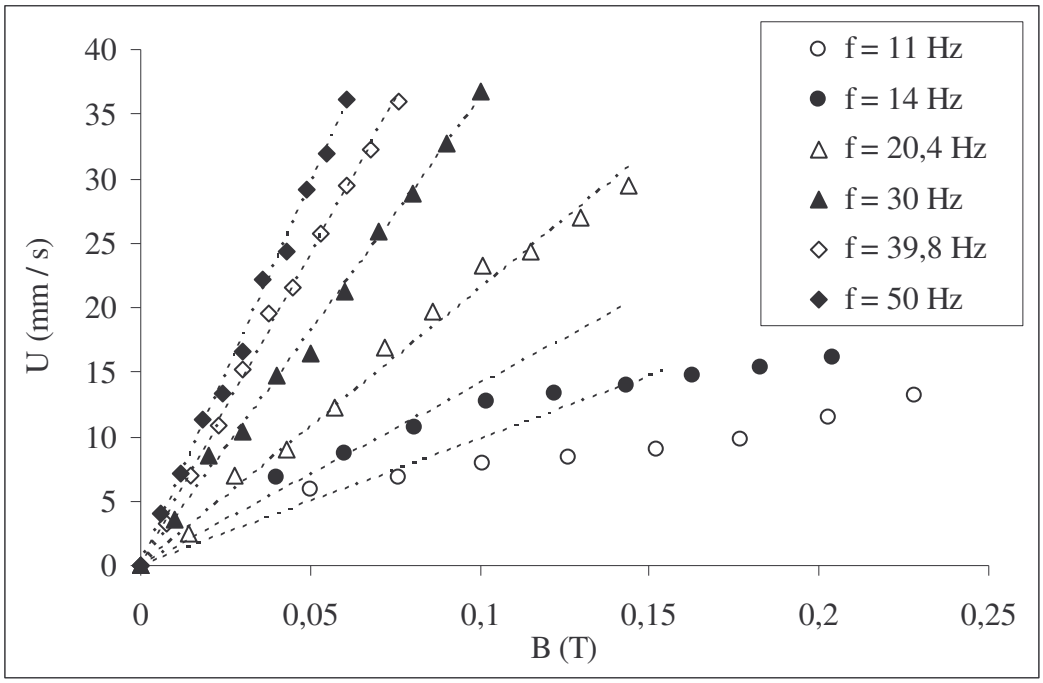


Figure 3.14 : Variation des vitesses caractéristiques verticales en fonction de l'intensité du champ magnétique, sur l'axe de symétrie de la cuve (r = 0).

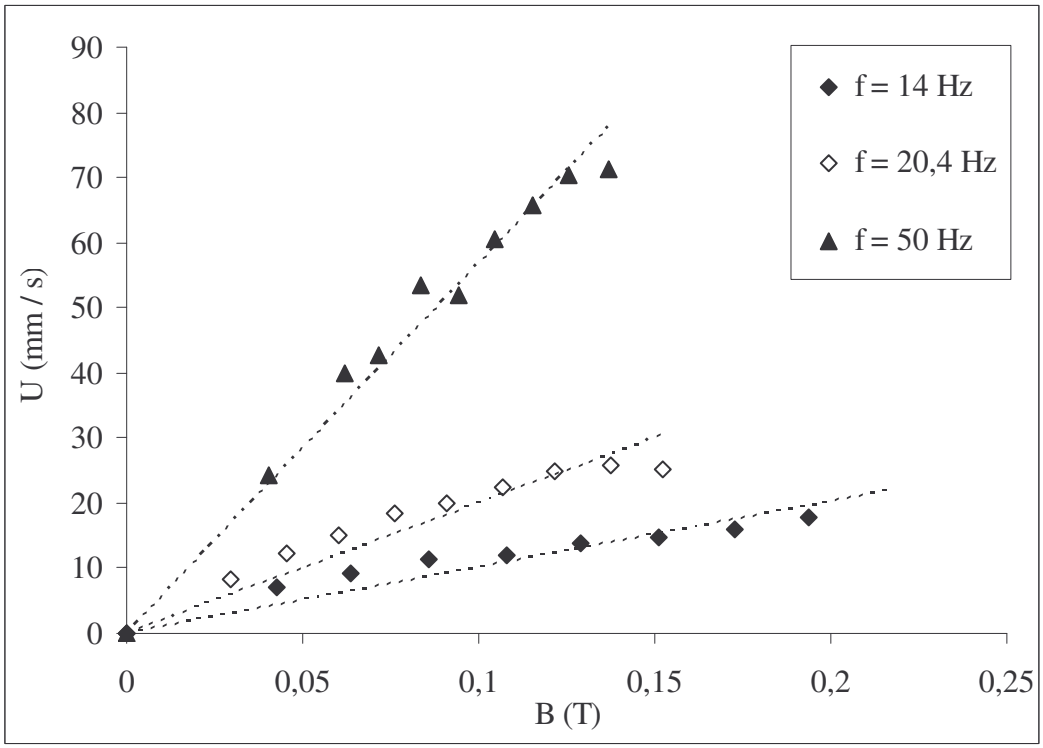


Figure 3.15 : Variation des vitesses caractéristiques radiales en fonction de l'intensité du champ magnétique. Position de mesure z=0,9.h.

Pour avoir une idée plus globale sur l'évolution de l'intensité du brassage, il est intéressant de lier les paramètres caractéristiques du champ magnétique (B, f) aux vitesses caractéristiques de l'écoulement. Fautrelle et col. (1999) ont représentés (cf. § 3.1.1) les vitesses caractéristiques de l'écoulement moyen en fonction du paramètre d'écran R_ω. Nous utilisons la même représentation. Le résultat est donné sur la figure 3.16. Il en résulte que la vitesse adimensionalisée $U/U_{Alf} = R_\omega^\alpha$ avec $\alpha \approx 1{,}25$. Ce résultat est assez proche de l'estimation théorique donnée par Taberlet et Fautrelle (1985) qui prévoient une évolution de U/U_{Alf} en R_ω.

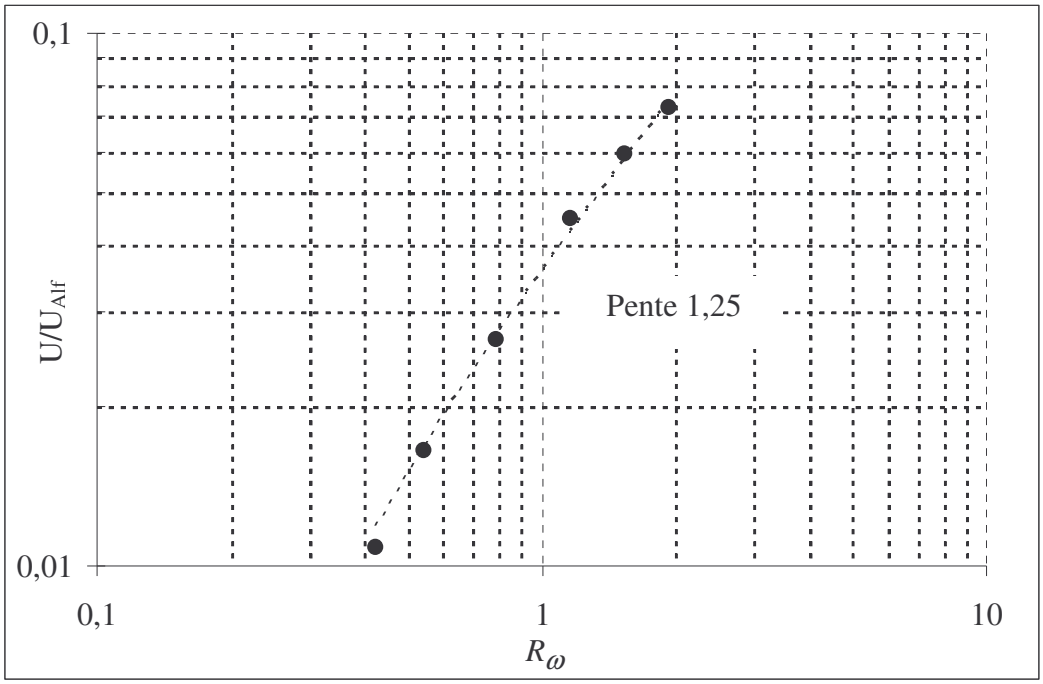


Figure 3.16 : Evolution des vitesses verticales caractéristiques mesurées sur l'axe de symétrie de la cuve (r=0) en fonction du paramètre d'écran R_ω. Les vitesses moyennes sont normalisées par la vitesse d'Alfven U_{Alf}.

3.2.5 Comportement de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique

Les forces de Laplace sont créées par l'interaction entre le champ magnétique et les courants induits dans le mercure. Elles peuvent être décomposées en partie moyenne et partie pulsante (cf. § 2.1.3.a). Chacune des forces a son propre effet sur l'interface mercure-electrolyte, en fonction de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique. On se propose dans ce qui suit de décrire la dynamique de l'interface mercure-électrolyte, en fonction de la

variation de la fréquence et l'intensité du champ magnétique. Le moyen d'investigation utilisé est la prise de vue. Une partie des résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.17.

Pour de faibles valeurs de fréquence $(11\,Hz \le f \le 20\,Hz)$, différents modes d'ondes sont visibles à l'interface mercure-électrolyte. Elles sont identiques aux modes observés par Galpin et Fautrelle (1992), qui ont réalisé des expériences avec un champ magnétique de fréquence plus faibles comprise entre 1 et 10 Hz. La nature et l'amplitude de ces modes dépendent principalement de l'intensité du champ magnétique utilisé.

A basse intensité de champ, des ondes concentriques stationnaires se développent en premier à la surface du mercure (cf. figure 3.17 *b*). Lorsque l'intensité du champ magnétique augmente, un réseau d'ondes azimutales de faible amplitude se superpose aux ondes concentriques comme le montre la figure 3.17 *c*. En augmentant continûment l'intensité du champ magnétique, le système d'ondes concentriques et azimutales disparaît et laisse place à un mouvement désordonné et irrégulier (cf. figure 3.17 *d*).

Le spectre des ondes concentriques observées a été étudié pour une fréquence de champ magnétique $f = 14\,Hz$ ($R_\omega = 0{,}56$). Le résultat présenté en annexe 3, montre que la fréquence d'oscillation de ces ondes est égal à la fréquence d'oscillation de la partie pulsante de la force de Laplace c'est a dire $(2f)$.

Pour des fréquences plus élevées $20\,Hz > f > 50\,Hz$, on observe aussi des ondes concentriques et azimutales, mais de très faibles amplitudes comme le montre la figure 3.17 (*f* et *g*). Dans ce cas l'interface mercure-electrolyte reste presque plate, quelque soit l'intensité du champ magnétique utilisé.

Pour une fréquence $f = 50\,Hz$ ($R_\omega = 2{,}01$) et une intensité de champ faible, l'interface mercure-electrolyte est plate (cf. figure 3.17 *i*). Lorsque l'intensité du champ augmente, on observe l'apparition de fluctuations turbulentes de forte intensité (cf. figure 3.17 *l*). Dans ce cas, c'est plutôt la partie moyenne de la force de Laplace qui est dominante (cf. éq. 2.16). On observe à l'interface le mouvement de l'écoulement moyen et non pas des ondes de surface créées par la partie pulsante de la force de Laplace. Ce sont deux comportements de la surface de mercure clairement distincts.

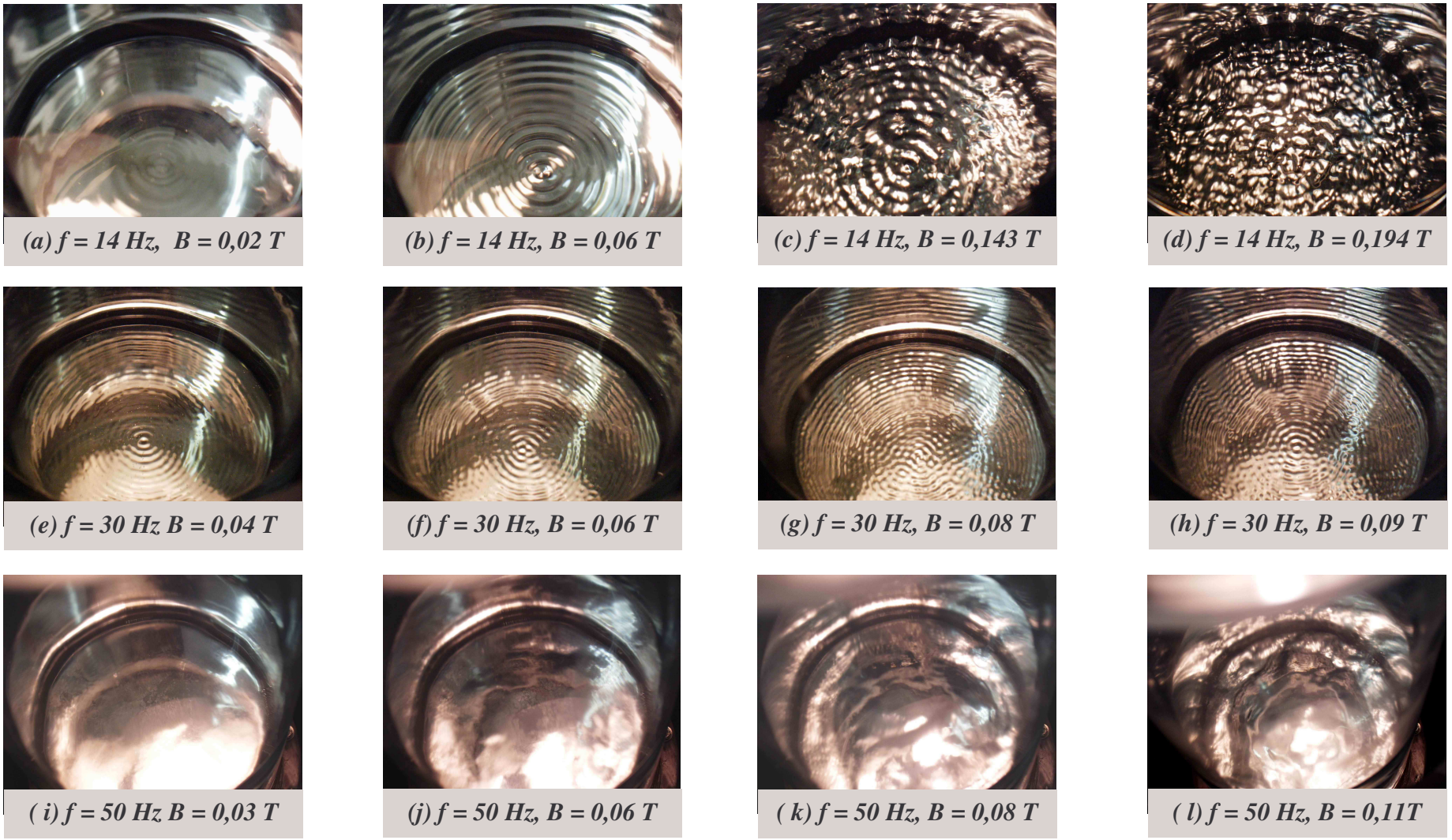


Figure 3.17 : Forme dynamique de l'interface mercure-électrolyte. Vue par-dessus pour différentes valeurs de fréquence et d'intensité de champ magnétique.

3.2.6 Conclusion sur la dynamique de l'écoulement

L'objectif des mesures est la description de la dynamique de l'écoulement moyen et fluctuant dans un bain de mercure, soumis à un brassage électromagnétique basse fréquence. Des mesures de vitesse ont été réalisées par deux techniques de mesure : une technique d'anémométrie Doppler acoustique et une technique dite "sonde Vives". Les résultats obtenus par les deux techniques sont en bon accord. Ces résultats ont permis d'identifier la topologie de l'écoulement global et de mesurer les vitesses caractéristiques.

La configuration de l'écoulement moyen fait apparaître une topologie constituée de deux vortex de taille différente. Cette différence de taille est due à l'influence de la couronne de refroidissement. La distribution des vitesses dans la cuve de mercure est ainsi modifiée.

La caractérisation des vitesses de l'écoulement moyen fait apparaître une dépendance linéaire avec l'intensité du champ magnétique. On trouve une loi d'évolution de U/U_{Alf} proche de $R_{\omega}^{1,25}$

L'observation de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique a permis de déterminer l'effet de la partie pulsante et moyenne sur le mouvement de l'interface. Il existe une forte compétition entre les deux parties dans la gamme de fréquence $10\,Hz \le f \le 20\,Hz$. Dans cette gamme, des ondes concentriques et azimutales de différentes amplitudes apparaissent à l'interface. Lorsque la fréquence $f > 20\,Hz$, l'amplitude de ces ondes décroît jusqu'à disparaître complètement quelque soit l'intensité du champ magnétique. Les déformations de l'interface pour cette gamme de fréquence sont dues à la partie pulsante de la force de Laplace. La fréquence de ces ondes stationnaires est $(2f)$.

Pour une fréquence de champ magnétique $f = 50\,Hz$, c'est la partie moyenne qui agit sur le mouvement de l'interface mercure-électrolyte. Le mode d'agitation et l'efficacité du brassage sont différents du cas précédent $f \le 20\,Hz$. Cette différence sera quantifiée dans ce qui suit. Il s'agit de mesures électrochimiques de transfert de masse entre le mercure et l'électrolyte.

3.3 Etude du transfert de masse à l'interface mercure-electrolyte

L'accélération du transfert de masse à une interface entre un métal liquide et un liquide de couverture peut être obtenue en augmentant la vitesse de renouvellement de la surface d'échange entre les deux liquides, par un mouvement à grande échelle dans le métal. Le brassage électromagnétique permet d'augmenter cette vitesse de convection au voisinage de la surface.

Nous nous proposons dans ce qui suit de caractériser l'influence du brassage électromagnétique sur la cinétique du transfert de masse entre du mercure et un électrolyte de couverture. De l'Indium, initialement dissous dans le mercure, est transféré, à travers l'interface, à l'électrolyte placé en couverture. Le rôle du brassage électromagnétique est de favoriser la cinétique d'échange de l'Indium entre le mercure et l'électrolyte.

Les caractéristiques du dispositif expérimental utilisé pour cette étude sont identiques à celles présentées dans le § 3.2.1. La mesure du transfert de l'Indium entre le mercure et l'électrolyte est réalisée par une méthode électrochimique dite "polarographie".

Nous débuterons cette partie par un bref rappel sur la méthode de mesure des transferts de masse ainsi que son principe de fonctionnement. Nous présenterons également les conditions expérimentales utilisées pour mesurer les variations du taux de transfert de l'Indium entre le mercure et l'électrolyte.

Ensuite, afin de tester la validité de notre méthode de mesure de transfert, nous présentons le résultat d'une mesure réalisée en régime diffusif. Nous analysons sa validité en comparant ce résultat à une estimation théorique proposée par Debray (1995). Après, nous présentons le résultat des mesures du transfert de masse en présence d'un brassage électromagnétique. Ce résultat est commenté. Il est confronté aux mesures expérimentales réalisées par Cariteau et col. (2001). Ces derniers ont utilisé pour caractériser le transfert de masse à l'interface, la même configuration expérimentale mais des paramètres de champ magnétique différents.

Enfin, nous présenterons une corrélation qui lie l'évolution de la cinétique du transfert de masse au mouvement produit par les forces de Laplace à la surface du mercure.

3.3.1 Mesure du transfert de masse par polarographie

La polarographie est l'étude par voie électrochimique des réductions et des oxydations d'espèces en solution au moyen d'une électrode de mercure. Elle a l'avantage de permettre la mesure en continu des cinétiques d'échanges de masse entre des électrodes. Elle a été mise au

point en 1921 par Heyrovsky [Devilliers et Chemla (1995)]. Elle est encore utilisée de nos jours avec divers perfectionnements qui ont permis d'améliorer sa précision.

En utilisant cette technique de mesure, Debray (1994) a développé un procédé expérimental qui permet d'étudier les cinétiques d'échanges entre une cuve de mercure et un électrolyte de couverture. L'espèce transférée du mercure vers l'électrolyte est de l'Indium.

Au cour de cette étude, nous utiliserons ce même procédé expérimental pour caractériser l'effet du brassage électromagnétique sur la cinétique d'échange entre le mercure et l'électrolyte. Dans ce qui suit, nous résumons le principe de la méthode électrochimique ainsi que les critères qui ont permis de choisir l'Indium comme espèce à transférer du mercure vers l'électrolyte.

Afin de caractériser l'influence du brassage électromagnétique sur la cinétique d'échange, il est important de souligner que le cas considéré est celui où la cinétique d'échange est contrôlée uniquement par ce qui se passe dans la phase métallique. Les conditions expérimentales sont donc choisies pour que la cinétique d'échange soit contrôlée par le mouvement dans le mercure seulement. Ce point est abordé en détail dans le § 3.3.3.

3.3.2 Principe de la méthode électrochimique

La figure 3.18 présente le schéma du dispositif expérimental. De l'Indium, de concentration C_{In} égale à 0,5 mole/m^3 est dissous dans 1,4 litres de mercure surmonté d'une couche d'électrolyte de même volume. Ce dernier est constitué d'eau et de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 2 mole/litre. Le descriptif de la procédure expérimentale adoptée pour réaliser nos expériences est donné en annexe 4.

Pour créer une cinétique d'échange d'Indium du mercure vers l'électrolyte, on force le transfert de l'Indium par application d'une différence de potentiel à l'aide d'un potentiostat. Ce potentiel est appliqué comme le montre le schéma de la figure 3.18 entre le mercure (électrode de travail) et une électrode de référence, plongée dans l'électrolyte. Cela permet l'oxydation de l'Indium en ions In^{3+} à l'interface et la création d'un courant faradique. Ce courant traverse une troisième électrode, appelée électrode auxiliaire. Il est mesuré par le potentiostat. Le courant faradique créé, est directement proportionnel à la quantité d'Indium transférée. Son intensité dépend principalement du gradient de concentration d'Indium dans le mercure et du gradient de concentration des ions In^{3+} dans l'électrolyte.

Afin de relier l'hydrodynamique du bain de mercure aux transferts de masse observés, il est indispensable que la cinétique d'échange de masse qui a lieu entre le mercure et l'électrolyte soit uniquement contrôlée par le mouvement dans le mercure. Ainsi, la phase aqueuse recouvrante doit influencer le moins possible la cinétique de transfert de masse. Nous détaillons dans le paragraphe suivant les choix expérimentaux que nous avons adoptés pour atteindre ce but. Ces choix ont été fixés d'après l'étude réalisée par Debray (1994).

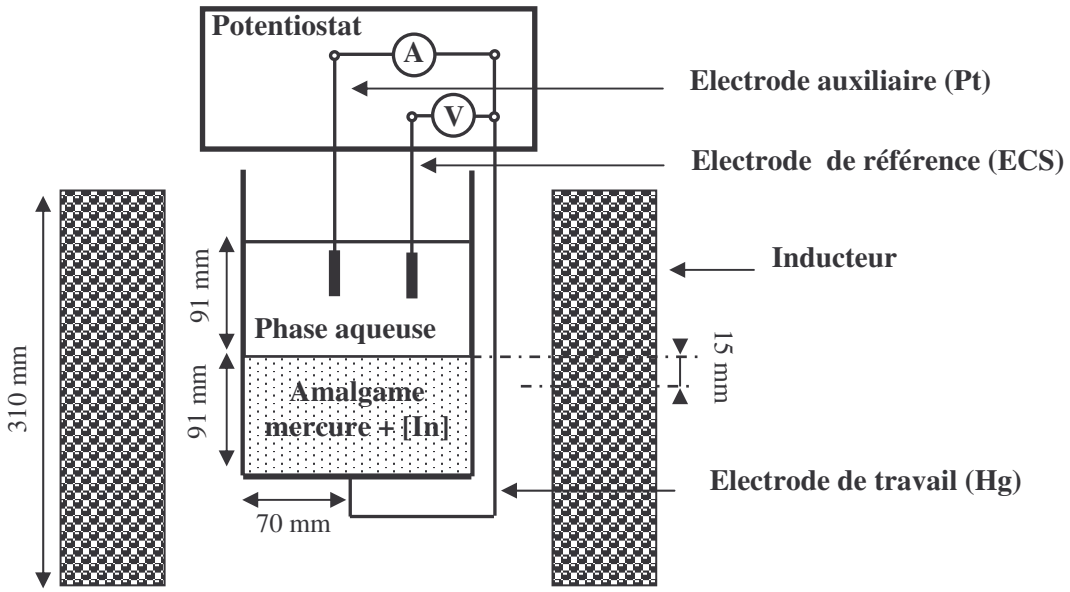


Figure 3.18 : Schéma de l'installation expérimentale

3.3.3 Conditions de contrôle de la cinétique d'échange par la phase métallique

L'Indium a été choisi comme métal à amalgamer avec le mercure car il présente plusieurs avantages permettant une cinétique d'échange de masse entre le mercure et l'électrolyte, contrôlée uniquement par le mercure. La sélection de cet élément a été effectuée en considérant les critères suivants :

- **Solubilité dans le mercure :**

Comme le montre le diagramme de phase de la figure 3.19, il apparaît qu'à température ambiante, l'Indium est très soluble dans le mercure. Il est donc possible de le dissoudre facilement dans le mercure même à des concentrations relativement élevées. D'après Guminski (1989), la solubilité de l'Indium dans le mercure mesurée à température ambiante est égale à 70 moles %.

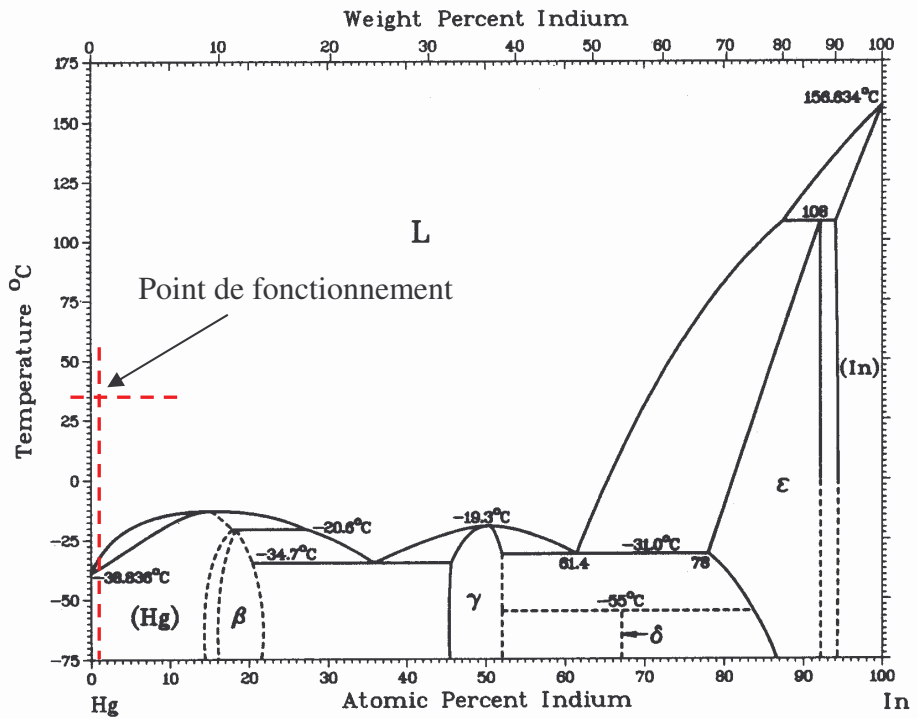


Figure 3.19 : Diagramme de phase binaire Hg-In. Massalski (1986)

- **Influence sur la tension superficielle du mercure :**

L'Indium est connu pour sa faible tensio-activité vis à vis du mercure [Wilkinson (1972)]. Son utilisation permet d'écarter l'existence, en première approche, d'un mouvement turbulent dû aux gradients de tension superficielle (effet Marangoni). Pour vérifier cette hypothèse, Debray (1994) a mesuré la variation du courant d'oxydation pour différentes concentrations initiales de l'Indium dans le mercure. Il a utilisé pour le brassage du mercure un champ magnétique d'intensité $B = 0{,}14\,T$ et de fréquence $f = 4{,}28\,Hz$. Le résultat est représenté sur la figure 3.20. Il apparaît que le courant de transfert varie linéairement avec la variation de concentration d'Indium, ce qui permet d'affirmer qu'il n'existe pas à l'interface, de mouvement turbulent d'origine chimique liée à l'effet Marangoni.

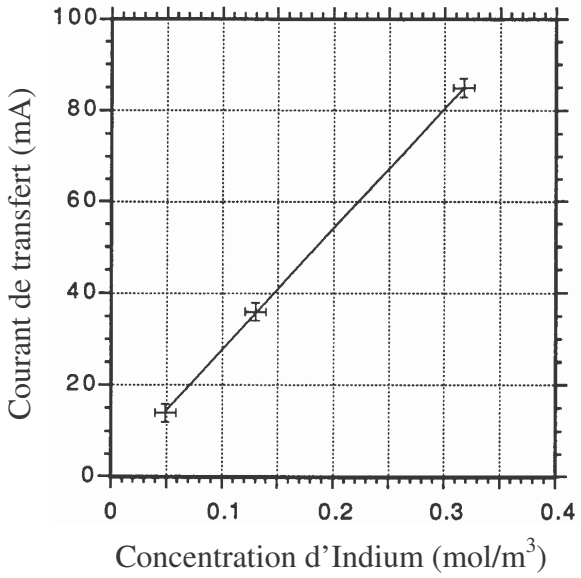


Figure 3.20 : Evolution du courant de transfert moyen i en fonction de la concentration initiale d'Indium dans le mercure. $B = 0{,}14\ T$ et $f = 4{,}28\ Hz$. D'après Debray (1990).

- **Vitesse de transfert d'électrons durant l'oxydation :**

L'Indium possède une vitesse de transfert d'électron élevée. D'après les résultats expérimentaux obtenus par Debray et col (1997), il apparaît que la cinétique d'échange entre le mercure et l'électrolyte n'est pas limitée par l'oxydation de l'Indium à l'interface.

- **Valeur du potentiel de demi vague :**

Notre but est d'observer la cinétique de transfert de l'Indium, contenu dans le mercure vers l'électrolyte. Pour cela, au moment de la réaction chimique d'oxydation, aucun autre élément ne doit réagir. Pour satisfaire cette condition, le potentiel de demi-vague de l'Indium qui, par définition, représente le potentiel pour lequel l'intensité du courant d'oxydation vaut la moitié du courant limite de diffusion, doit être compris entre les deux limites suivantes :

- du côté de l'électrode de mercure (l'anode), celui-ci doit être inférieur au potentiel d'oxydation du mercure en ions Hg^{++}. Soit, d'après Catonné (1989) un potentiel E = 0,3 V, par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH);
- la limite cathodique donnée par Devilliers et Chemla (1995) est liée soit à la réduction en milieu acide des ions H^+ pour un potentiel E = -1,7 V/ENH, soit à la réduction des cations de l'électrolyte support vers E = -2V.

En résumé, comme le montre le schéma de la figure 3.21, le potentiel de demi-vague de l'Indium est compris effectivement entre ces deux limites. Ce qui permet de dire que le courant faradique créé au moment de l'oxydation de l'Indium est propre à cette réaction chimique uniquement. Il est donc possible de quantifier la masse d'Indium transférée du mercure vers l'électrolyte en mesurant ce courant faradique.

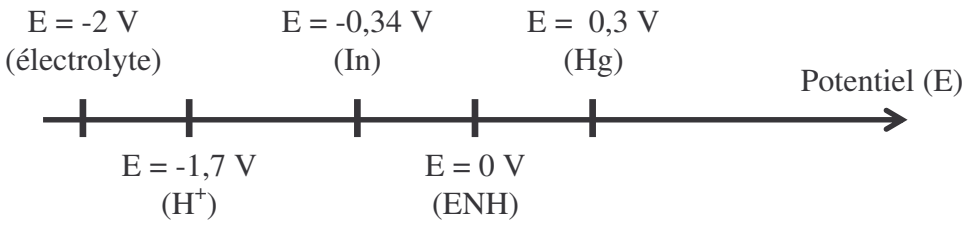


Figure 3.21 : Potentiel de demi-vague de quelques éléments donné par rapport au potentiel de l'électrode normale d'hydrogène (ENH), 25 °C, 1 bar.

3.3.4 Mesure du coefficient de transfert de masse en régime diffusionnel

Pour mesurer le transfert d'Indium, il est nécessaire d'utiliser pour l'oxydation de l'Indium à l'interface, une surtension qui permet d'atteindre le régime de courant limite. Dans ce cas, tout l'Indium arrivant à l'interface sera oxydé, ainsi, la valeur de l'intensité du courant de transfert devient contrôlée uniquement par le champ de concentration de l'Indium dans le mercure. La concentration en Indium à l'interface tend alors vers zéro. C'est un régime diffusif (cf. figure 3.22).

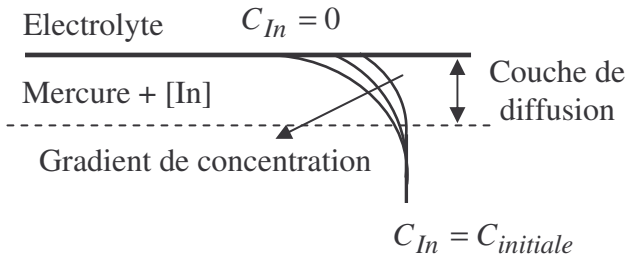


Figure 3.22 : Schéma de l'évolution temporelle de la concentration en Indium dans le mercure.

Le courant d'oxydation i est proportionnel à la quantité d'Indium transférée de l'amalgame vers la solution saline. Il est donné par la relation :

$$i = n F A J , \tag{3.6}$$

où n, F, A et J représentent respectivement le nombre d'électrons échangés, la constante de Faraday = 9,648456 $.10^4$ $C.mol^{-1}$, la surface de l'électrode (m^2) ici l'aire de l'interface mercure-électrolyte, et le flux d'Indium ($mole.s^{-1}$) qui traverse l'interface mercure-électrolyte.

Dans le cas du régime de courant limite (régime diffusif), il est possible de calculer le coefficient de transfert de masse k ($m.s^{-1}$) en appliquant la première loi de Fick. Dans ce cas l'équation 3.6 peut être écrite comme suite:

$$k = \frac{i}{n F A C_{In}}. \tag{3.7}$$

où C_{In} est la concentration d'Indium dans le mercure.

D'autre part, le coefficient de transfert de masse k peut aussi être exprimé d'après l'expression de Cottrell [Vittori (1988)] par la relation :

$$k \propto \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}, \tag{3.8}$$

où D et t représentent respectivement la diffusivité chimique de l'Indium dans le mercure ($D = 1{,}410^{-9} m^2 / s$) et le temps (s).

A partir des équations 3.7 et 3.8, il est possible, en connaissant le courant d'oxydation et le temps d'établissement de la couche de diffusion, de calculer de deux façons, le coefficient de transfert de l'Indium entre le mercure et l'électrolyte.

3.3.5 Mesure de la cinétique de transfert en présence d'un régime diffusif

Pour caractériser l'influence du brassage électromagnétique sur la cinétique de transfert de l'Indium du mercure vers l'électrolyte, il est important tout d'abord, de mesurer le taux d'échange de masse en absence de brassage. Cela permet de mettre en évidence l'existence d'un régime de transfert de masse contrôlé uniquement par la diffusion chimique de l'Indium dans le mercure.

Pour cela, on mesure l'évolution du courant de transfert résultant de l'imposition au temps $t = 0\ s$, d'une surtension de 200 mV par rapport à la tension mesurée à courant nul (cf. annexe 5). La surtension appliquée a été choisie d'après des mesures réalisées par Debray et col. (1995), représentées sur la figure 3.23. Cette figure montre que pour une surtension supérieure à 200 mV, le transfert de l'Indium du mercure vers l'électrolyte est réalisé en régime de courant limite.

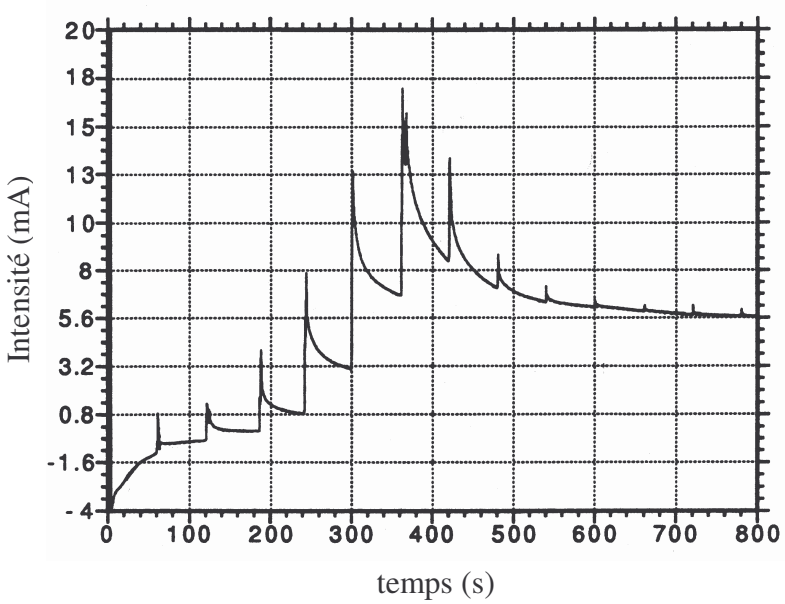


Figure 3.23 : Etablissement du courant limite de diffusion ; la surtension imposée par le potensiostat est augmentée chaque minute par palier de 25 mV. pH de l'électrolyte égal à 6,6. Debray et col. (1995).

La figure 3.24 représente le résultat de la mesure du courant de transfert, en fonction du temps, en absence de brassage électromagnétique. Au cours des premières secondes, on remarque une décroissance du courant de transfert suivant une pente proche de 0,5. Ce résultat caractérise le régime diffusif, décrit entre autre par l'expression de Cottrell (éq. 3.8). En effet, avant d'oxyder l'Indium, la concentration est homogène dans tout le bain de mercure en particulier, au voisinage de l'interface. Lorsque la réaction est engagée, la concentration d'Indium à l'interface s'annule brusquement, et la différence de concentration créée entre le cœur du bain et l'interface, provoque la formation d'une couche limite solutale dans l'amalgame (cf. figure 3.22). Il est possible dans ce cas, de calculer le coefficient de transfert de masse à partir du courant mesuré. On trouve par exemple, utilisant l'équation 3.7, pour un temps $t = 5\,s$ une valeur de $k = 8{,}12\,10^{-6}\,m/s$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que l'estimation théorique donnée par la relation 3.8 qui donne une valeur du coefficient de transfert $k = 9{,}4\,10^{-6}\,m/s$.

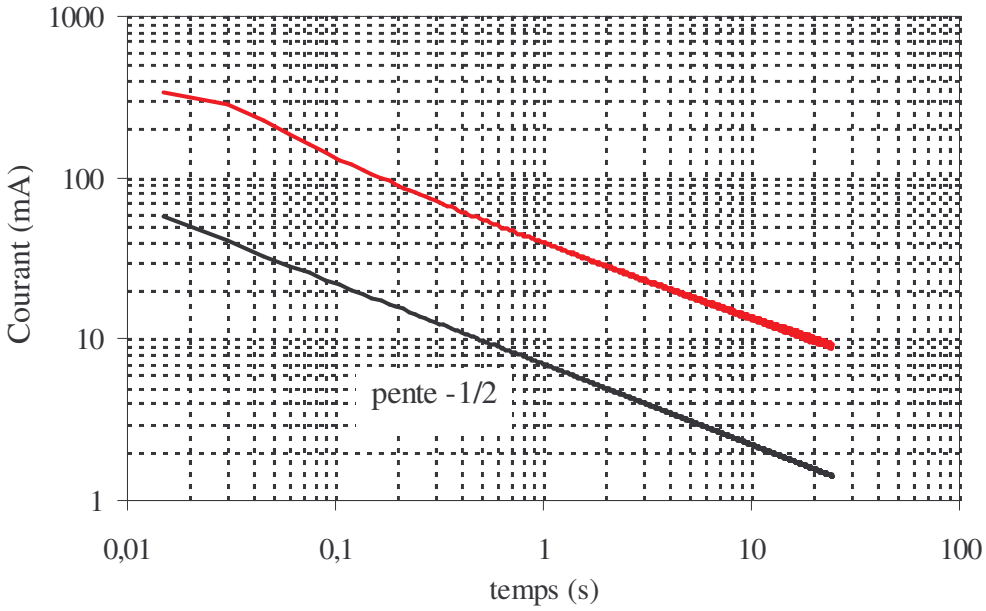


Figure 3.24: Variation du courant de transfert dans le cas du régime diffusif. Fréquence d'acquisition $f = 66\ Hz$. $C_{In}(t=0) = 0{,}5\ mole.m^{-3}$.

3.3.6 Mesure de la cinétique de transfert en présence de brassage électromagnétique

La figure 3.25 représente le résultat de la mesure du courant de transfert dans le cas du brassage électromagnétique. La fréquence du champ magnétique est $f = 50\ Hz$. La surtension de 200 mV est appliquée au temps $t = 0\ s$. Pour chaque intensité de champ magnétique, la mesure du courant de transfert a été réalisée pendant une durée de 10 secondes.

On remarque que le courant de transfert enregistré pour chacune des intensités du champ magnétique, décroît de façon similaire suivant deux régimes distincts, séparées par un temps critique $t = 0{,}5\ s$. Dans le premier régime ($t \leq 0{,}5\ s$), la décroissance du courant de transfert est très rapide, traduisant l'établissement de la couche de diffusion. L'épaisseur de cette couche tend vers une valeur constante car le brassage interne du mercure renouvelle la quantité d'Indium au voisinage de l'interface. Un équilibre est atteint entre diffusion et advection de l'Indium. Le deuxième régime ($t > 0{,}5\ s$) est caractérisé par une décroissance plus lente. Dans cette région, le courant de transfert est presque constant. Son intensité moyenne augmente lorsque l'intensité du champ magnétique croît.

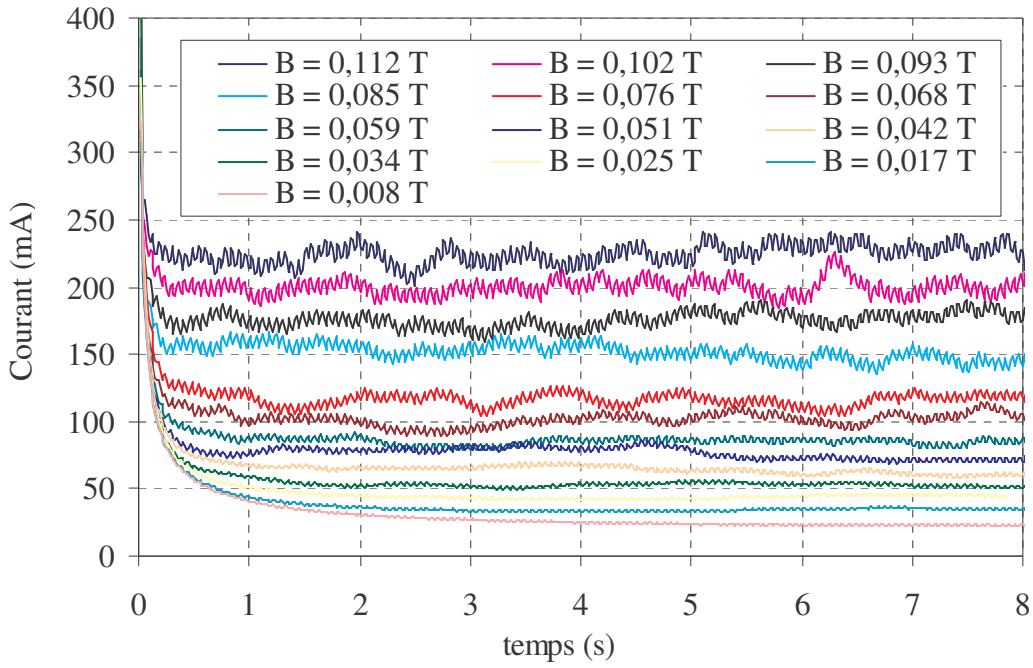


Figure 3.25 : Variation du courant de transfert en fonction du temps, pour plusieurs intensité de champ magnétique B_{eff}, de fréquence f = 50 Hz. Le courant de transfert décroît rapidement dans un premier temps, puis lentement une fois la couche de diffusion établie.

Une fois la couche de diffusion établie ($t > 0{,}5\ s$), nous calculons le coefficient de transfert de masse k par la relation (3.7). C'est la valeur moyenne du courant de transfert sur une durée de 5 secondes qui est prise en compte dans le calcul. L'évolution du coefficient de transfert de masse en fonction de l'intensité du champ magnétique est montrée sur la figure 3.26.

On remarque une croissance du taux de transfert de masse en fonction de l'intensité du champ magnétique suivant deux régimes distincts. A faible intensité de champ, la pente est proche de 1/2, et à forte intensité de champ, la pente est proche de 3/2. Le calcul du coefficient de transfert de masse à partir des mesures du courant de transfert nous donne k variant, suivant l'intensité minimale et maximale du champ magnétique entre 10^{-5} et $10^{-4}\ m/s$.

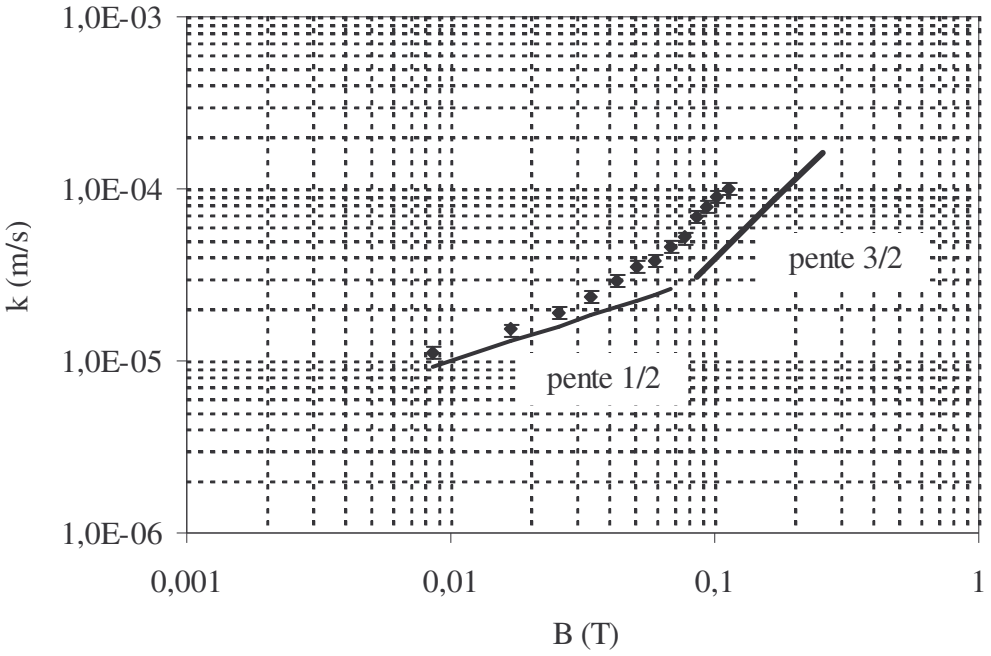


Figure 3.26 : Evolution du coefficient de transfert de masse en fonction de l'intensité du champ magnétique. Fréquence de champ f=50 Hz.

Le résultat obtenu au cours de cette expérience est cohérent avec les mesures réalisées par Cariteau et col. (2001). Ils ont mesuré le taux de transfert de l'Indium entre le mercure et l'électrolyte en utilisant les mêmes conditions expérimentales. La fréquence du champ magnétique varie entre $14\,Hz \le f \le 39{,}8\,Hz$ et l'intensité maximale de champ $B = 0{,}2\,T$. Le résultat de ces mesures ainsi que la mesure du transfert de masse que nous avons réalisée pour la fréquence $f = 50\,Hz$ sont reportés sur la figure 3.27.

Cariteau et col. (2001) ont mis en évidence l'existence de deux régimes de transfert variant comme B^{α} avec $\alpha = 0{,}5\ ou\ 2$, selon l'intensité du champ magnétique utilisée. Ils ont déduit que ces régimes de transfert sont fortement influencés par la dynamique de l'écoulement dans le bain de mercure et l'agitation de l'interface mercure-électrolyte.

Dans le paragraphe suivant nous présentons une explication des conditions responsables de la création des trois régimes de transfert observés. Ceux-ci sont liés au comportement de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique, qui sont décrit au § 3.2.5 et par Saadi et col.[1] (2005). On utilise également pour cette explication le modèle de Davies et Higbie, présenté au chapitre 2.

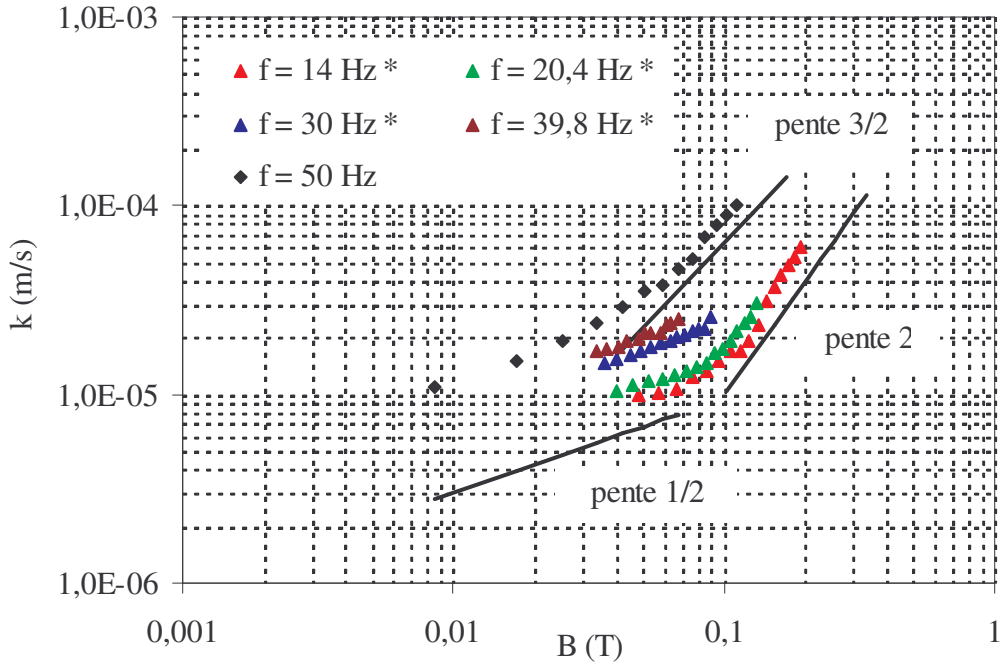


Figure 3.27 : Evolution du coefficient de transfert de masse en fonction de l'intensité du champ magnétique, pour diverses fréquences. (*) Mesures réalisées par Cariteau et col. 2001.

3.3.7 Corrélation entre transfert de masse et agitation de l'interface

Les résultats du taux de transfert de l'Indium à travers l'interface montrent une augmentation du coefficient de transfert en fonction de l'intensité du champ magnétique, présentant une rupture de pente pour une intensité critique de champ B. La valeur de cette intensité critique varie avec la fréquence du champ magnétique utilisée.

Pour ces valeurs de $B < B_{critique}$, le transfert évolue comme $B^{1/2}$. L'interface mercure-électrolyte n'est pas très déformée quelque soit la fréquence du champ magnétique utilisée. Dans ce cas, la vitesse de transfert est liée au transport convectif de l'Indium du cœur du mercure vers la surface où a lieu la réaction chimique d'oxydation. D'après le modèle de Higbie (cf. § 2.2.2.c), si on associe la vitesse caractéristique V_0 du renouvellement de la surface du mercure de l'équation 2.31 à la vitesse turbulente des gros vortex, créée par le brassage électromagnétique du mercure, il ressort une loi d'évolution du coefficient de transfert $k \propto V_0^{1/2}$. D'autre part, Taberlet et Fautrelle (1985) ont démontré expérimentalement que la vitesse turbulente dans le bain de mercure est proportionnelle au champ B. Cela mène à une évolution du coefficient de transfert de masse analogue à nos observations expérimentales $k \propto B^{1/2}$.

Pour une fréquence de champ magnétique $f = 50\,Hz$, lorsque l'intensité du champ magnétique augmente $B \geq 0{,}06\,T$, le coefficient de transfert de masse augmente comme $B^{3/2}$. Ceci s'explique par l'apparition à l'interface de fluctuations turbulentes comme le montre la figure 3.17 *l*. Ces fluctuations sont provoquées par la partie moyenne des forces de Laplace qui sont dominantes dans ce cas, puisque le paramètre d'écran R_ω est supérieur à l'unité (cf. éq. 2.16).

Pour $B \geq 0{,}06\,T$, le transfert de masse s'effectue en présence d'agitation à l'interface, il est important de prendre en considération la tension interfaciale entre le mercure et l'électrolyte. D'après le modèle de Davies exprimé par l'équation 2.33, le coefficient k est proportionnel à la vitesse caractéristique de l'interface et à la tension interfaciale. L'expression 2.33 peut être écrite de la façon suivante:

$$k \propto \left(\frac{D_m \, \rho}{\gamma} \right)^{1/2} . \, V_0^{3/2} .$$

La vitesse V_0 est dans ce cas aussi la vitesse turbulente des gros vortex, elle est proportionnelle au champ B. Ce qui donne $k \propto B^{3/2}$. Cette évolution est semblable à celle de nos mesures, illustrée sur la figure 3.26, pour une fréquence $f = 50\,Hz$ et une intensité $B \geq 0{,}06\,T$.

Pour les fréquences $f = 14\ Hz$ et $f = 20{,}4\ Hz$ $(R_\omega < 1)$, le champ magnétique excite des ondes de surface visibles à partir d'une certaine valeur $B \geq 0{,}1\,T$ (cf. figure 3.17 *c*). Ces ondes de surface sont responsables de la variation du transfert selon une loi proche de B^2. Ce résultat est similaire aux mesures expérimentales réalisées par Fautrelle et col. (1999), illustrées sur la figure 3.2 et qui montre que le transfert de masse à l'interface évolue aussi suivant une loi proche de B^2.

Fautrelle et col. (1999) ont montré que la corrélation de Davies peut être appliquée pour déterminer le coefficient de transfert de masse, à condition de connaître comment évolue la vitesse (V) des ondes de surface. Sachant que cette vitesse est différente de la vitesse turbulente de l'écoulement moyen, elle est donnée d'après Debray et col. (1996) par la relation suivante :

$$V = 2\pi \, f \, h_1 , \tag{3.9}$$

où h_1 représente l'amplitude des ondes créée à la surface du mercure.

Dans notre cas, l'utilisation d'une fréquence de champ magnétique de 14 ou 20,4 Hz crée à la surface du mercure des ondes de surface de très faibles amplitudes. La mesure de h_1 dans ce cas n'est pas envisageable, donc l'évolution de la vitesse (V) donnée par l'équation 3.9 ne peut être calculée. Dans ce cas, on ne peut comparer les résultats expérimentaux du coefficient de transfert de masse k avec ceux obtenus par la loi de Davies.

3.3.8 Conclusion sur le transfert de masse

Nous avons étudié dans cette partie l'influence du brassage électromagnétique sur la cinétique du transfert de l'Indium entre un bain de mercure et un électrolyte de couverture.

Grâce à une méthode électrochimique mise au point par Debray (1994), il nous a été possible de quantifier et de caractériser le transfert de masse entre les deux liquides en fonction de la variation des paramètres du champ magnétique.

Les mesures de transfert réalisées pour une fréquence de champ $f = 50\,Hz$ font apparaître l'intérêt du brassage électromagnétique pour favoriser le transfert à l'interface. Ce résultat a permis, entre autre d'associer la croissance du transfert obtenue avec le comportement dynamique de l'interface qui est provoquée par chacune des parties, moyenne et pulsante des forces de Laplace.

L'utilisation de la corrélation semi-empirique de Davies et la loi de Cottrell permettent d'avoir une estimation du taux de transfert qui est assez proche de nos résultats expérimentaux et ceux de Cariteau et col. (2001). Dans le cas où la partie moyenne de la force de Laplace est dominante, on considère que la vitesse caractéristique d'agitation de l'interface est proportionnelle à celle de l'écoulement moyen. Par contre, si la partie pulsante de la force de Laplace est dominante $(f \le 10\,Hz)$ ou n'est pas dominante mais non négligeable $(10\,Hz \le f \le 20\,Hz)$, elle provoque des ondes de surface visibles à partir d'une certaine intensité de champ magnétique. Dans ce cas, le transfert de masse varie plus vite que le cas précédent $(f > 20\,Hz)$. L'estimation du taux de transfert par la loi de Davies est possible que si on est en mesure d'évaluer la vitesse de ces ondes de surface.

3.4 Conclusion

Le but de ce travail a été de caractériser au moyen d'un dispositif expérimental, l'effet d'un brassage électromagnétique monophasé de basse fréquence, sur la dynamique de l'écoulement d'un bain de mercure et le transfert de masse à l'interface mercure-électrolyte.

Pour caractériser la dynamique de l'écoulement du bain de mercure soumis au brassage électromagnétique, des mesures de vitesse ont été réalisées et le comportement de l'interface mercure-électrolyte a été analysé.

La topologie de l'écoulement moyen a été définie ainsi que les vitesses caractéristiques de cet écoulement. L'observation de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique a permis de mettre en évidence l'effet de la partie pulsante et moyenne de la force de Laplace sur cette interface.

Le transfert de masse de l'Indium à l'interface entre le mercure et l'électrolyte a été mesuré par polarographie pour une fréquence de champ magnétique $f = 50Hz$. Ces mesures donnent l'augmentation du taux de transfert en fonction de l'intensité du champ magnétique. Ce résultat est en bon accord avec les mesures expérimentales de Debray et col. (1999) et Cariteau et col. (2001) réalisées à plus basses fréquences.

Une analyse a été proposée pour expliquer les différents régimes de transfert trouvés en fonction de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique. Cette analyse a portée sur l'identification de ces régimes de transfert aux différents comportements de l'interface mercure-électrolyte sous l'effet des forces électromagnétique.

Chapitre 4

Extraction pyrométallurgique des produits de fission d'un réacteur à sels fondus de cycle Thorium (RSF Th)

Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire à sels fondus est conditionné comme on l'a dit au chapitre 1, par l'extraction en continu des produits de fission. Parmi eux, les actinides et les lanthanides qui s'accumulent au fil du temps dans le sel du réacteur et l'empoisonnent progressivement. Ainsi, l'accumulation de ces produits de fission dans le réacteur stoppe à terme son fonctionnement [Merle-lucotte et col. (2004)].

On peut distinguer deux types de produit de fission : les produits de fission gazeux à la température du combustible et les produits de fission solides ou liquides. Les premiers se séparent facilement du combustible, par contre les seconds nécessitent des traitements chimiques spécifiques.

La présente étude rentre dans le cadre du projet PCR (Programme Concerté de Recherche) "Réacteur à Sels Fondus", mené par le CNRS et l'IN2P3 (Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules). Le but de ce projet vise à étudier la possibilité d'une extraction liquide-liquide, des lanthanides et d'autres éléments facilement réductibles contenus dans le sel du futur réacteur nucléaire, en utilisant l'induction

électromagnétique bifréquence pour le chauffage et pour favoriser la cinétique des échanges entre le sel du réacteur et une matrice métallique.

Il ressort du chapitre précédent que l'utilisation du brassage électromagnétique pour le contrôle du taux de transfert de masse entre deux liquides représente une solution intéressante, car il permet d'accélérer les cinétiques d'échange en jouant simplement sur le mouvement convectif et l'agitation de l'interface, induits par les forces de Laplace.

Par ailleurs, Perrier (2002) a aussi utilisé un procédé d'extraction par brassage électromagnétique bifréquence pour favoriser la cinétique de transfert de masse à haute température d'un élément entre un sel fluoré et un métal liquide. Son travail a été réalisé dans le cadre d'un programme de recherche mené par le CEA sur le traitement des déchets nucléaires. Perrier (2002) a mis au point le procédé électromagnétique et a démontré son efficacité. Il a déterminé, entre autres, les paramètres électriques nécessaires à une agitation maximale de la surface d'échange métal-sel, ce qui permet d'avoir un rendement de transfert de masse maximal.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les processus de séparation existant et particulièrement ceux concernant le réacteur à sels fondu. Ensuite, nous détaillerons les spécificités de la méthode d'extraction liquide-liquide adoptée dans notre cas. Le dispositif expérimental utilisé et le mode opératoire sont aussi exposés. A la fin du chapitre, nous présentons et nous commentons les résultats obtenus.

4.1 Etat de l'art des processus de séparation [Jouault (2000)]

La pyrochimie est utilisée actuellement pour le retraitement des combustibles usés. Divers concepts de procédés de retraitement pyrochimiques ont été étudiés dans le monde. Ils sont au nombre de trois, comme le montre la figure 4.1 :

- La précipitation sélective par ajout d'un réactif gazeux ou solide dans le milieu sel fondu.
- L'électrodéposition qui, comme son nom l'indique, est basée sur la réduction sélective par voie électrochimique des éléments qui se déposent à la cathode.
- L'extraction liquide-liquide où la séparation se fait par réduction puis dissolution dans un bain métallique des éléments grâce à l'utilisation d'un métal liquide réducteur.

C'est sur le dernier procédé d'extraction que porte le travail que nous avons réalisé. La nouveauté apportée au procédé est l'utilisation d'un brassage électromagnétique pour favoriser la cinétique de transfert de masse, à la place du brassage mécanique. Cela permet un

brassage efficace et sans contact matériel. Ces avantages sont très importants étant donnée la nature corrosive et radioactive des combustibles usés traités.

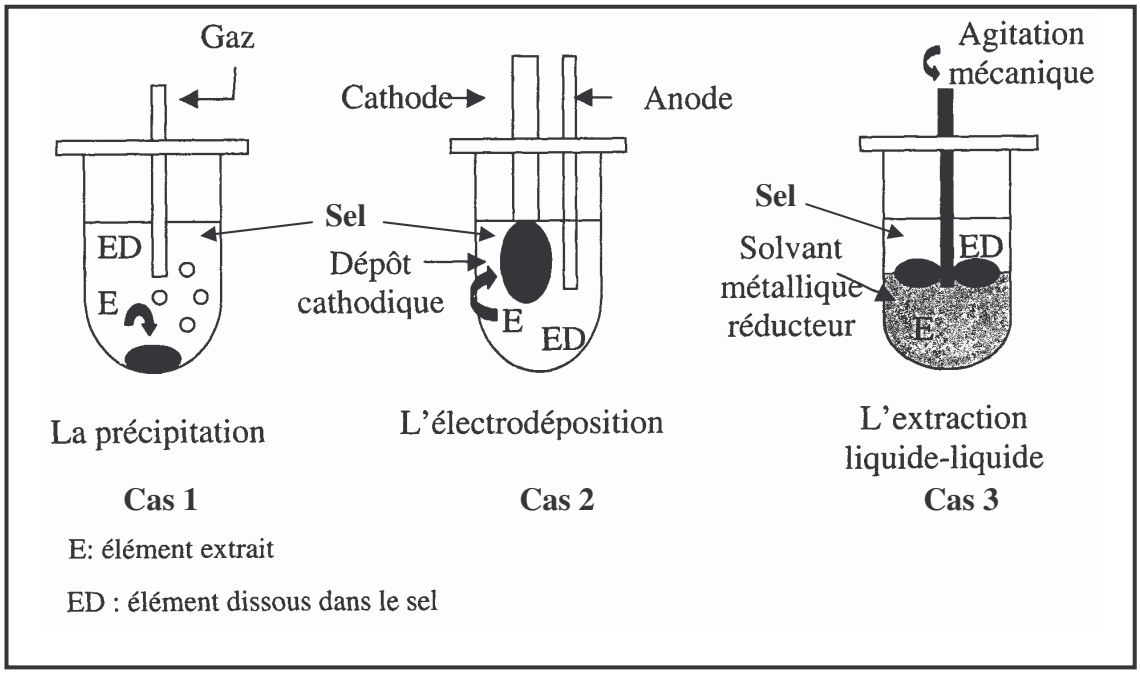


Figure 4.1 : Schémas de principe des procédés pyrochimiques étudiés pour le traitement des combustibles usés. Jouault (2000).

4.2 Principe d'extraction des produits de fission d'un RSF

Lorsque la réaction nucléaire est amorcée, chaque fission provoque l'apparition de deux produits de fission. Ces produits de fission vont s'accumuler dans le cœur du réacteur et vont absorber de plus en plus de neutrons. Ainsi, le cœur s'empoisonne progressivement et perd son pouvoir régénérateur.

Pour extraire les produits de fission nuisibles, il est envisagé de traiter le sel fondu du réacteur nucléaire en continu en prélevant des échantillons que l'on traite puis qu'on remet dans le réacteur. Si l'ensemble du combustible peut être traité en quelques jours, il n'y a qu'une faible accumulation des produits de fission dans le combustible, ce qui permet une utilisation du réacteur nucléaire prolongée dans le temps, donc une efficacité plus importante.

L'extraction des produits de fission envisagée est réalisée par deux méthodes distinctes : le bullage à l'Hélium d'une part et l'extraction du sel avec retraitement en ligne d'autre part. La première méthode permet l'extraction des produits de fission dits « nobles » présents à l'état métallique, et une grande partie des produits de fission gazeux, surtout le Xenon (Xe), dont

l'accumulation conduit rapidement (heure) à l'arrêt du réacteur qui ne disposera pas de réserve de réactivité afin d'améliorer sa sûreté. La seconde méthode consiste à extraire les produits de fission qui n'ont pas pu être extraits par bullage. Les plus gênants sont les Lanthanides. La technique utilisée dans ce cas est pyrochimique. C'est une extraction liquide-liquide qui consiste à extraire ces lanthanides par réduction dans une matrice métallique au moyen d'un élément réducteur, ceci est représenté sur le troisième schéma de la figue 4.1.

4.3 Objectif de l'étude

Le but de la présente étude est d'examiner la faisabilité de la méthode d'extraction liquide-liquide des Lanthanides et des Actinides contenus dans le combustible du réacteur nucléaire, en utilisant comme matrice métallique de l'Antimoine (Sb) et comme élément réducteur du Lithium (Li). L'accélération du transfert de masse entre le métal et le sel se fait par induction électromagnétique bifréquence qui assure à la fois le chauffage du métal et du sel à l'aide de la partie haute fréquence du courant et aussi, l'agitation locale de l'interface entre le métal liquide et le sel fondu à l'aide de la partie basse fréquence du courant.

Nous examinerons également dans cette étude l'aptitude et l'efficacité du procédé électromagnétique à accélérer la cinétique d'extraction de ces produits de fission, du combustible du réacteur vers la matrice métallique.

Dans un premier temps, nous présentons un rappel sur le principe des procédés pyrochimique de transfert entre un métal liquide et un laitier. Nous présentons également les composants choisis pour être transférés d'un sel de fluorure de Lithium (LiF) qui représente le sel du réacteur, vers une matrice d'Antimoine (Sb) en utilisant le Lithium comme élément réducteur. Une étude théorique basée sur des données thermodynamiques est donnée, permettant d'expliquer la faisabilité de la réduction par le Lithium.

Par la suite, nous présentons une description du procédé et le protocole expérimental utilisés pour réaliser cette étude. L'installation électrique nécessaire pour induire le champ magnétique bifréquence est aussi décrite. Nous donnerons également les caractéristiques électriques adoptées pour la modulation du champ magnétique à basse fréquence, en vue d'obtenir une efficacité maximale pour agiter l'interface entre le métal et le sel.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux résultats obtenus lors des expériences de transfert que nous avons réalisées. A partir de ces résultats, nous évaluerons la faisabilité du procédé et nous examinerons également l'apport de l'agitation induite par le champ

magnétique, de l'interface métal-sel en terme d'augmentation de la cinétique du transfert de masse entre les deux phases.

4.4 Etude du transfert d'élément par voie pyrochimique

Les procédés d'extraction par voie pyrochimique mettent en jeu des réactions d'oxydoréduction entre deux phases non-miscibles constituées de deux solvants, l'une dans laquelle les éléments à séparer sont dissous et l'autre dans laquelle se dissolvent les éléments extraits et un élément oxydant ou réducteur.

Dans l'étude que nous menons, nous nous intéressons plus particulièrement aux échanges de masse entre une phase saline et une phase métallique. Le but est de faire passer, comme le montre le schéma de la figure 4.2 un élément M sous forme fluorée MF_x du sel vers un alliage métallique contenant un élément réducteur R. Alors, l'élément réduit M se forme dans la phase métallique ainsi qu'un élément fluoré RF_y dans la phase saline. Ce processus correspond à la réaction d'oxydoréduction suivante :

$$MF_x + \left(x/y\right) R \leftrightarrow M + \left(x/y\right) RF_y \,. \tag{4.1}$$

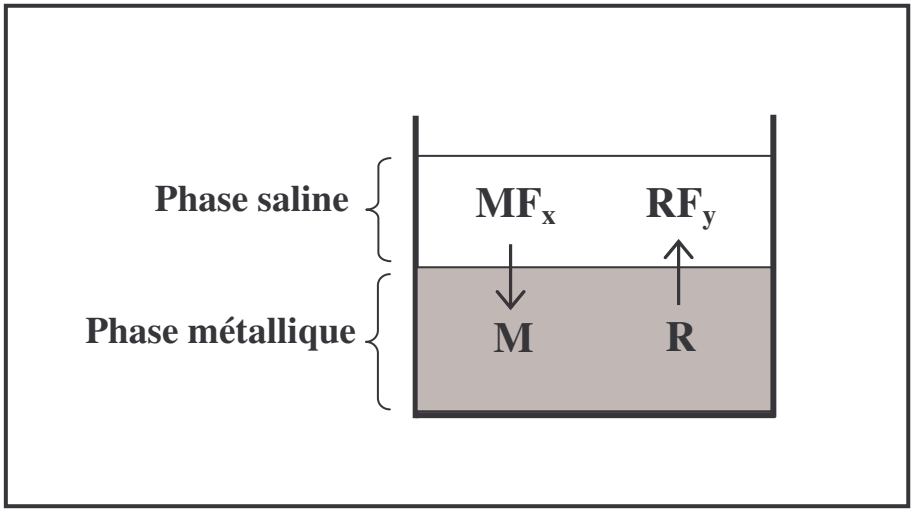


Figure 4.2 : Schéma du transfert d'éléments d'une phase saline fluorée vers une phase métallique grâce à un élément réducteur.

4.4.1 Outil thermodynamique lié à l'étude des équilibres [Lemort (1997)]

Pour caractériser le transfert d'une espèce d'une phase vers une autre phase dans les procédés d'extraction, il est nécessaire de mesurer un coefficient de partage. Ce dernier est égal au rapport de sa concentration dans chacune des deux phases. Nous travaillons avec un système sel-métal dans lequel les éléments à extraire sont initialement dissous dans la phase saline. Nous notons D_M le coefficient de partage de l'élément M dont l'expression est la suivante :

$$D_M = \frac{X_M}{X_{MF_x}}, \tag{4.2}$$

où X_M et X_{MF_x} représentent respectivement la fraction molaire de l'espèce M dans la phase métallique et la fraction molaire de l'espèce MF_x dans la phase saline.

Dans le système représenté par la réaction de l'équation 4.1, la limitation de l'extraction d'un élément est directement liée à l'équilibre donné par l'équation 4.2. Cet équilibre est caractérisé par une constante K reliée à la thermodynamique du système. Cette constante peut être exprimée en fonction des fractions molaires et des coefficients d'activité γ_i des différents éléments entrant en jeu dans l'équilibre :

$$K = \frac{\gamma_M \, X_M \, . \left(\gamma_{RF_y} \, X_{RF_y}\right)^{x/y}}{\gamma_{MF_x} \, X_{MF_x} \, . \left(\gamma_R \, X_R\right)^{x/y}}, \tag{4.3}$$

Cette constante d'équilibre K peut être exprimée en fonction du nombre de moles des différentes espèces mises en jeu, à savoir $[M],[RF_Y],[MF_x],[R]$. $[M]$ et $[RF_Y]$ représentent le nombre de moles des produits, $[MF_x]$et$[R]$ représentent le nombre de moles des réactifs. Dans ce cas, la constante d'équilibre K est donnée par l'expression suivante :

$$K = \frac{\gamma_M \, \dfrac{[M]}{x_1} \left(\gamma_{RF_y} \, \dfrac{[RF_Y]}{x_2} \right)^{x/y}}{\gamma_{MF_x} \, \dfrac{[MF_x]}{x_2} . \left(\gamma_R \, \dfrac{[R]}{x_1} \right)^{x/y}}, \tag{4.4}$$

où x_1, x_2 représentent respectivement le nombre total de moles de la phase métallique et de la phase saline. Si les réactifs et les produits de réaction sont en solution suffisamment diluée, alors les coefficients d'activité γ_i peuvent être considérés comme constants. La relation 4.4 peut être mise sous la forme logarithmique suivante:

$$ln\,K = ln\frac{\dfrac{\gamma_M}{x_1}\left(\dfrac{\gamma_{RF_y}}{x_2}\right)^{x/y}}{\dfrac{\gamma_{MF_x}}{x_2}\left(\dfrac{\gamma_R}{x_1}\right)^{x/y}} + \frac{x}{y}ln\frac{[RF_Y]}{[R]} + ln\frac{[M]}{[MF_x]},$$

si on pose $ln\,K - ln\dfrac{\dfrac{\gamma_M}{x_1}\left(\dfrac{\gamma_{RF_y}}{x_2}\right)^{x/y}}{\dfrac{\gamma_{MF_x}}{x_2}\left(\dfrac{\gamma_R}{x_1}\right)^{x/y}} = C^{st}$, on obtient la relation simplifiée suivante :

$$ln\frac{[M]}{[MF_x]} = C^{st} - \frac{x}{y}ln\frac{[RF_Y]}{[R]}\ , \qquad (4.5)$$

Le tracé du graphe $ln\dfrac{[M]}{[MF_x]} = f\left(ln\dfrac{[RF_Y]}{[R]}\right)$, à partir des données expérimentales obtenues pour chaque élément doit théoriquement donner des droites ayant des pentes de valeurs $-\,x/y$. Ceci ne peut être vrai que si les coefficients d'activité restent constants.

4.4.2 Choix des systèmes utilisés et réactions chimiques étudiées

Dans le cadre du projet (PCR) des réacteurs à sels fondus cycle Thorium, le travail qui nous a été confié consiste à étudier la possibilité d'extraction dans une matrice métallique d'Antimoine, de lanthanides et autres produits de fission, contenus dans le sel du futur réacteur nucléaire en utilisant le Lithium comme élément réducteur.

Le sel du réacteur est un fluorure de Lithium (LiF) qui contient avant l'étape de traitement en plus des lanthanides, le tétrafluorure de Thorium (ThF_4), le combustible (Uranium 235 ou bien Uranium 233) et d'autre produits de fissions.

Comme on l'a vu au chapitre 1, l'étape d'extraction des lanthanides dans la boucle de traitement est prévue en dernier, après extraction de tous les autres éléments contenus dans le sel. Donc, le sel du réacteur qui arrivera à l'étape de retraitement qui nous intéresse, sera constitué principalement de fluorure de Lithium, de lanthanides et peut être de quelques traces d'actinides comme le thorium ou les Transuraniens (en ppm) échappés à leurs propres processus de séparation.

Sur le plan expérimental, le choix de l'Antimoine comme métal récepteur des lanthanides est réalisé selon divers critères. Il s'agit d'une solubilité suffisante des espèces à extraire, de la

température de fusion et de la stabilité chimique par rapport au autres éléments présents (sel fluoré et élément réducteur). Ce métal comportera du Lithium qui représente l'élément réducteur avec de faibles proportions de (Li) 5 ou 10 at. %. D'après le diagramme de phase binaire représenté sur la figure 4.3, cet alliage (Sb-Li) fond à une température proche de la température de fusion de l'Antimoine pure égale à 630 °C.

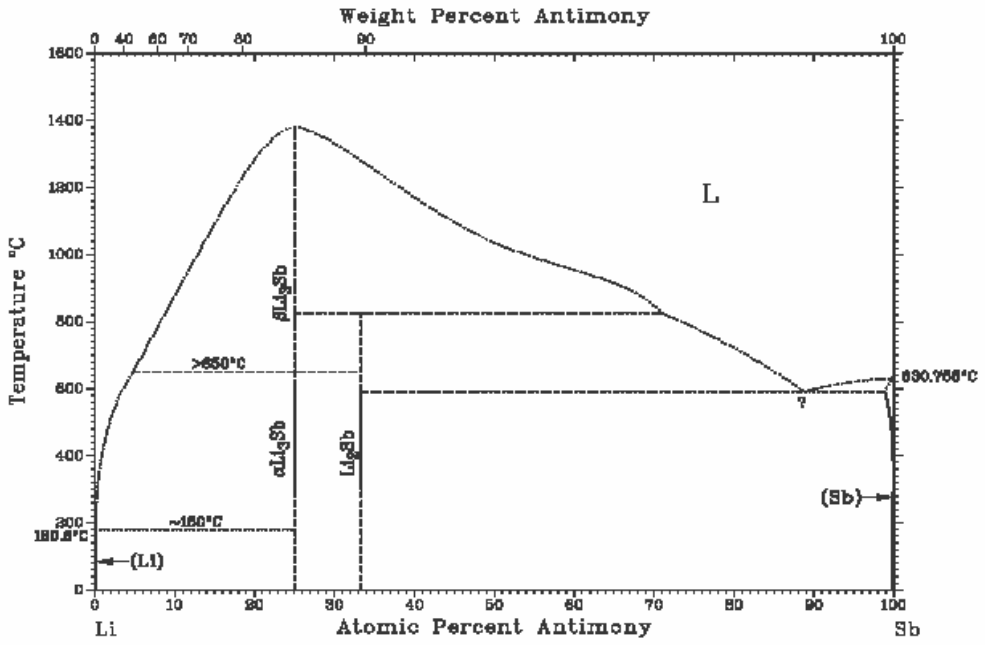


Figure 4.3 : Diagramme de phase binaire Sb-Li. Massalski (1990)

Pour tester la faisabilité du procédé d'extraction des produits de fission dans une matrice d'Antimoine, utilisant du Lithium comme élément réducteur, nous avons procédé de la façon suivante :

1. test de réduction d'un sel de bifluorure de Plomb (PbF_2),
2. réduction du tétrafluorure de Zirconium (ZrF_4),
3. réduction du trifluorure de Cérium (CeF_3).

Du point de vue thermodynamique, la réduction de ces trois éléments avec du Lithium est possible, si l'enthalpie de formation de ces éléments est supérieure à celle du fluorure de Lithium (LiF) [Perrier (2002)]. D'après le diagramme d'Ellingham représenté sur la figure 4.4, cette condition est satisfaite pour une gamme de température comprise entre 800 et 1300 °K. Donc, le Li peut être utilisé pour réduire le PbF_2, ZrF_4, CeF_3.

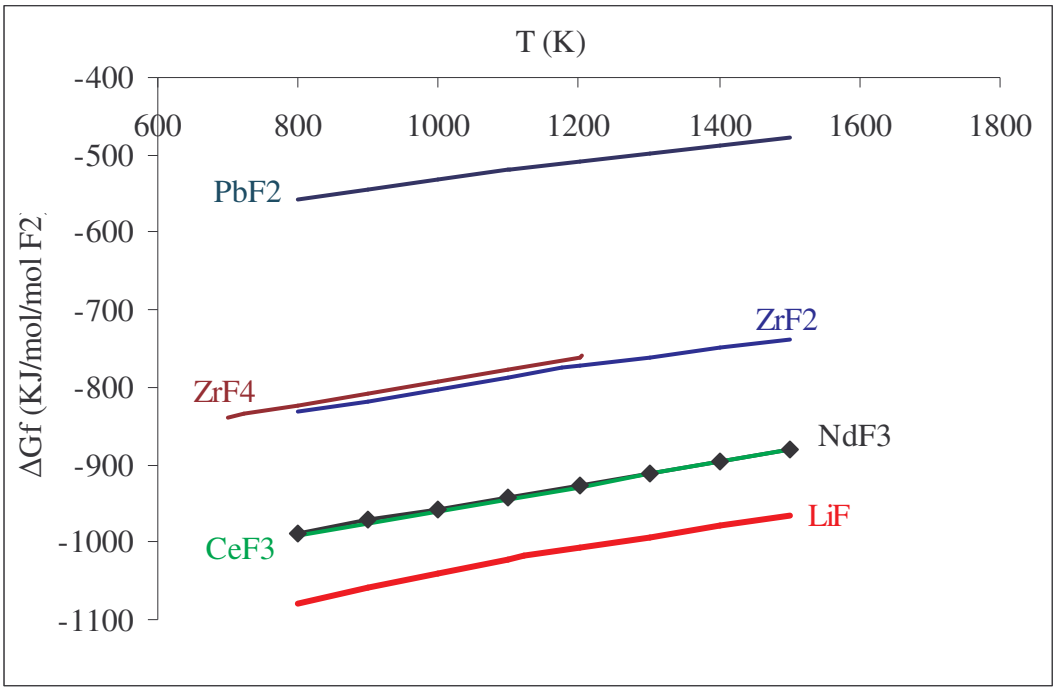


Figure 4.4 : Diagramme d'Ellingham représentant les enthalpies libres standards de formation de certains fluorures rapportées à une mole de fluor. Donnés d'enthalpie établies à partir des tables Barin (1993).

Les trois réactions chimiques d'oxydoréduction mises en jeu sont les suivantes :

1. pour le PbF_2

$$PbF_2 + 2\,Li \leftrightarrow Pb + 2\,LiF \tag{4.6}$$

2. pour le ZrF_4

$$ZrF_4 + 4\,Li \leftrightarrow Zr + 4\,LiF \tag{4.7}$$

3. pour le CeF_3

$$CeF_3 + 3\,Li \leftrightarrow Ce + 3\,LiF \tag{4.8}$$

Nous allons étudier l'extraction de trois éléments PbF_2, ZrF_4 et CeF_3. Un schéma simplifié du dispositif expérimental est représenté sur la figure 4.5.

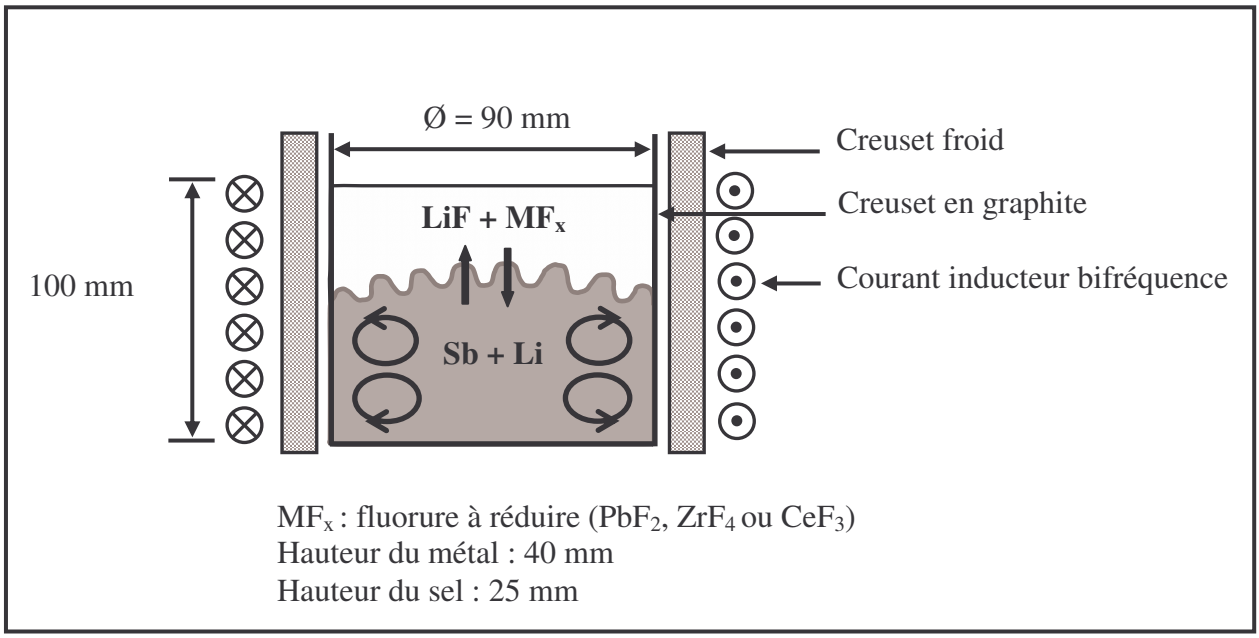


Figure 4.5 : Système électromagnétique utilisant un champ magnétique bifréquence pour la fusion et le brassage du métal et du sel.

4.5 Description du procédé expérimental

L'étude expérimentale que nous avons réalisée, de la cinétique de transfert de masse entre la phase métallique et saline a nécessité l'utilisation d'un dispositif expérimental complexe. Il présente les caractéristiques nécessaires à la manipulation d'éléments à haute température, sous atmosphère contrôlée.

L'installation expérimentale est montrée sur la figure 4.6. Elle est constituée d'une enceinte en acier inoxydable (304 L) sous forme d'un tube de longueur 670 mm et d'un diamètre de 610 mm. Cette enceinte est étanche et permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Elle est équipée d'un dispositif hydraulique de pilotage, d'un dispositif de prélèvement, de gants et d'autres éléments permettant la manipulation à l'intérieur de l'enceinte en cours d'expérience.

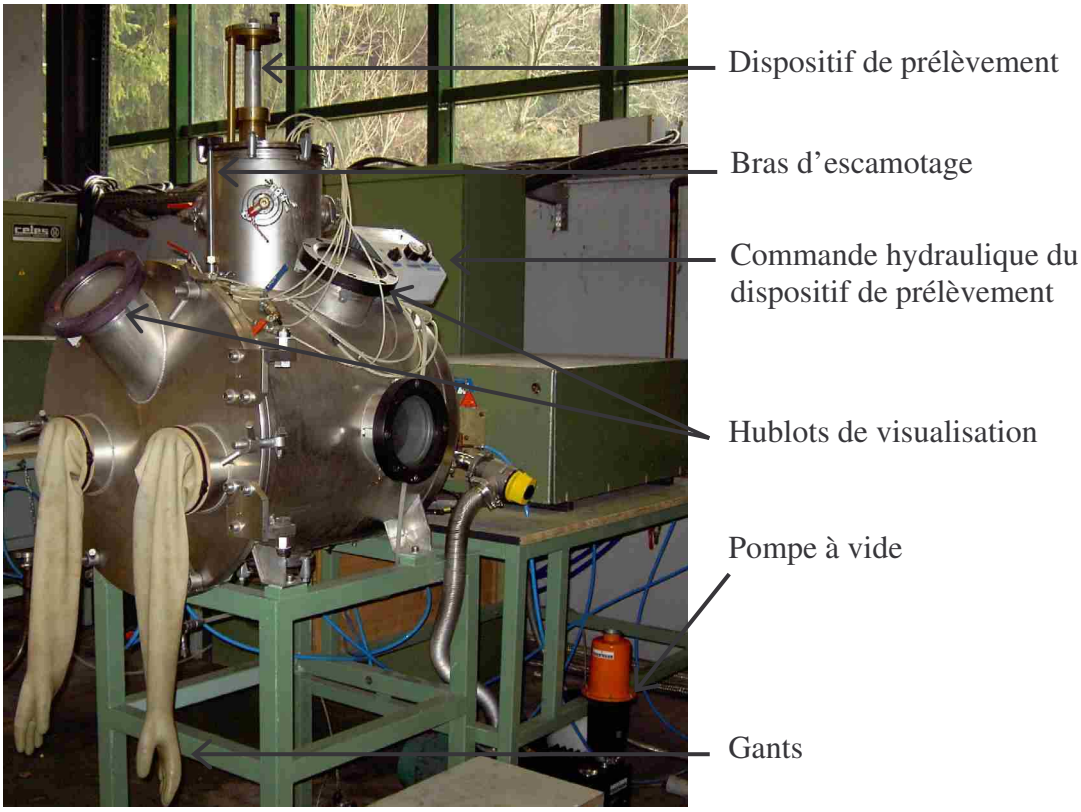


Figure 4.6 : Vue du dispositif expérimental

Le schéma de la figure 4.7 montre les principaux composants expérimentaux à l'intérieur de l'enceinte. On y voit l'inducteur de champ magnétique (7), entourant le creuset froid (6) et les deux creusets en graphite (8) qui initialement contiennent le métal et le sel. Au dessus de ces creusets est représenté le dispositif de prélèvements (2), contrôlé par une commande hydraulique (1) située à l'extérieur de l'enceinte et visible sur la figue 4.6.

Dans ce qui suit, nous parlerons de la façon dont le métal et le sel sont fondus séparément dans les deux creusets en graphite, et comment ils sont mis en contact une fois fondus, afin d'étudier la cinétique de transfert de masse entre les deux liquides. Ensuite, nous exposons le rôle du système de prélèvements ainsi que son principe de fonctionnement.

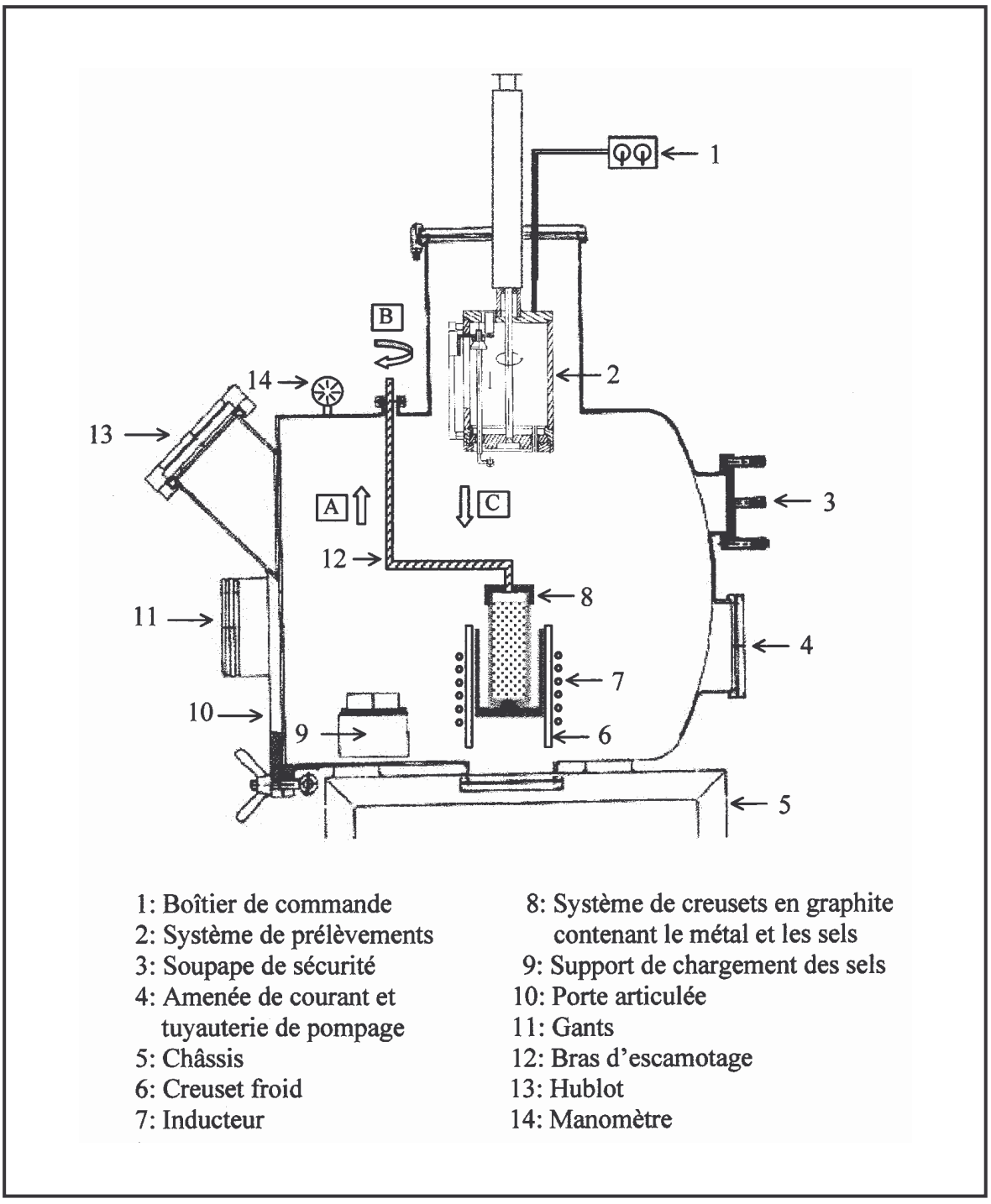


Figure 4.7 : Schéma de l'installation expérimentale, [A], [B] correspondent respectivement aux mouvements de translation et rotation du bras d'escamotage et [C] correspond à la mise en position du dispositif de prélèvement au dessus du bain de métal et de sel. Perrier (2002).

4.5.1 Dispositif de fusion et de mise en contact des phases

Au début de l'expérience, le métal et le sel sont à l'état solide, ils doivent être fondus séparément. Une fois fondus, ils sont mis en contact à un temps t = 0. Ce temps correspond au

début du transfert entre le métal et le sel. Le dispositif expérimental utilisé pour cela est représenté sur la figure 4.8. Il est constitué de deux creusets en graphite à grain fin de type ‘‘Nuance ATJ’’. Les caractéristiques géométriques sont données dans le tableau 4.1. Les deux creusets sont recouverts d'une couche de nitrure de bore comme le montre la figure 4.9. Cette couche permet d'éviter toute dégradation des creusets susceptible d'être causée par l'interaction du graphite avec le Lithium, utilisé comme élément réducteur. Des expériences ont été réalisées pour tester l'efficacité de la protection de cette couche de nitrure de bore sur les creusets en graphite. Le résultat est présenté en annexe 6.

	Ø intérieur (mm)	hauteur (mm)	épaisseur (mm)
creuset intérieur	50	190	5
creuset extérieur	90	130	5

Tableau 4.1 : Caractéristiques géométriques des creusets en graphite.

Le creuset intérieur contient deux lingots d'alliage Sb-Li, préparés préalablement. Il est percé d'un orifice de 6 mm de diamètre qui est obstrué par la partie conique du creuset extérieur, comme représenté sur la figure 4.8. Il est fermé par un bouchon en graphite sur lequel est fixé un bras en acier permettant l'escamotage du creuset. Le creuset extérieur contient le mélange salin constitué de fluorure de Lithium et un des trois fluorures à réduire, PbF_2, ZrF_4 ou bien CeF_3.

La fusion des phases métallique et saline est réalisée par induction électromagnétique. Grâce au chauffage par effet Joule des deux creusets en graphite et de l'alliage métallique. Une fois le métal et le sel fondu, on procède à l'escamotage du creuset intérieur suivant les mouvements [A] et [B] représentés sur la figure 4.8.

La température dans le métal et dans le sel est suivie au moyen de deux thermocouples chromel-alumel de type K. Ces thermocouples sont protégés par une gaine en alumine et sont reliés à une centrale d'acquisition de type Fluke (modèle 2640 A) qui enregistre les températures mesurées dans les deux phases. Les thermocouples solidaires du bras d'escamotage sont enlevés après la mise en contact du sel et du métal.

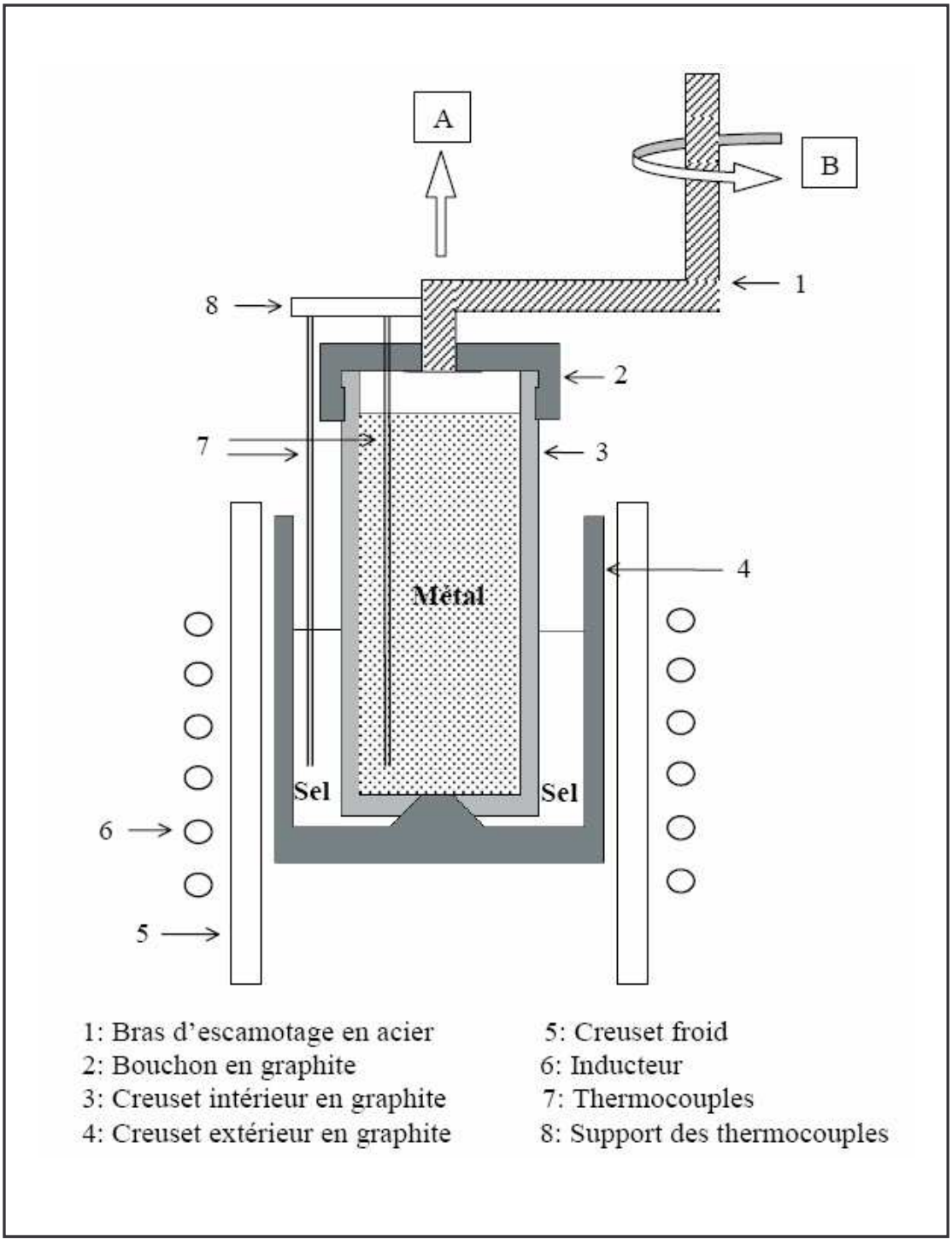


Figure 4.8 : Schéma du dispositif de fusion et de mise en contact des deux phases, métallique et saline ; [A] et [B] correspondent respectivement aux mouvements de translation et de rotation du bras d'escamotage. Perrier (2002).

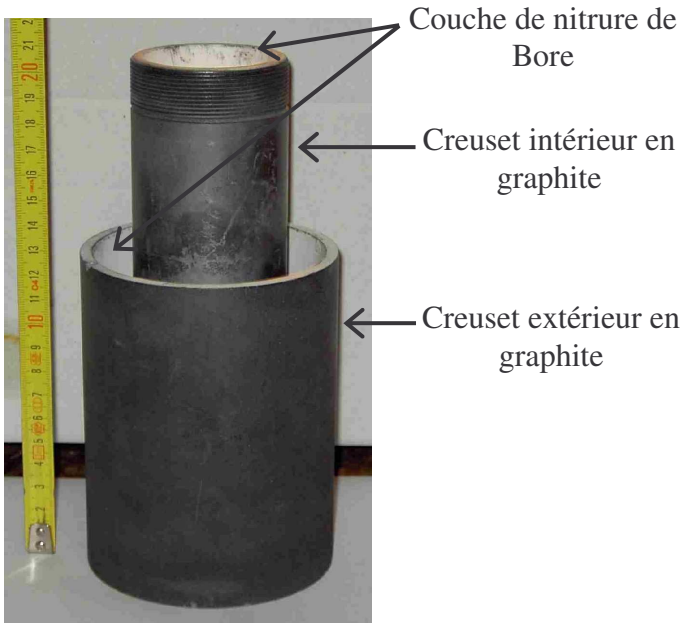


Figure 4.9 : Photographie du système de creusets en graphite.

4.5.2 Dispositif de prélèvement d'échantillons

Pour étudier la cinétique de transfert de masse d'un élément (dans notre cas le Plomb, le Zirconium ou bien le Cérium) du sel fluoré vers le métal, il est nécessaire de suivre l'évolution de la concentration de cet élément au cours du temps. Pour cela, un système de prélèvement d'échantillons métalliques a été mis en place.

La figure 4.10 représente une photographie et un schéma de principe du dispositif de prélèvements utilisé. Ce dispositif permet de réaliser dix prélèvements pour chaque expérience effectuée. Il est constitué d'un carrousel en aluminium doté de dix tiges en aluminium. Sur chaque tige est fixé un godet cylindrique en inox qui permet de recueillir une dizaine de grammes de métal. Ces tiges sont déplacées à l'aide d'un vérin à chariot pneumatique et sont rendues solidaires de celui-ci grâce à une ventouse. La vitesse du déplacement du vérin et le fonctionnement de la ventouse sont contrôlés par le boîtier de commande qui se trouve à l'extérieur de l'enceinte (cf. figure 4.6). Les godets de prélèvement sont recouverts d'une couche de nitrure de Bore pour éviter toute interaction chimique pendant la durée de prélèvement entre les godets et les phases métallique et saline. De plus, cette couche protectrice de nitrure de Bore facilite le démoulage des échantillons métalliques prélevés.

Le prélèvement du métal s'effectue toujours au même endroit. La durée d'immersion du godet dans le métal est de six secondes (ce temps a été optimisé expérimentalement). Après chaque prélèvement, les tiges remontent en position haute et viennent buter contre une

microvalve qui arrête le fonctionnement de la ventouse. Pour réaliser un autre prélèvement, on tourne manuellement le bras de rotation du carrousel d'un angle de 36° afin de fixer une nouvelle tige sur la ventouse et on refait le même cycle de prélèvement.

Pendant la durée de l'expérience, afin de suivre l'évolution de la température dans le métal, on fixe sur le carrousel un thermocouple chromel-alumel de type K protégé par une gaine en alumine. Ce thermocouple pénètre à l'intérieur du métal lorsque le système de prélèvement est disposé au dessus du bain métallique. L'évolution de la température est enregistrée sur une centrale d'acquisition Fluke reliée au thermocouple.

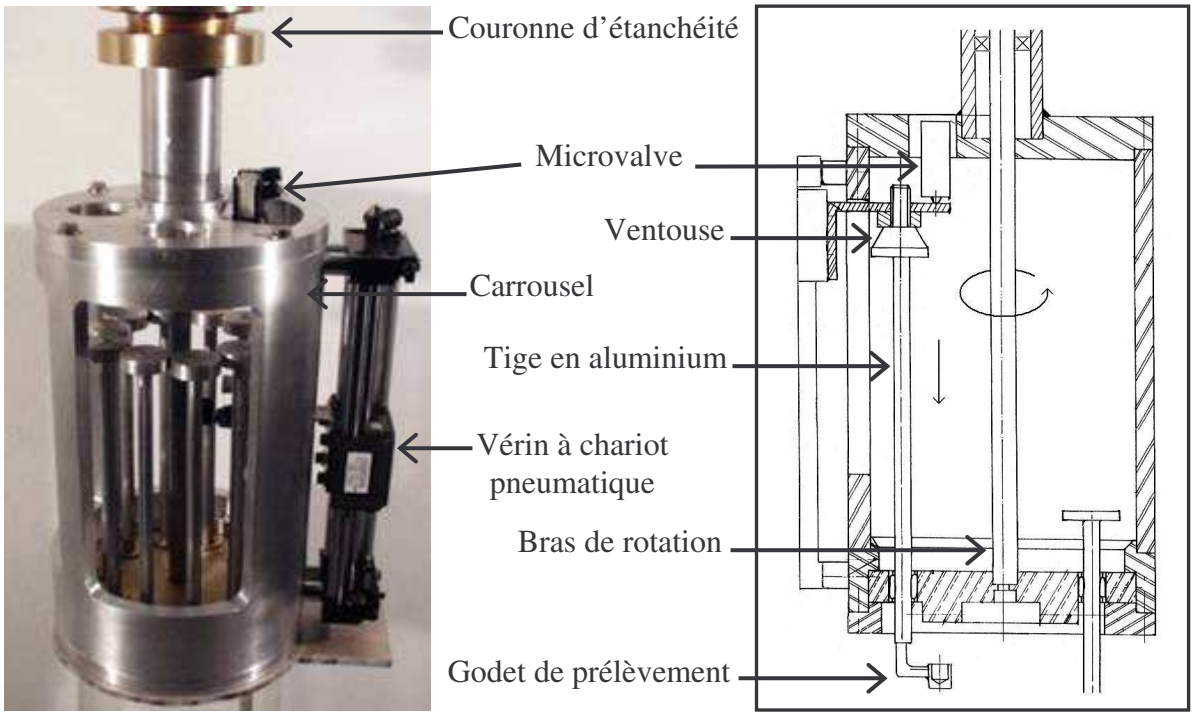


Figure 4.10 : Photographie et schéma de principe du système de prélèvement

4.6 Caractéristiques électriques de l'installation expérimentale

Dans ce paragraphe, nous présentons une description des divers éléments constituants l'installation de fusion en creuset froid. Les paramètres électriques que nous avons adoptés, pour réaliser nos éxpériences sont basés sur le travail expérimental réalisé par Perrier et col.[1], [2] (2003). Ces paramètres permettent la création d'un champ magnétique bifréquence, nécessaire à la fusion du métal et du sel et pour favoriser les cinétiques de transfert de masse

entre le métal et le sel. Ceci est réalisé grâce au choix d'une fréquence de modulation du champ magnétique engendrant une agitation à l'interface d'amplitudes maximales.

4.6.1 Eléments constitutifs de l'installation de fusion en creuset froid

L'installation est constituée d'un générateur à induction de puissance nominale de 100 kilowatts et de tension nominale de 800 Volts efficace. Ce générateur est relié à un système d'adaptation d'impédance constitué d'une batterie de condensateurs et de deux transformateurs qui permettent d'adapter la puissance du générateur à l'impédance globale du circuit oscillant. L'ensemble du système (générateur + système d'adaptation d'impédance) est relié à un inducteur solénoïdal en cuivre refroidi par circulation d'eau. Cet inducteur est placé, comme le montre la figure 4.11, autour d'un creuset froid cylindrique composé de 18 secteurs, refroidit également par circulation d'eau. A l'intérieur du creuset froid est disposé une charge constituée d'un creuset en graphite contenant du métal et du sel. Le creuset froid est utilisé comme une barrière de sécurité car il permet de contenir le métal et le sel à l'état liquide dans le cas où le creuset en graphite casserait en cours d'expérience.

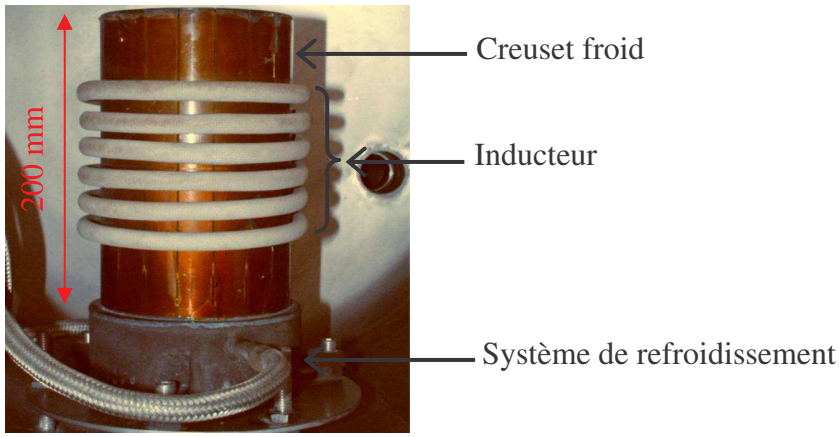


Figure 4.11 : Photographie d'une vue de face de l'inducteur et du creuset de froid

4.6.2 Grandeurs électriques liées au système d'induction

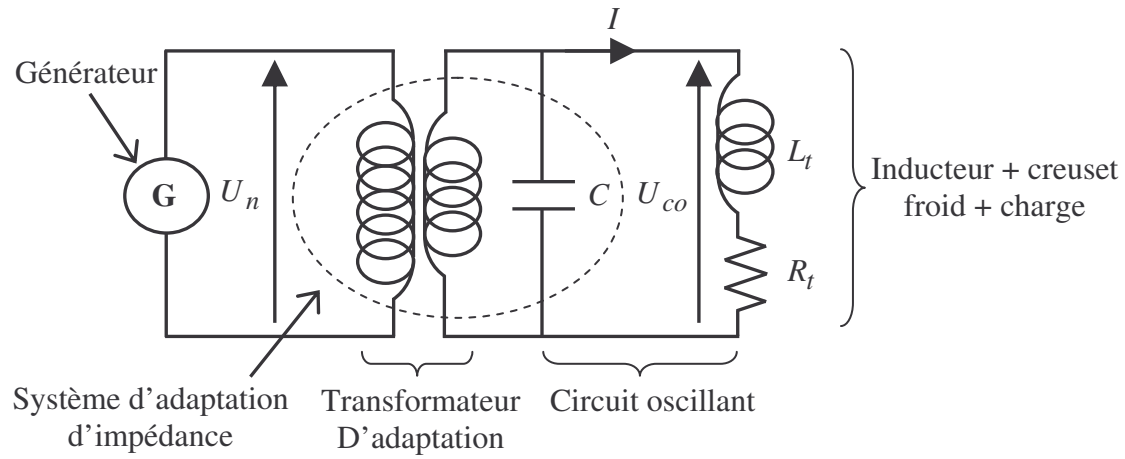
Dans le système à induction utilisé, l'inducteur et le creuset froid (couplés ou non à une charge), sont caractérisés par une résistance totale R_t et une inductance totale L_t, représentant une partie d'un circuit oscillant *(RLC)*. Comme le montre le schéma de la figure 4.12, l'inducteur est connecté à une batterie de condensateurs. Ce circuit oscillant possède une pulsation propre de résonance ω_1 définie par :

$$\omega_1 = 2\pi f_1 , \tag{4.9}$$

où f_1 est la fréquence propre de résonance du circuit oscillant.

A la résonance, l'impédance L_t du circuit oscillant est reliée à la pulsation ω_1 et à la capacité C. Elle peut être déduite de la formule de Thomson donnée d'après Dupperier (1956) par la formule suivante :

$$f_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_t C}} . \tag{4.10}$$



U_n : tension nominale du générateur
U_{co} : tension aux bornes du circuit oscillant
I : courant de l'inducteur
C : capacité
L_t et R_t : inductance et résistance totale du système inducteur + creuset froid + charge

Figure 4.12 : Schéma électrique de l'installation

Perrier (2002) a décrit en détail les paramètres électriques nécessaires aux expériences que nous allons réaliser, à savoir, le calcul de l'intensité du courant, de la tension au borne de l'inducteur, de la puissance …etc. On propose dans ce qui suit un résumé des principaux paramètres que nous serons amené à utiliser et qui sont :

i. Intensité efficace du circuit oscillant

L'intensité efficace du circuit oscillant I_{eff} est donnée par la relation suivante :

$$I_{eff} = \frac{U_{co_{eff}}}{\sqrt{R_t^2 + L_t^2 \, \omega_1^2}}, \tag{4.11}$$

ii. Tension efficace $U_{co_{eff}}$

Elle peut être obtenue de deux façons :

- Elle peut être mesurée directement aux bornes de l'inducteur par un voltmètre.
- Elle peut aussi être calculée à partir de la tension de consigne d'entrée du boitier de contrôle du générateur. Cela nécessite au préalable un étalonnage qui est présenté au point § 4.6.4. Il permet de déterminer la relation entre la tension efficace au borne de l'inducteur $U_{co_{eff}}$ et la tension de consigne d'entrée notée U_{ce}.

iii. La résistance totale du circuit R_t et l'inductance totale L_t sont mesurées par la méthode du décrément logarithmique. Le résultat de la mesure est donné au § 4.6.3.

La valeur de la fréquence f_1 est supérieure à 10 kHz. Cela permet de négliger dans l'équation 4.11 les chutes de tension résistive (R_t) par rapport aux chutes de tension inductives ($L_t^2 \, \omega_1^2$). On aboutit donc à la relation suivante :

$$I_{eff} = \frac{U_{co_{eff}}}{L_t \, \omega_1} \, . \tag{4.12}$$

iv. Puissance électrique utile

Elle représente la puissance électrique injectée dans le circuit oscillant par le générateur à induction :

$$P_u = R_t \, I_{eff}^2 \tag{4.13}$$

4.6.3 Mesure des caractéristiques électriques du circuit oscillant

La détermination des caractéristiques électriques du circuit oscillant est réalisée par la méthode expérimentale du décrément logarithmique qui permet la mesure de la résistance totale R_t, de l'inductance totale L_t et de la pulsation propre ω_1 du circuit oscillant.

Le principe de la mesure décrit par Ernst et Garnier (1989) consiste à charger le condensateur du circuit oscillant par une tension continue puis analyser la décroissance de cette tension dans le circuit qui correspond à la décharge du condensateur. A partir du signal

recueilli, on peut calculer les caractéristiques électriques du circuit oscillant [Ernst et Garnier (1989)].

Il faut noter que la mesure des grandeurs électriques dans le circuit oscillant doit se faire en présence de la charge, à la température de fonctionnement car les caractéristiques électriques varient beaucoup en fonction de la variation de la température. Pour cela, nous avons réalisé les mesures dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui sont retenues dans nos expériences. Le résultat de la mesure des caractéristiques électriques est résumé dans le tableau 4.2.

Caractéristique	Valeur
Fréquence (f_1)	14583 Hz
Résistance totale (R_t)	0,05 Ω
Inductance totale (L_t)	2,3 µH
Impédance total du circuit oscillant ($Z_{co} = \frac{L_t}{R_t C}$)	0,89 Ω

Tableau 4.2 : Grandeurs électriques du circuit oscillant mesurées par la méthode du décrément logarithmique.
Valeur des capacités C = 51,88 µF.

4.6.4 Contrôle de la puissance du générateur

Le générateur à induction qui fournit la puissance électrique est un générateur de marque CELES, à triode apériodique moyenne fréquence. Le contrôle de la puissance électrique délivrée par ce générateur est effectué à l'aide d'un boîtier de commande comprenant un potentiomètre de tension continue notée U_{ce}, pouvant varier entre 0 et 5 Volts. La tension U_{ce} représente la consigne d'entrée. Elle contrôle la puissance électrique fournit par le générateur CELES au circuit oscillant.

Afin de contrôler la puissance du CELES, nous avons réalisé un étalonnage permettant de lier la consigne d'entrée U_{ce} et la tension mesurée aux bornes de l'inducteur $U_{co_{eff}}$ dans deux cas suivants :

- Cas 1 : la charge du circuit oscillant est constituée des deux creusets en graphite qui sont représentés sur la figure 4.9 ainsi qu'une charge métallique d'Antimoine d'un poids de 1600 grs.

- Cas 2 : le creuset intérieur est escamoté. La charge du circuit oscillant devient donc le creuset extérieur et sa charge métallique d'Antimoine.

Le résultat est représenté sur la figure 4.13. Il apparaît une loi d'évolution linéaire entre U_{ce} et $U_{co_{eff}}$ dans les deux cas considérés. Ces deux lois d'évolution permettent de connaître la tension aux bornes de l'inducteur pour chaque valeur de consigne d'entrée.

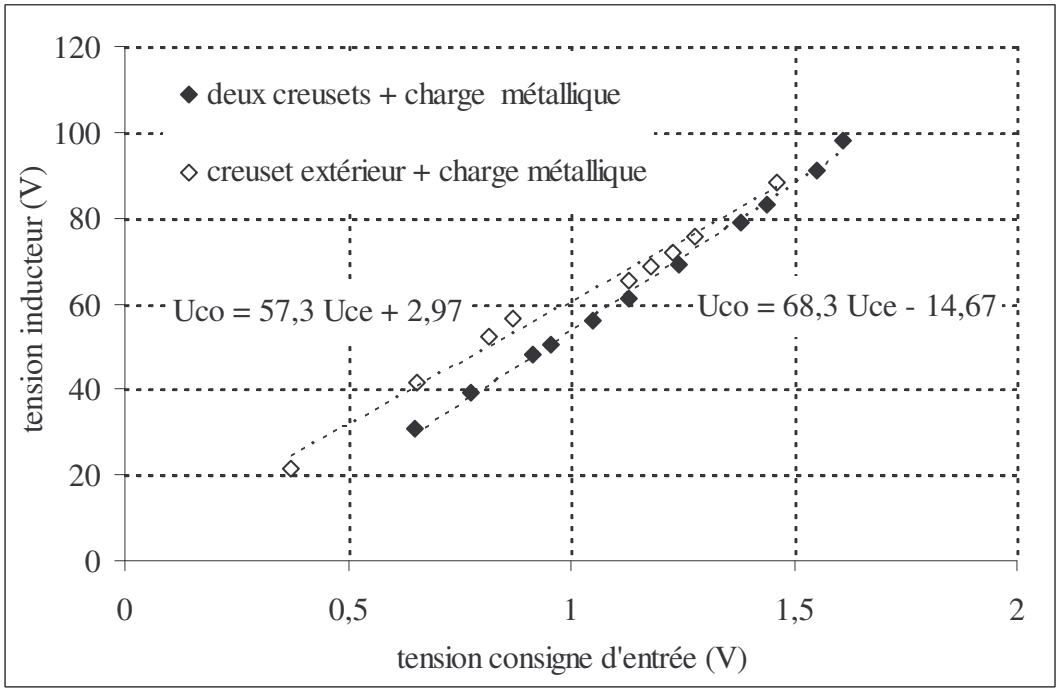


Figure 4.13 : Evolution de la tension efficace $U_{co_{eff}}$ aux bornes de l'inducteur en fonction de la tension de consigne d'entrée U_{ce}.

4.6.5 Mesure du courant inducteur

Le courant qui circule dans l'inducteur est mesuré par une sonde de Rogowski. Cette sonde est constituée d'un tore isolant de rayon moyen r et de section transversale s_1. Autour de ce tore est bobiné un fil de cuivre émaillé de manière à avoir plusieurs spires (n). La sonde de mesure est placée autour de l'amenée de l'inducteur dans une zone où elle est isolée de tout autre conducteur. Lorsque l'inducteur est parcouru par un courant électrique, la sonde développe à ces bornes une tension e proportionnelle au courant de l'inducteur I_{eff}, telle que :

$$e = \frac{n \omega \mu s_1}{2 \pi r} I_{eff} . \qquad (4.14)$$

4.6.6 Mesure de la composante verticale du champ magnétique

La mesure de la composante verticale du champ magnétique a été réalisée par Perrier (2002) à l'aide d'un capteur inductif à spires semblable à celui présenté en annexe 1. La mesure a été effectuée au centre du creuset froid à mi-hauteur en absence du métal. En effet, le capteur inductif ne résiste pas à l'élévation de température créée par les courants induits dans le métal. Le résultat des mesures fait apparaître une variation linéaire de la composante verticale du champ B_Z en fonction de l'intensité du courant dans l'inducteur. Elle est donnée par la relation suivante :

$$B_z(mT) = 0{,}012 . I_{eff} + 0{,}19 . \qquad (4.15)$$

4.6.7 Modulation du champ magnétique à basse fréquence

L'installation expérimentale mise en œuvre fonctionne avec un champ magnétique de moyenne fréquence f_1 de l'ordre de 14 kHz. Cette valeur élevée de la fréquence ne permet pas la création d'ondes de surface dans le métal puisque comme on l'a souligné au chapitre 2 § 2.1.5, le métal en raison de son inertie, ne peut suivre l'excitation imposée par la partie pulsante de la force de Laplace.

Dans l'étude présentée au chapitre 3, il apparaît que l'utilisation d'un champ magnétique de basse fréquence permet la création d'ondes concentriques et azimutales directement forcées par la partie pulsante des forces électromagnétiques. Ces ondes ont permit, d'après les résultats des mesures du transfert de l'indium du mercure vers l'électrolyte d'accélérer la cinétique d'échange entre les deux phases.

Dans le cas de notre système concernant les échanges entre une phase métallique et une phase saline, on prévoit pour accélérer la cinétique d'échange entre les deux phases, de moduler le champ magnétique en amplitude avec une basse fréquence f_2 égale à 4,8 Hz afin de donner un caractère pulsant aux forces électromagnétiques et de pouvoir ainsi exciter la surface libre du métal. La méthode de modulation ainsi que le choix de la fréquence de modulation sont discutés dans ce qui suit.

Fautrelle et col. (2002) ont proposé un procédé électromagnétique utilisant un champ magnétique bifréquence et permettant de favoriser les cinétiques de transfert de masse à haute température, d'un élément entre un métal liquide et un sel. C'est ce procédé que nous avons mis en oeuvre pour réaliser nos expériences de transfert de masse entre du fluorure de Lithium et de l'Antimoine.

Le principe utilisé, donné par Perrier et col.[1] (2003) consiste à moduler le courant inducteur de moyenne fréquence f_1 et d'intensité maximale I_0 par une fonction de modulation périodique $m(t)$ de basse fréquence f_2. Dans ce cas, le courant inducteur est écrit de la façon suivante :

$$I = m(t) I_0 \cos \omega_1 t \,. \tag{4.16}$$

La modulation du courant inducteur est obtenue en modulant la tension de consigne d'entrée U_c, commandant le générateur de courant à l'aide d'un générateur de fonction, délivrant un signal électrique sinusoïdal. Dans ce cas, la tension U_c est définie par l'expression suivante :

$$U_c = U_{cm}(1 + \beta \cos \omega_2 t), \tag{4.17}$$

où U_{cm}, β et ω_2 représentent respectivement la valeur moyenne de la tension de consigne d'entrée, le taux de modulation de la consigne d'entrée et la pulsation de modulation correspondant à la fréquence de modulation f_2. Le taux de modulation β est définit par le rapport suivant :

$$\beta = \frac{U_{c\,max} - U_{cm}}{U_{cm}}, \tag{4.18}$$

où $U_{c\,max}$ représente la valeur maximale de la tension de consigne d'entrée.

D'après l'équation 4.17, il apparaît que les caractéristiques du courant inducteur bifréquence sont gouvernées par trois paramètres principaux de la consigne d'entrée, à savoir la tension moyenne U_{cm}, le taux de modulation β et la fréquence de modulation f_2. La tension U_{cm} gouverne la puissance délivrée par le générateur de courant. Le taux de modulation β et la fréquence f_2 contrôlent les conditions d'agitation de la surface du métal.

Perrier et col.[1] (2003) ont étudié l'évolution des déformations de la surface libre d'un bain de Gallium (hauteur du métal 45 mm, diamètre de la cuve 84 mm) sous l'effet de forces électromagnétique modulées. Ils ont réalisé des mesures de l'amplitude maximale des déformations de la surface du Gallium en fonction des paramètres de modulation de la consigne d'entrée que sont la fréquence de modulation f_2, le taux de modulation β et la tension moyenne U_{cm}. Le résultat est représenté sur la figure 4.14 où on remarque que l'amplitude des déformations est assez élevée, compte tenu de la faible intensité du champ magnétique utilisé. Cela s'explique par l'apparition à la surface libre du Gallium de pics de

résonance de différents régimes. L'amplitude la plus élevée est observée pour la fréquence de modulation f_2 proche de 4,8 Hz.

Puisque les dimensions géométriques utilisées par Perrier et col.[1] (2003) sont assez proches de celle de notre installation expérimentale, et sachant que la fréquence de résonance de la surface du métal dépend au premier ordre de la hauteur du métal et du diamètre de la cuve, nous avons choisi d'utiliser pour nos expériences de transfert une fréquence de modulation $f_2 = 4{,}8\,Hz$. Cela permettra une agitation efficace de l'interface entre le métal et le sel.

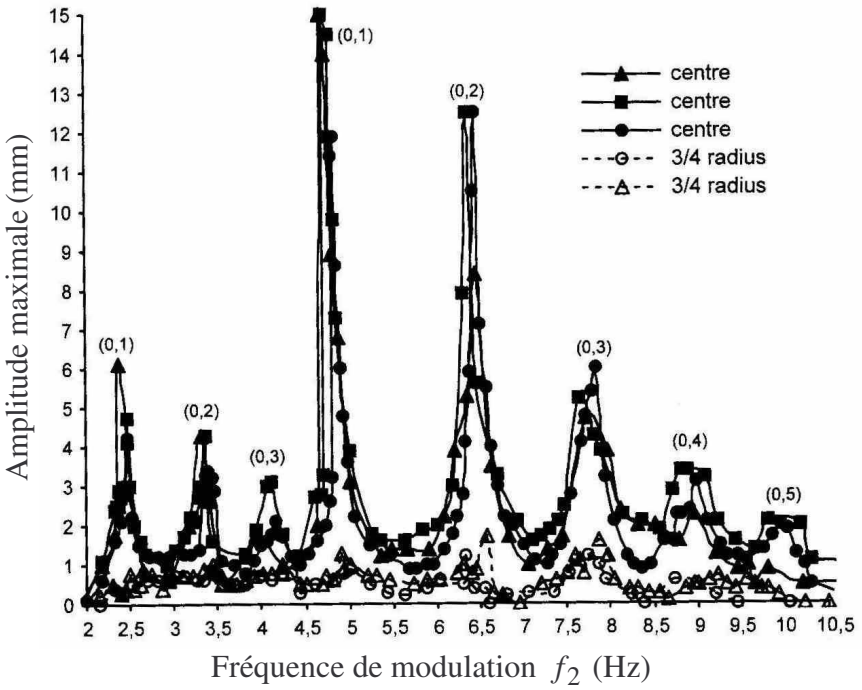


Figure 4.14 : Amplitudes maximales des déformations de la surface libre d'un bain de gallium pour différentes fréquences de modulation f_2. Les mesures sont réalisées au centre et au 3/4 de la cuve. Les modes de surface (0,n) sont des modes axisymétriques ; 0 et n représentent le nombre de maxima respectivement dans la direction azimutale et radiale ; les paramètres de modulation $U_{cm} = 0{,}5V_{eff}$ et $\beta = 0{,}45$. Perrier et col.[1] (2003)

4.7 Mode opératoire

Dans ce qui suit nous allons présenter les méthodes de préparation des alliages métallique et salin ainsi que le protocole expérimental. Ensuite, on se penchera sur les techniques de caractérisation adoptées pour étudier l'évolution du transfert de masse entre le sel et le métal.

4.7.1 Préparation de l'alliage métallique

L'alliage métallique est constitué de 1600 grammes d'Antimoine et de 5 ou 10 at. % de Lithium. Les deux éléments sont disposés sous forme solide, mélangés dans un creuset en nitrure de Bore où ils sont fondus sous atmosphère contrôlée par induction électromagnétique. La température à l'intérieur du creuset est mesurée par un thermocouple chromel-alumel de type K, protégé par une gaine en alumine et relié à une centrale d'acquisition de type Fluke (modèle 2640 A).

L'élévation de la température due aux courants induits fait fondre d'abord le Lithium (T_f=180 °C). L'Antimoine commence à fondre progressivement quand sa température atteint 630 °C. Une fois le Lithium et l'Antimoine fondus, l'induction électromagnétique est maintenue pendent 20 minutes pour assurer l'homogénéisation de l'alliage métallique. Pour chaque expérience, il est nécessaire de préparer deux lingots d'alliage Sb-Li. Une photo de ces lingots métalliques est donnée sur la figure 4.15.

Figure 4.15 : Photo de deux lingots de l'alliage métallique final Sb-Li

4.7.2 Préparation de la phase saline

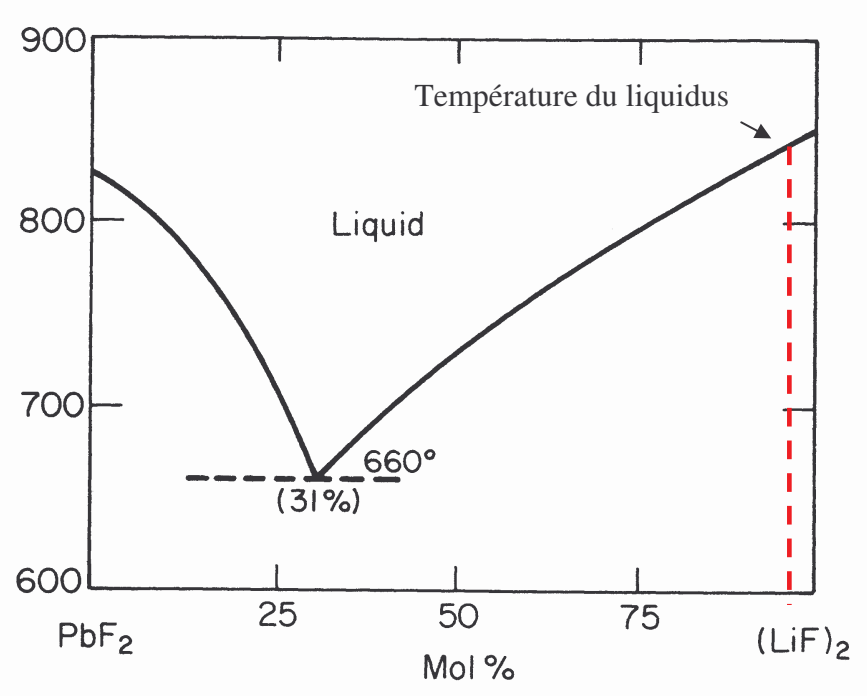
Nous envisageons de réduire respectivement et séparément le Plomb, le Zirconium et le Cérium qui sont présents dans un solvant salin de fluorure de Lithium. La composition du sel pour chaque expérience est résumée dans le tableau suivant :

Elément à réduire	Quantité de LiF (grs)	Quantité de l'élément à réduire (% molaire)	
PbF_2	200	5	
ZrF_4	200	3	5
CeF_3	200	2	

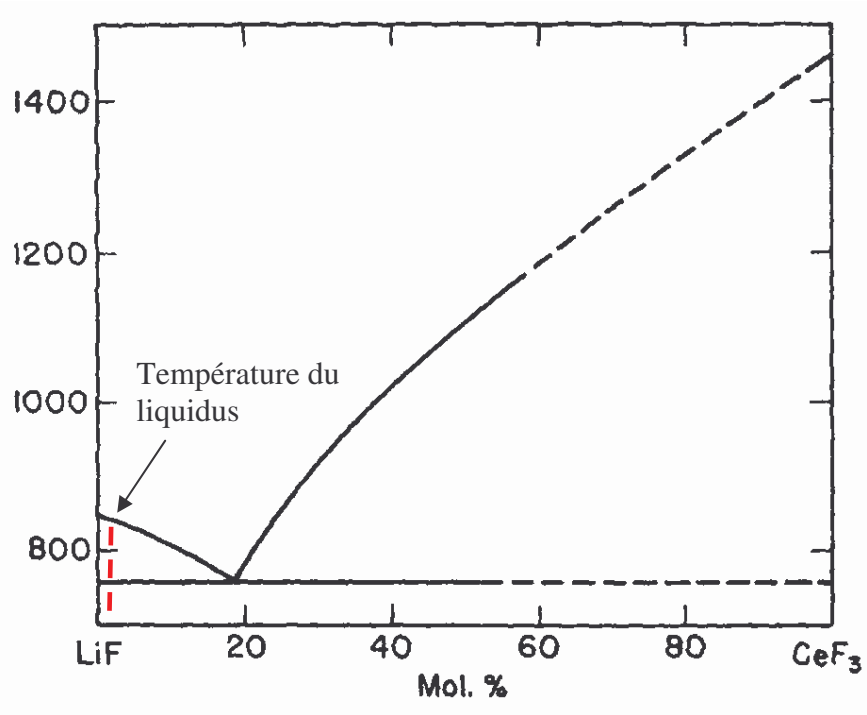
Tableau 4.3 : Composition de la phase saline

La préparation de la phase saline est effectuée de deux façons différentes. Pour les mélanges LiF-PbF_2 et LiF-CeF_3, la préparation est réalisée dans un creuset en graphite sous atmosphère d'argon. On introduit d'abord le fluorure de Lithium (LiF) qu'on chauffe par induction à une température de 200 °C pendant 20 minutes pour le déshydrater. L'eau évaporée est évacuée par balayage d'argon. Ensuite, on rajoute au LiF l'élément à réduire PbF_2 ou CeF_3 avec des concentrations respectivement de 5 et 2 % molaire. Les deux composés (solvant salin et élément à réduire) sont intimement mélangés et tassés pour former un mélange qui fond à une température voisine de la température de fusion du fluorure de Lithium. Ceci est indiqué par les diagrammes de phase de la figure 4.16. Les deux composés sont fondus puis refroidis. A la fin, ils se présentent sous forme de lingot blanc très solide, comme le montre la figure 4.17. Ce lingot est broyé en petits morceaux et stocké en boîte à gant pour éviter sa réhydratation. Il sera utilisé sous cette forme dans les expériences.

Le mélange LiF-ZrF_4 a été préparé au laboratoire des matériaux inorganiques complexes (LMI) à Clermont Ferrand. Les deux composés du mélange (LiF et ZrF_4) ont été associés et mélangés sous forme de poudre puis stockés dans des containers étanches. Les concentrations du ZrF_4 utilisées sont 5 et 3 % molaire. Le mélange formé fond, d'après le diagramme de la figure 4.18, à une température proche de 830 °C.



-a-



-b-

Figure 4.16 : Diagramme de phase des systèmes LiF-PbF_2 (cas -a-) et LiF-CeF_3 (cas -b-). D'après Roth et col. (1983) et Ernest et col. (1964).

Figure 4.17 : Photo du lingot salin final de l'alliage LiF-PbF_2 ou LiF-CeF_3

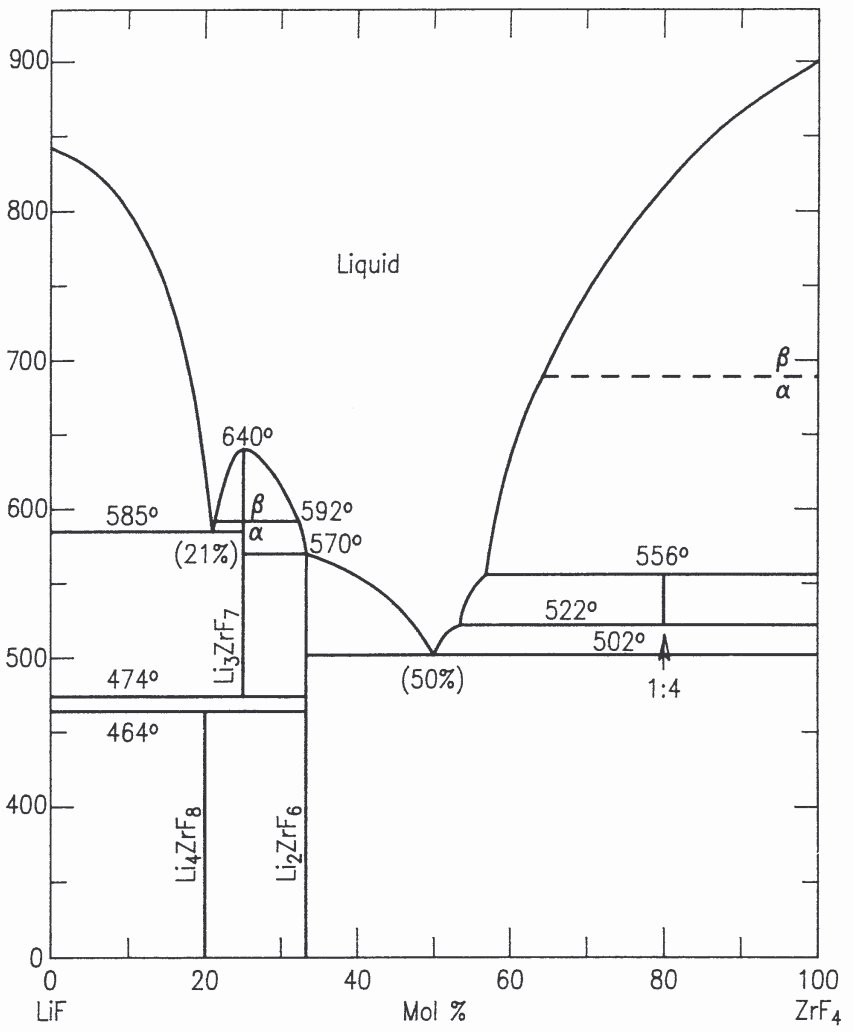


Figure 4.18 : Diagramme de phase du système LiF-ZrF_4.[Cook et Howard (1989)].

4.7.3 Protocole expérimental

Les expériences de transfert de masse des éléments métalliques (Pb, Zr et Ce), du fluorure de Lithium vers l'Antimoine par réduction au Lithium sont réalisées dans le réacteur présenté sur la figure 4.6. L'alliage métallique (Sb + Li) et la phase sel sont disposés dans les deux creusets en graphite illustrés sur la figure 4.9, où ils sont fondus séparément par induction électromagnétique en contrôlant leurs températures respectives par des thermocouples disposés dans chacun des creusets. Une fois le métal et le sel fondus, on procède à l'escamotage du creuset intérieur permettant leurs mise en contact (mouvement [A] et [B] de la figure 4.8). L'instant auquel le creuset intérieur est soulevé est pris comme référence de temps zéro pour l'étude de la cinétique de transfert.

L'étape suivante est la mise en place du dispositif de prélèvement d'échantillons (cf. figure 4.10), au dessus du creuset contenant le métal et le sel. Ce dispositif permet de prélever dix échantillons du bain métallique. Ces échantillons permettront de doser l'élément transféré du sel vers le métal. Les échantillons prélevés ainsi que le lingot final sont analysés par deux techniques d'analyse présentées au § 4.7.4.

La première expérience concerne la réduction du bifluorure de Lithium (PbF_2). On cherche à tester le procédé d'extraction liquide-liquide. Par la suite, nous réaliserons la réduction du ZrF_4 et du CeF_3. On cherche alors à évaluer l'efficacité de la modulation du champ magnétique à basse fréquence pour accélérer la cinétique de transfert de masse entre le sel et le métal.

4.7.4 Techniques d'analyse et de caractérisation

Dans les expériences de transfert de masse que nous avons réalisées, le système obtenu en fin d'expérience présente deux phases solides bien distinctes avec une interface régulière entre les deux. Une phase saline supérieure et une phase métallique inférieure.

Dans le but de déterminer la répartition des éléments dans chacune des phases, nous avons analysé par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) un échantillon du sel et un échantillon du métal finaux obtenus. Cette technique d'analyse est essentiellement qualitative. Elle permet grâce à une technique de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (E.D.S.), d'identifier les différents éléments présents dans le métal et dans le sel et de voir comment ces éléments sont répartis dans chacune des deux phases.

D'autre part, nous avons réalisé dix prélèvements d'échantillons métalliques au cours de chacune des expériences pour suivre l'évolution dans le temps, des éléments (Pb, Zr et Ce)

réduits par le Lithium et transférés du sel vers le métal. La technique adoptée pour doser les éléments réduits est l'I.C.P. optique (Inductive Coupled Plasma). Le principe de l'I.C.P. consiste à analyser les photons émis par les éléments excités par ionisation au moyen d'une torche à plasma. Le spectre émis par chaque élément excité est caractéristique de cet élément et l'intensité des raies est proportionnelle à sa concentration. La précision de mesure est de l'ordre de 2 %.

4.8 Essai exploratoire

Le premier essai est celui de la réduction du bifluorure de Plomb (PbF_2). Ce test est réalisé pour deux raisons :

- voir si il est possible de faire passer des éléments contenus dans un sel de fluorure de Lithium (LiF) vers une matrice métallique d'Antimoine (Sb), en utilisant le Lithium (Li) comme élément réducteur.
- valider le mode opératoire que nous avons mis en place pour réaliser cette étude.

Au cours de cette expérience, nous avons utilisé un courant inducteur bifréquence d'intensité $I_{eff} = 440\ A$ correspondant à une tension $U_{co\,eff} = 91{,}4\ V$ et de fréquence $f_1 = 13{,}85\ kHz$. La puissance électrique utile injectée est $P_u = 9{,}68\ kW$. Les paramètres de la modulation du courant sont le taux de modulation $\beta = 0{,}55$ et la fréquence de modulation $f_2 = 4{,}8\ Hz$.

Une photographie du lingot obtenu en fin d'expérience est montrée sur la figure 4.19. On y voit que le lingot est constitué de deux phases bien distinctes, une phase supérieure de sel et une phase inférieure de métal. Les deux phases sont assez homogènes et ne présentent pas de signes particuliers.

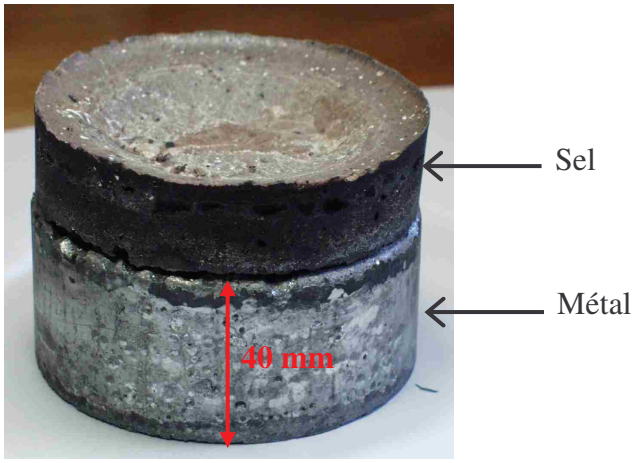


Figure 4.19 : Photographie du lingot après expérience de transfert du Plomb.
Les paramètres électriques utilisés sont : $I_{eff} = 440\ A$, $f_1 = 13{,}85\ Hz$, $f_2 = 4{,}8\ Hz$.

Un échantillon métallique du lingot final a été analysé par microscopie électronique à balayage (M.E.B.). Le résultat est représenté sur la figure 4.20. On y voit les deux phases, notées (1) et (2). L'analyse de ces deux phases par la technique de spectroscopie à dispersion d'énergie de rayon X (E.D.S.), (figure 4.21), révèle que la phase (1) est la matrice métallique d'Antimoine (Sb), et la phase (2) présente dans l'échantillon métallique sous forme de trace localisée dans des trous, représente le Plomb (Pb). Les trous observés sur l'échantillon ont été formés par l'arrachement du (Pb) en cours de polissage, ce qui confirme la présence du (Pb) dans ces trous uniquement.

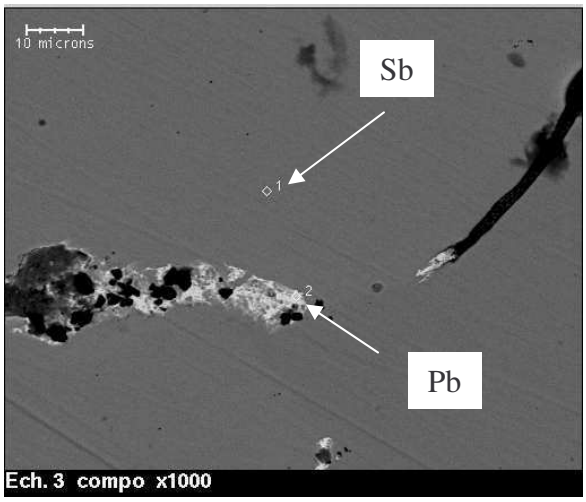
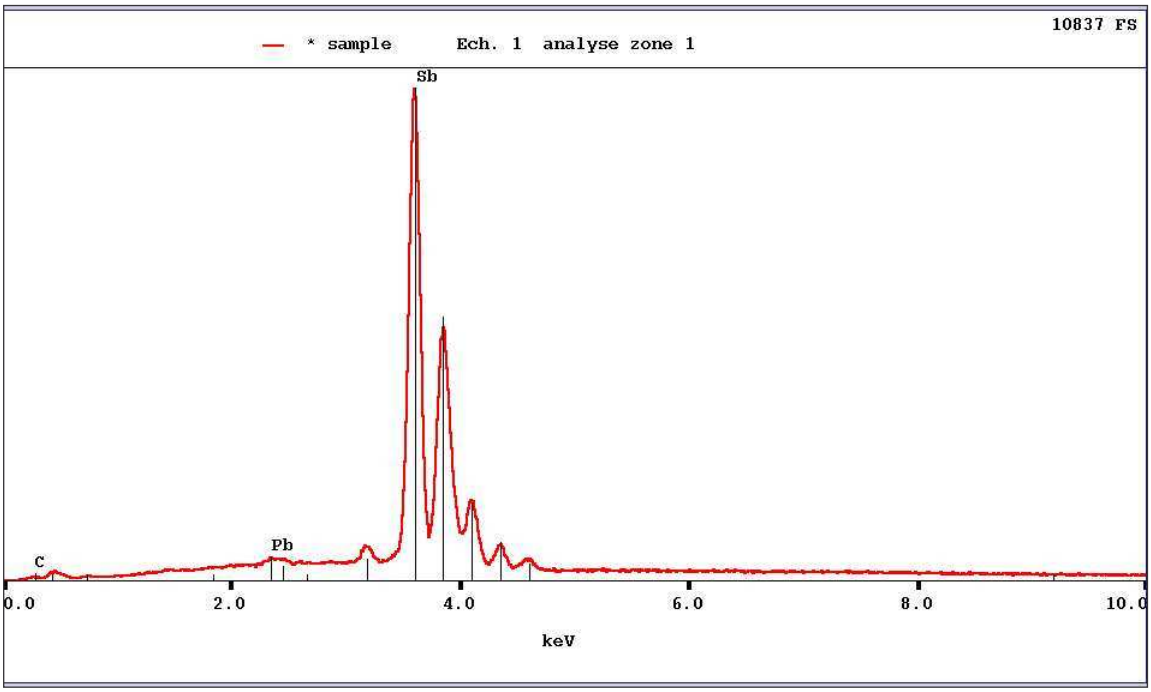


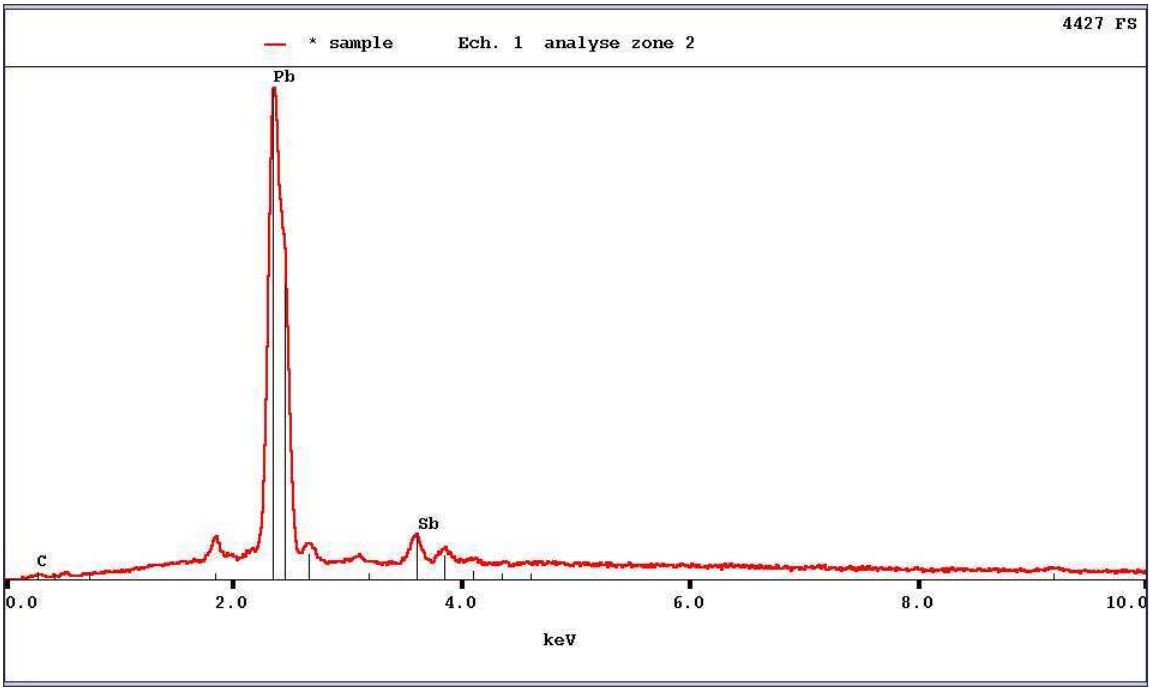
Figure 4.20 : Micrographie d'échantillon du cœur du métal.
Expérience d'extraction de Plomb.

La durée totale de l'expérience après mise en contact du métal et du sel est de 32 minutes. Au cours de ce temps, nous avons réalisé 8 prélèvements d'échantillons métalliques que nous avons analysés par (I.C.P.) au centre d'analyse élémentaire du C.N.R.S. situé à Vernaison. Le résultat de ces dosages est présenté sur la figure 4.22. On y voit que la totalité du plomb initialement mélangé au fluorure de Lithium a été réduite par le Lithium dans le métal. Un dosage du Plomb par (I.C.P.) dans le sel en fin d'expérience confirme ce résultat. On y trouve une concentration finale en Plomb inférieure à 0,1 % par rapport à la concentration initiale introduite.

Sur la figure 4.22 on observe aussi deux points correspondant à une concentration en Plomb supérieure à 100 %. Ceci est sans doute une erreur de dosage au cours de l'analyse ou bien une inhomogénéité dans la répartition du Plomb dans le métal au moment de la prise d'échantillon « effet pépite ». Les premiers points indiquent que la cinétique du transfert du Plomb du sel vers le métal est très rapide : après seulement deux minutes de transfert la totalité du Plomb est transférée.



Phase (1)



Phase (2)

Figure 4.21 : Résultats d'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie à rayon X (E.D.S.), des phases (1) et (2) de la figure 4.20.

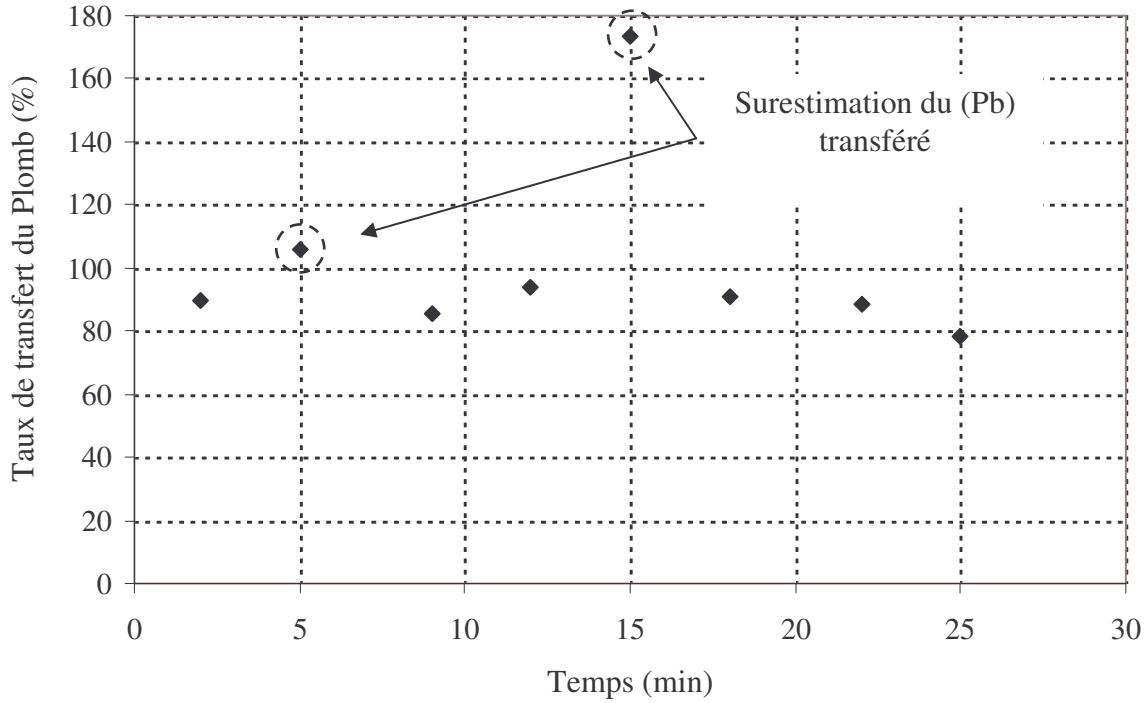


Figure 4.22 : Evolution de la concentration du Plomb dans le métal (Sb). Expérience réalisée avec modulation du courant inducteur ($\beta = 0{,}55$, $f_2 = 4{,}8\ Hz$); concentration initiale du (Li) 10 at. % dans le (Sb) et concentration initiale de (PbF_2) 5 % mol. dans le (LiF). T = 930 °C

4.9 Etude du transfert de Zirconium

Ce paragraphe présente les résultats de l'étude du transfert du Zirconium d'un sel de Fluorure de Lithium vers une matrice métallique d'Antimoine. Nous allons évaluer l'éventuelle efficacité du système de modulation du courant inducteur pour accélérer la cinétique d'échange entre les deux phases. Pour cela, des expériences de transfert de Zirconium du sel vers le métal sont réalisées dans des conditions identiques, sans et avec modulation du courant inducteur.

Cinq expériences de transfert ont été réalisées. Les conditions expérimentales adoptées pour chaque expérience sont résumées dans le tableau 4.4.

Numéro expérience	ZrF_4 % molaire	Li % at.	Température à l'équilibre	Durée expérience	I_{eff} (A)	B_z (mT)	Paramètres de modulation
1	5	5	990 °C	35 min	466	5,78	$\beta = 0{,}57$ $f_2 = 4{,}8\ Hz$
2	5	5	1020 °C	35 min	466,7	5,8	$\beta = 0{,}69$ $f_2 = 4{,}8\ Hz$
3	5	5	960 °C	40 min	466	5,78	Sans modulation
4	3	10	1000 °C	15 min	490,5	6,07	Sans modulation
5	3	10	970 °C	15 min	454	5,63	$\beta = 0{,}65$ $f_2 = 4{,}8\ Hz$

Tableau 4.4 : Paramètres expérimentaux des expériences de transfert du (Zr) réalisées avec et sans modulation du courant inducteur ; masse de (Sb) = 1600 grs, masse du (LiF) = 200 grs.

4.9.1 Résultats qualitatifs

La figure 4.23 montre le lingot final en coupe verticale. Ce lingot est identique pour les cinq expériences réalisées. On y voit les deux phases bien distinctes, séparées par une interface régulière qui ne présente aucune caractéristique spécifique.

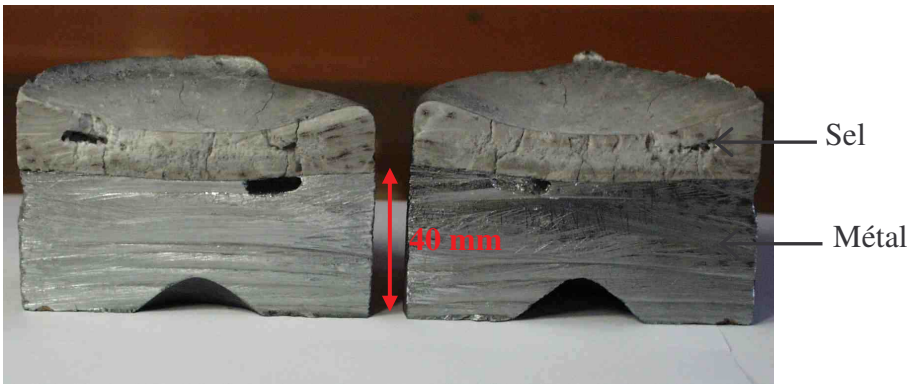
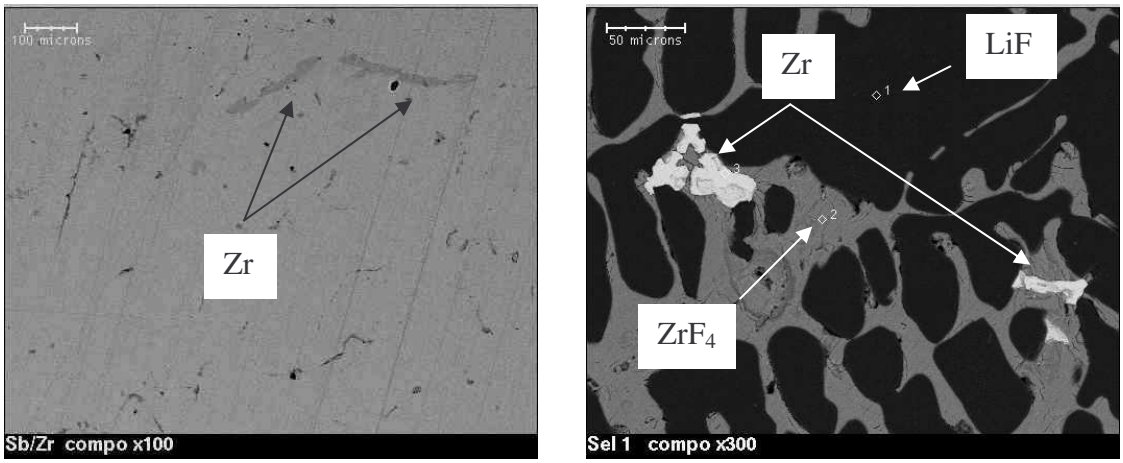


Figure 4.23 : Photographie d'une coupe verticale d'un lingot solidifié de métal et de sel. Expérience de réduction du Zirconium

Des analyses qualitatives réalisées par microscopie électronique à balayages (M.E.B.) des échantillons métalliques issus des charges solidifiées, montrent une présence de Zirconium allié à l'Antimoine. La proportion de Zirconium varie d'une expérience à l'autre. Les particules de Zirconium observées sur l'échantillon métallique, issus des expériences 1,2 et 3 sont localisées (cf. figure 4.24) : elles ne sont pas uniformément réparties sur toutes la surface

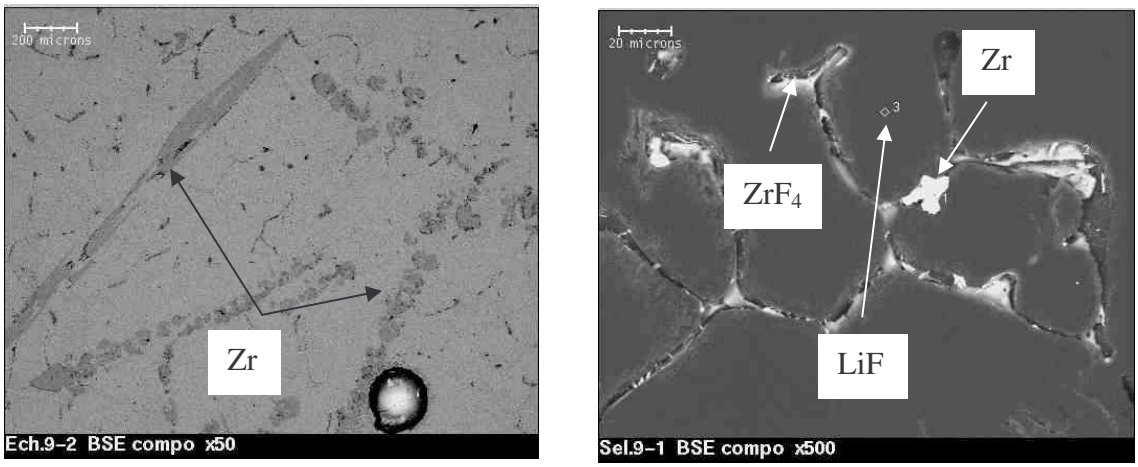
de l'échantillon. Une micrographie de la phase saline est portée à droite de la figure 4.24. Elle montre la présence de trois phases (LiF), (ZrF_4) non- réduit, mais aussi des particules métalliques de Zirconium. Ainsi, le Zirconium lors des expériences est réduit directement dans le sel.



Phase métallique Phase saline

Figure 4.24 : Micrographies d'échantillons du cœur du métal et du sel correspondant à l'expérience n°2.

Les observations au M.E.B des expériences 4 et 5 sont illustrées par la figure 4.25. Dans la phase métallique, elles montrent une grande proportion de (Zr) uniformément répartit sur la surface de l'échantillon. L'analyse du sel contient dans ces cas aussi des particules métalliques de (Zr). Néanmoins, la proportion du (ZrF_4) présente dans le sel est très faible. Ceci indique qu'une grande quantité de (Zr) a été réduite par le Lithium et transférée au métal.



Phase métallique Phase saline

Figure 4.25 : Micrographies d'échantillons du cœur du métal et du sel correspondant à l'expérience n°5.

4.9.2 Evolution de la température en cours d'expérience

Pendant les expériences de transfert, l'évolution de la température lors des étapes de fusion du métal et du sel et lors de leurs mise en contacte, est suivie au moyen de thermocouples chromel-alumel de type K protégés par des gaines en Alumine. Ces thermocouples sont reliés à une centrale d'acquisition de type Fluke (modèle 2640 A). Un exemple d'évolution de la température pour l'expérience numéro 2 est donné sur la figure 4.26. On y voit l'élévation de la température dans le métal et dans le sel jusqu'à la fusion. Ensuite, la température du sel et du métal continuent d'augmenter et se stabilise vers 980 °C. A ce moment, le métal et le sel sont mis en contact (cf. § 4.5.1). La réduction du Zirconium dans le métal débute à partir de cet instant.

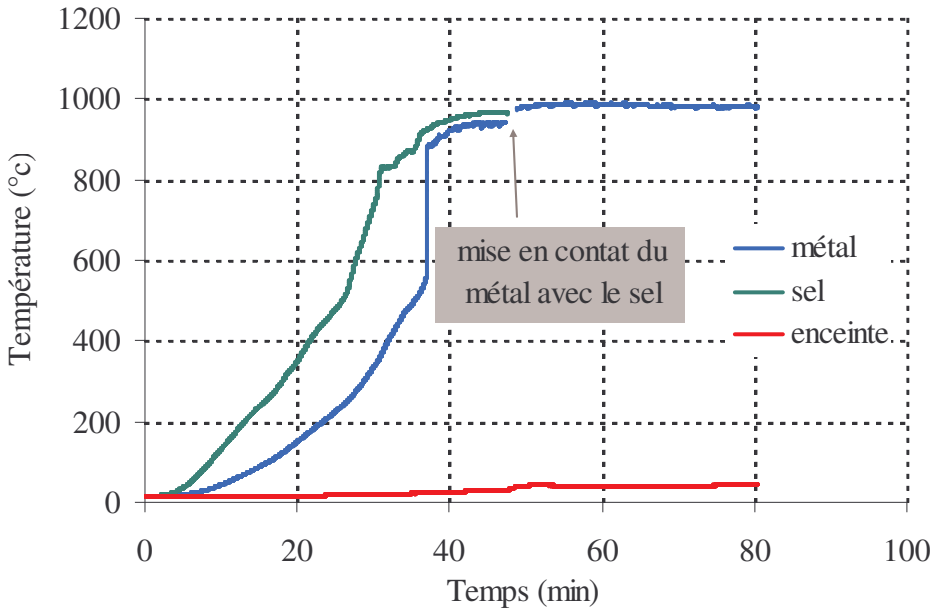


Figure 4.26 : Evolution de la température au cours de l'expérience (1).

4.9.3 Evolution de la concentration du zirconium dans le métal

Afin de déterminer la cinétique de transfert du zirconium du sel vers le métal dans les cinq expériences réalisées, nous avons effectué des prélèvements d'échantillons métalliques à différents instants. Ces échantillons ont ensuite été analysés par (I.C.P.).

Les résultats sont représentés sur la figure 4.27. Ils montrent que :

- pour toutes les expériences réalisées, la cinétique du transfert de Zirconium est très rapide. On atteint une concentration d'équilibre au bout de deux minutes.

- la modulation du courant inducteur n'a d'incidence ni sur la vitesse de transfert de Zirconium, ni sur son taux de transfert.
- le taux de transfert du (Zr) varie avec la concentration initiale de Lithium. Ce taux est de 20 % pour une concentration initiale de Lithium de 5 at. % dans le métal, et une concentration de (ZrF_4) de 5 mol. % dans le sel. Ce taux est de 60 % en moyenne lorsque la concentration de (Li) à 10 at. % et une concentration de (ZrF_4) à 3 mol. %.
- dans les limites explorées, les variations de la température n'influencent pas la cinétique du transfert du (Zr) du sel vers le métal.

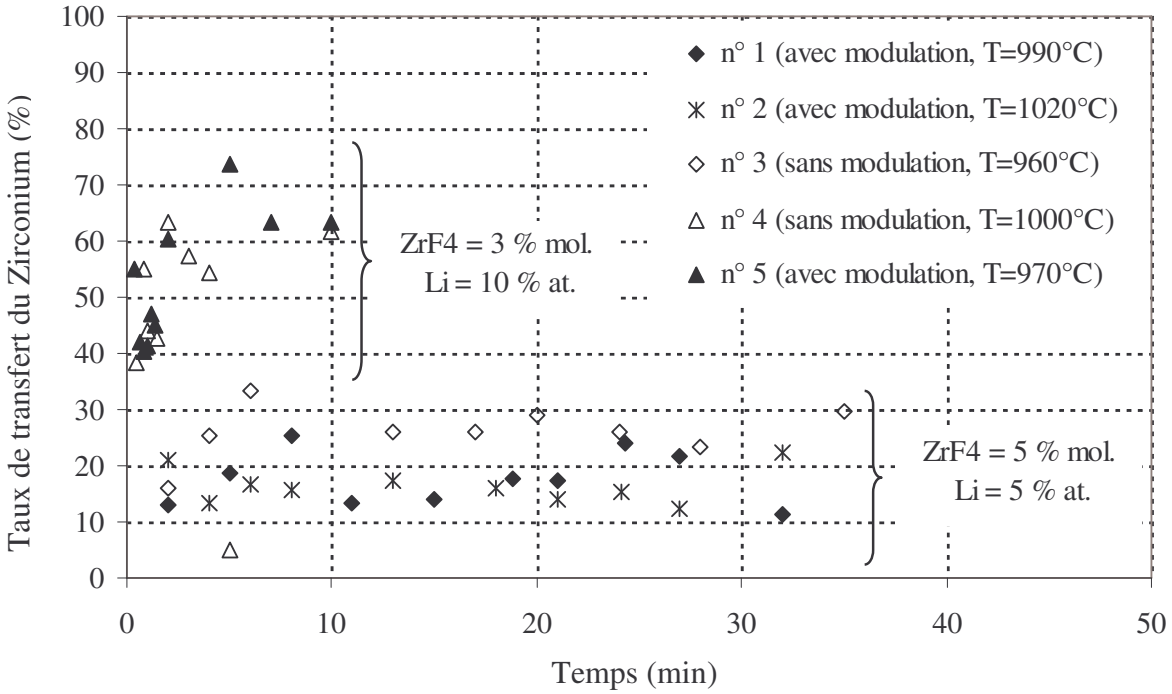


Figure 4.27 : Evolution de la concentration du Zirconium dans le métal pour les cinq expériences réalisées avec et sans modulation du courant inducteur, avec deux concentrations différentes du couple (ZrF_4-Li).

4.9.4 Evaluation de la constante d'équilibre

Le fait que les concentrations n'évoluent plus avec le temps, quelques minutes seulement après le début de la réaction peut signifier qu'un équilibre thermodynamique est atteint ou bien qu'un phénomène inconnu bloque l'échange à l'interface entre les deux liquides (formation d'une couche solide par exemple). Pour lever le doute, on fait appel à la relation entre les concentrations, donnée par la constante de l'équilibre que l'on suppose exister entre les phases.

Afin d'étudier l'évolution de l'équilibre thermodynamique des cinq expériences précédentes, nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus avec la loi théorique donnée par l'équation 4.5. Dans notre cas, cette équation est exprimée de la façon suivante :

$$ln\frac{[Zr]}{[ZrF_4]} = C^{st} - 4\,ln\frac{[LiF]}{[Li]}, \qquad (4.19)$$

Pour chaque expérience réalisée, Les nombres de moles [Zr] et [Li] sont obtenus par dosage I.C.P. des trois derniers prélèvements. Les nombres de moles [ZrF_4] et [LiF] sont déduits après comparaison des concentrations initiales, utilisées en début d'expérience avec le résultat du dosage par I.C.P. du (Zr) transféré et du (Li) consommé en fin d'expérience. Le tracé du graphe $ln\frac{[Zr]}{[ZrF_4]} = f\left(ln\frac{[LiF]}{[Li]}\right)$ est donné sur la figure 4.28.

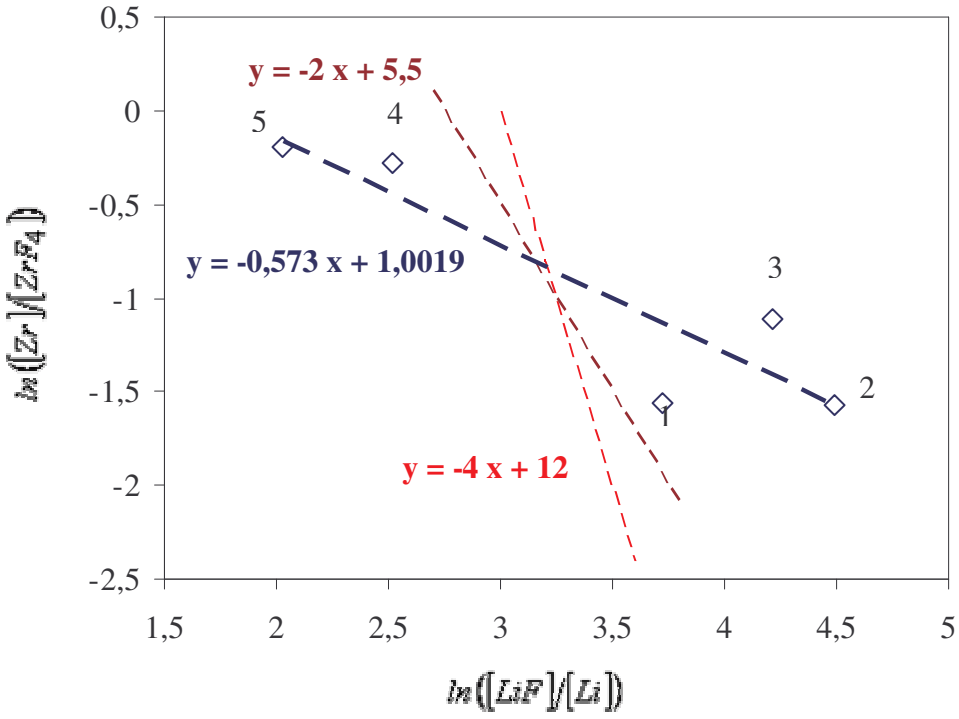


Figure 4.28 : Représentation du tracé du graphe $ln([Zr]/[ZrF_4]) = f(ln([LiF]/[Li]))$ *pour les cinq expériences réalisées. La courbe en rouge est une loi théorique de pente -4 ; la courbe en marron est une loi théorique de pente -2. Les numéros correspondent aux expériences.*

Théoriquement, la réduction par le Lithium du (ZrF_4) doit donner une droite de pente -4, or, on obtient une pente égale à -0,5. Ce résultat peut être attribué au fait qu'une partie de (ZrF_4) est réduite directement dans le sel et la concentration du Zirconium métallique présent dans le sel n'est pas prise en compte pour tracer le graphe $ln([Zr]/[ZrF_4]) = f(ln([LiF]/[Li]))$.

Si la réduction du ZrF_4 conduit à produire du Zr qui va dans le métal, et du ZrF_2 qui reste dans le sel, la relation entre les concentrations en Zr dans le sel et dans le métal est :

$$ln\frac{[Zr]}{[ZrF_2]} = C^{st} - 2\,ln\frac{[LiF]}{[Li]}. \qquad (4.20)$$

La représentation du coefficient directeur de la droite de pente -2 sur la figure 4.28 montre l'écart important entre nos mesures et cette pente.

4.9.5 Conclusion

L'étude de l'extraction du Zirconium d'un sel fluoré vers une matrice métallique d'Antimoine en utilisant le Lithium comme élément réducteur, a permis de mettre en évidence les caractéristiques de la cinétique de transfert.

Nous avons constaté que le Lithium réduit rapidement le Zirconium : les concentrations n'évoluent plus au bout de deux minutes de transfert.

Le système de modulation mis en place pour accélérer la cinétique de transfert entre le métal et le sel n'influence pas cette cinétique. En effet, cette dernière est très rapide. De plus, aucune couche passivante n'a été détectée à l'interface entre le métal et le sel, contrairement à ce qui a été observé par Lemort et col. (2005) dans leurs expériences de transfert du (Zr) d'un sel fluoré vers une matrice métallique constitué d'un alliage Cuivre-Aluminium.

Les résultats des cinq expériences réalisées mettent en évidence un phénomène de réduction du (ZrF_4) directement dans la phase saline. Ce phénomène a été observé également par Perrier (2002) et Lemort (1997). Ces derniers expliquent que le phénomène de réduction à distance est favorisé par l'absence de l'agitation à l'interface entre le métal et le sel, or, dans les expériences que nous avons réalisées, on observe ce phénomène de réduction à distance dans les deux cas avec et sans agitation de l'interface autre que l'agitation initiale due au retrait du creuset séparant le sel du métal.

4.10 Etude du transfert du Cérium [Saadi et col.[2] (2005)]

Dans cette partie nous présentons l'étude du transfert du Cérium, initialement présent sous forme de (CeF_3) dans le sel avec une concentration de 2 mol. %. Le Cérium est réduit dans l'Antimoine par le Lithium de concentration initiale 10 at. %. Deux expériences de transfert sont réalisées : avec et sans modulation du courant inducteur. Les caractéristiques des deux expériences réalisées sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Numéro expérience	CeF_3 % molaire	Li % at.	Température à l'équilibre	Durée expérience	I_{eff} (A)	B_z (mT)	Paramètres de modulation
6	2	10	970 °C	25 min	478	5,9	Sans modulation
7	2	10	980 °C	25 min	459	5,7	$\beta = 0{,}39$ $f_2 = 4{,}8\ Hz$

Tableau 4.5 : Paramètres expérimentaux des expériences de transfert de (Ce), réalisées avec et sans modulation du courant inducteur ; masse de (Sb) = 1600 grs, masse du (LiF) = 200 grs.

En fin d'expériences, un échantillon métallique du lingot final des deux expériences a été analysé par microscopie électronique à balayage (M.E.B.). La figure 4.29 représente le résultat de l'analyse correspondant à l'expérience numéro 6, c'est-à-dire avec modulation du courant inducteur. On note la présence de deux phases : la matrice métallique (Sb) et des particules métalliques de (Ce). On remarque aussi la présence de dépôts d'oxydes. Ces derniers sont dus à l'eau utilisée lors du polissage de l'échantillon préalable à la phase d'analyse. Le contact avec l'eau provoque une réaction d'oxydation du (Li) présent dans le (Sb), produisant un dépôt d'oxyde difficile à enlever.

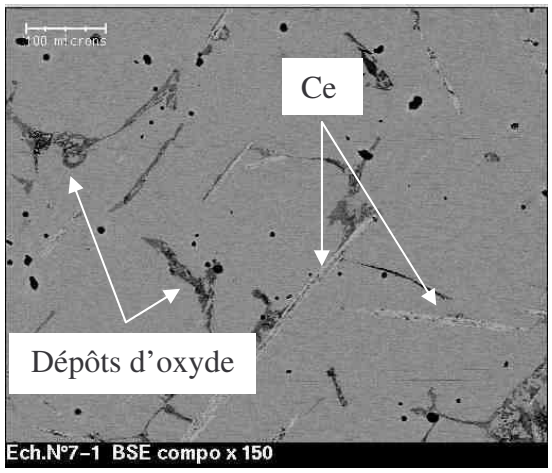


Figure 4.29 : Micrographie d'échantillon du cœur du métal. Expérience d'extraction du Cérium dans le cas avec modulation du courant inducteur. Dépôts d'oxyde formé par l'interaction du (Li) avec l'eau au cours du polissage

Pour étudier la cinétique de transfert du Cérium, nous avons prélevé en cours d'expérience des échantillons métalliques à différent pas de temps qui ont été analysés par (I.C.P.). Le résultat est présenté sur la figure 4.30. On note que la cinétique de transfert du Cérium est très rapide. L'agitation de l'interface entre le métal et le sel augmente le taux de transfert de Cérium du sel vers le métal. Comme le montre la figure 4.30, le taux de transfert du Cérium est de 7 % en moyenne en absence de modulation du courant inducteur. Ce taux passe à 40 % en moyenne quand l'interface métal-sel est agitée. Dans le premier cas, sans agitation de

l'interface métal-sel, il est possible que le transfert de Cérium soit limité par la formation à l'interface métal-sel d'une couche passivante. Cette couche est brisée lorsque l'interface métal-sel est agitée par la modulation du courant, ce qui permet d'augmenter le taux de transfert.

On observe également une grande dispersion des points de mesures qui est qualifiée d'après Allibert (2001), "d'effet pépite" qui est probablement dû à une inhomogénéité dans la répartition du Cérium dans le métal. Ainsi, les prélèvements effectués ne sont pas toujours représentatifs de la concentration réelle du (Ce) dans la phase métallique.

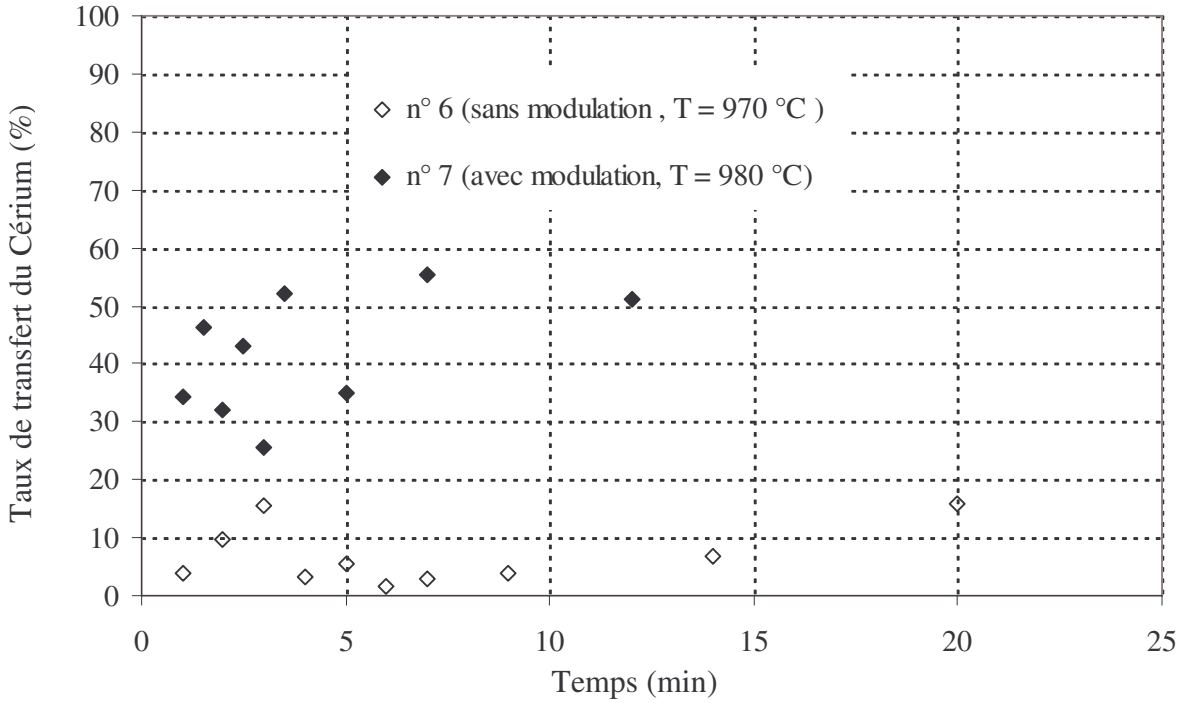


Figure 4.30 : Evolution de la concentration du Cérium dans le métal. Expériences réalisées avec et sans modulation du courant inducteur. Li (10 at. %) dans (Sb), CeF_3 (2 mol.%) dans le sel.

4.11 Calcul du coefficient de transfert de masse du (Zr) et (Ce)

Pour calculer le coefficient de transfert de masse entre le métal et le sel, nous avons choisit le modèle de la couche limite décrit au chapitre 2, § 2.2.2.a. L'évolution d'un polluant (Zr ou Ce) transféré du sel vers le métal est donnée par l'équation 2.29. Dans notre cas, la concentration $C_m^0 = 0$ représente la concentration du polluant dans l'Antimoine au temps $t = 0$. L'équation 2.29 se réduit à :

$$ln\left(1 - \frac{C_m}{C_m^e}\right) = -k\frac{A}{V}t\,. \qquad (4.21)$$

Le tracé du graphe $ln\left(1-\left(C_m/C_m^e\right)\right)=f(t)$ dans le cas de nos expériences permet de déduire une pente égale $-k\frac{A}{V}$, ce qui permet de déduire le coefficient de transfert de masse pour chaque expérience. Un exemple de tracé correspondant à l'expérience n° 3 est présenté sur la figure 4.31.

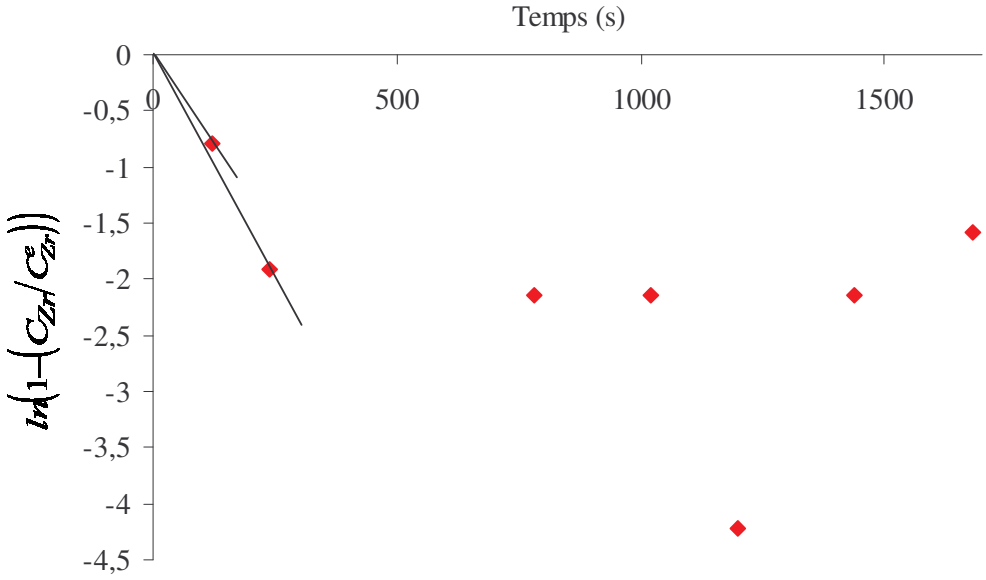


Figure 4.31 : Graphe $ln\left(1-\left(C_{Zr}/C_{Zt}^e\right)\right)=f(t)$ correspondant à l'expérience n° 3. Les deux pentes sont calculées en prenant en compte uniquement le premier et le deuxième prélèvement.

Le tableau 4.6 regroupe les valeurs du coefficient de transfert k calculées à partir des pentes qui sont tracées pour chaque expérience. Ces pentes prennent en considération uniquement la concentration des deux premiers prélèvements.

N° expérience	Elément réduit	T (°C)	β	$f_2\,(Hz)$	I_{eff} (A)	k (ms^{-1})
1	Zr	990 °C	0,57	4,8	466	$(2{,}2 \pm 0{,}28).10^{-4}$
2	Zr	1020 °C	0,69	4,8	466,7	$(1{,}21 \pm 0{,}26).10^{-4}$
3	Zr	960 °C	Sans modulation		466	$(2{,}73 \pm 0{,}28).10^{-4}$
4	Zr	1000 °C	Sans modulation		459	$(1{,}45 \pm 0{,}24).10^{-3}$
5	Zr	970 °C	0,65	4,8	478	$(2{,}36 \pm 1{,}22).10^{-3}$
6	Ce	970 °C	Sans modulation		478	$(2{,}35 \pm 0{,}54).10^{-4}$
7	Ce	980 °C	0,39	4,8	459	$(6{,}84 \pm 0{,}73).10^{-4}$

Tableau 4.6 : Valeurs expérimentales des coefficients de transfert du Zirconium et du Cérium dans le cas avec et sans modulation du courant inducteur.

On remarque sur le tableau 4.6, d'après le résultat du calcul du coefficient de transfert de masse k que la cinétique de réduction par la Lithium du (ZrF_4) et du (CeF_3) est similaire sauf pour les deux expériences 4 et 5, où la cinétique de transfert est plus rapide.

On constate également que la modulation du courant inducteur n'a aucune influence sur la cinétique de transfert de masse.

4.12 Conclusion

Le but de ce travail visé à étudier la possibilité d'une extraction liquide-liquide des produits de fission d'un réacteur à sel fondu de cycle Thorium. Ce travail rentre dans le cadre du projet PCR (Programme Concerté de Recherche) "réacteur à sels fondu" mené par le CNRS et l'IN2P3 (Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules).

La méthode d'extraction liquide-liquide choisie consiste à extraire les produits de fission et plus particulièrement les lanthanides du sel du réacteur nucléaire par réduction par le Lithium puis dissolution dans une matrice métallique d'Antimoine. Le chauffage du métal et du sel a été assuré par induction électromagnétique. Les expériences de transfert de masse entre le métal et le sel ont étés réalisées en présence de modulation du courant inducteur à basse fréquence $\left(f_2 = 4{,}8\ Hz\right)$, se qui permet l'agitation de l'interface entre le métal et le sel.

Une première expérience de réduction du (PbF_2) a permis de valider le protocole expérimental utilisé. Au cours de cette première expérience les résultats des analyses par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) et par I.C.P. révèlent que le mode opératoire mis au point a permis de transférer le Plomb du sel vers le métal.

La deuxième série d'expériences a été consacrée à la réduction du (ZrF_4). Au cour des cinq expériences que nous avons réalisées, les résultats des analyses montrent que le Lithium réduit rapidement le Zirconium et que la modulation du courant inducteur qui est faite pour accélérer la cinétique de transfert, n'a aucune incidence sur le taux de transfert du (Zr) du sel vers le métal.

Les deux dernières expériences concernant la réduction du Cérium ont permis de voir, en plus du transfert du Cérium du sel vers le métal, l'effet de la modulation du courant. En effet sans modulation du courant le taux de transfert est de 7 % et lorsque l'interface est agitée par modulation du courant, on atteint 40 %. Dans le premier cas, sans agitation de l'interface métal-sel, il est possible que le transfert de Cérium soit limité par la formation à l'interface métal-sel d'une couche passivante. C'est pour cela que l'agitation de l'interface par la modulation casse cette couche, ce qui permet d'augmenter le taux de transfert.

Globalement, on conclut à travers ces expériences que le procédé expérimental mis en place permet l'extraction des produits de fission d'une manière efficace car la réduction par le Lithium produit une cinétique très rapide. En plus, si une couche passivante bloque le transfert, l'agitation de l'interface entre le métal et le sel par la modulation du courant inducteur, casse cette couche passivante et améliore le taux de transfert.

Le calcul du coefficient de transfert de masse à partir du modèle de la couche limite est mal adapté dans notre cas. Les phénomènes observés de réduction du (ZrF_4) directement dans le sel et l'effet pépite observé dans le cas de réduction du (CeF_3), font intervenir en plus de la diffusion d'autres mécanismes de transfert mal connus. Donc le modèle de la couche limite n'est pas applicable. Il nous permet seulement de quantifier un taux de transfert apparent pour comparer les expériences entre elles.

Conclusion générale et perspectives

Notre travail a porté sur l'étude expérimentale d'un moyen de brassage électromagnétique pour accélérer la cinétique de transfert de masse aux interfaces entre deux liquides immiscibles.

Nous avons d'abord caractérisé l'influence d'un brassage électromagnétique monophasé de basse fréquence $(10\,Hz < f \leq 50\,Hz)$, sur la dynamique de l'écoulement d'un bain de mercure et sur le transfert de masse à l'interface mercure-électrolyte. Des mesures de vitesse et de transfert de masse ont été réalisées et le comportement de l'interface mercure-électrolyte a été analysé.

Grâce à cette étude, nous avons pu d'une part, caractériser les mouvements induits par les forces électromagnétiques dans le bain de mercure et à sa surface et d'autre part, déterminer l'influence de la dynamique de l'écoulement du bain de mercure sur les régimes de transfert trouvés. L'observation du mouvement de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique a permis également d'associer les différents régimes de transfert observés aux différentes instabilités qui apparaissent à l'interface mercure-électrolyte sous l'effet de la partie moyenne et la partie pulsante de la force de Laplace.

Dans le but de mieux caractériser le transfert de masse à l'interface entre le mercure et l'électrolyte, il sera intéressant d'envisager grâce à des moyens expérimentaux adaptés, la mesure des vitesses caractéristiques à l'interface. Cela permettra d'une part, de mieux comprendre l'influence de l'agitation interfaciale sur la vitesse de transfert et d'autre part,

proposer des modèles semi-emipriques, semblables à celui proposé par Davies (1972) pour calculer le coefficient de transfert de masse.

L'emploi d'un brassage électromagnétique adapté pour accélérer l'extraction pyrométallurgique des produits de fission des sels fondus d'un réacteur nucléaire, est présenté au chapitre 4 de ce mémoire. Cette étude rentre dans le cadre du projet PCR "Réacteur à Sels Fondus", mené par le CNRS et l'IN2P3.

La méthode d'extraction liquide-liquide choisie consiste à extraire les produits de fission par réduction au Lithium, puis dissolution dans une matrice métallique d'Antimoine. Le chauffage du métal et du sel ont été assurés par induction électromagnétique de moyenne fréquence $(f_1 = 14{,}5\ kHz)$. Les expériences de transfert de masse entre le métal et le sel ont étés réalisées en présence de modulation du courant inducteur à basse fréquence $(f_2 = 4{,}8\ Hz)$. L'effet de cette modulation se traduit par l'apparition à la surface du métal d'onde axisymétrique stationnaire oscillant à la fréquence de modulation du courant f_2.

La faisabilité du procédé sur le plan technique a été établie par une première expérience de réduction du bifluorure de Plomb (PbF_2). Puis, nous avons cherché à évaluer l'aptitude du système de modulation du courant inducteur à améliorer la cinétique d'extraction des produits de fission, du sel vers le métal. Pour cela, nous avons étudié la cinétique du transfert de deux éléments : le tétrafluorure de Zirconium (ZrF_4) et trifluorure de Cérium (CeF_3). Les expériences de transfert ont étés réalisées avec et sans modulation du courant inducteur.

L'ensemble des expériences réalisées a montré que la cinétique de réduction par le Lithium des éléments est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 2 minutes. La modulation du courant inducteur n'a aucune influence sur la cinétique de transfert. Par contre, elle améliore le taux de transfert dans le cas de réduction du (CeF_3). Ce taux passe de 7 % en absence de modulation à 40 % en présence de modulation. Cette croissance du taux de transfert peut être attribuée à l'apparition d'une couche passivante à l'interface métal-sel qui limite le taux de transfert entre le métal et le sel. Cette couche est cassée lorsque l'interface métal-sel est agitée sous l'effet de la modulation du courant inducteur, ce qui permet d'accroître le taux de transfert. Des études plus approfondies mériteraient d'être menées afin d'identifier clairement la nature et la provenance de cette couche passivante.

En ce qui concerne la réduction du (ZrF_4) en milieu fluorure, le mécanisme de transfert n'a pu être identifié clairement. En effet, nous manquons d'explications d'ordre théorique sur les phénomènes de réduction à distance du Zirconium observés dans le sel.

Globalement, l'ensemble des expériences réalisées a démontré la faisabilité du procédé électromagnétique proposé. L'utilisation d'un champ magnétique bifréquence permet de fondre, de brasser et d'agiter l'interface entre le métal et le sel. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en testant avec ce procédé la faisabilité et l'efficacité de la réduction d'autres Lanthanides. On pourrait aussi s'intéresser aux possibilités offertes par le procédé de séparation des divers lanthanides.

En ce qui concerne l'installation expérimentale utilisée, en particulier le dispositif de prélèvement d'échantillons, des améliorations peuvent aussi être envisagées. Il est probable qu'un prélèvement simultané d'échantillons dans les deux phases, métallique et saline, permettrait un dosage des éléments plus précis.

Ainsi, l'utilisation des procédés électromagnétiques mis en œuvre au cours de cette étude (monofréquence ou bifréquence) permettent de voir les possibilités qu'offre l'induction électromagnétique en terme d'action à distance sur les métaux, à savoir la fusion, le brassage des métaux et le contrôle du mouvement de la surface libre des métaux. Ces procédés électromagnétiques peuvent êtres étendus à tous les processus métallurgiques comportant des étapes de transfert de masse aux interfaces métal liquide-laitier, dans le but d'améliorer les cinétiques d'échanges entre phases.

Bibliographie

C. B. Alcock : Principles of pyrometallurgy, Academic Press, 1976, pp. 135-152.

G. Astarita : Mass transfer with chemical reaction, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1967.

E. Baake, A. Mûhlbauer, A. Jakowitsch, W. Andree : Extension of the k-ε model for the numerical simulation of the melt flow in induction crucible furnaces, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 26B, n° 3, 1995, pp. 529-536, ISSN : 10735615.

J. N. Barbier, Y. Fautrelle, J. W. Evans, P. Cremer : Simulation numérique des fours chauffés par induction, *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée*, Vol. 1, n° 3, 1982, pp. 533-556.

I. Barin : Thermochemical data of pure substances, VCH Verlags Gesellshsft, Weinheim, 1993.

R. Berton : Magnétohydrodynamique, Collection Physique Fondamentale et Appliquée, Masson, Paris, 1991.

V. A. Briskman, G. F. Schaidurov : Parametric instability of a fluid surface in an alternating field, Soviet Physics Doklady, Vol. 13, 1968, pp. 540-542.

D. Brito, H. C. Nataf, P. Cardin, J. Aubert, J. P. Masson : Ultrasonic doppler velocimetry in liquid gallium, *Experiments in Fluids*, Vol. 31, 2001, pp. 653 – 663.

M. Burty, J. M. Galpin, Y. Fautrelle, F. Debray, T. Inomoto, Y. Ogawa, T. Toh, I. Sawada, K. Harashima : Contribution to fundamental study of metal-slag mass transfer in ladle metallurgy, *3rd Int. Symposium on EPM 2000*, Nagoya, the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 321 – 326.

B. Cariteau, Y. Fautrelle, J. Etay : Transfer of a polluant through an interface between electromagnetically stirred mercury and electrolyte sublayer, *Magnetohydrodynamics*, Vol. 37, n° 1-2, 2001, pp. 161-167.

G. Carlsson, M. Bramming : Mass transfer between slag and metal phases in gas or inductively-stirred melts: a comparaison on a 6 ton scale, *Second Int. Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*, Lake Tahoe, The Metallurgical Society of AIME, 1984, pp. 1061-1082.

J. C. Catonné : Constantes d'électrochimie appliquée, *Technique de l'ingénieur*, Traité Constantes physico-chimiques, Vol. 4, K 810, 1989, pp. 1-12.

A. Chambarel, R. Ricou, C. Vives : Les méthodes de diagnostics en magnétodynamique des métaux fondus, *Journal de Mécanique Appliquée*, Vol. 5, n° 4, 1981, pp. 453-481.

Y. Chino, K. Iwai and S. Asai : Control of free surface shape on a molten metal by synchronous imposition of a mechanical oscillation and intermittent alternating magnetic field, *Proc. 3rd Int. Symp. on Electromagnetic Processing of Materials*, EPM 2000, Nagoya, the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 49-54.

L. P. Cook, M. F. Howard : Phase diagrams for ceramists, Vol. 7, Westerville, The American Ceramic Society, 1989, ISBN : 0-944904-04-1.

P. Cremer, A. Alemany : Aspects expérimentaux du brassage électromagnétique en creuset, *Journal de Mécanique Appliquée*, Vol. 5, n° 1, 1981, pp. 35-50.

J. T. Davies : Turbulence phenomena, Academic Press, 1972. pp. 175-189.

F. Debray : Déformations d'interface engendrées par une excitation électromagnétique basse fréquence et mesure des transferts de masse associés, thèse INP Grenoble, 1994.

F. Debray, Y. Fautrelle : Free surface deformation frequencies of an electromagnetically excited mercury layer, *Experiments in fluids*, Vol. 16, 1994, pp. 316-322.

F. Debray, Y. Fautrelle, F. Dalard : Measurement of mass transfer across a moving mercury-electrolyte interface by an electrochemical method, *Experiments in fluids*, 1995, Vol. 19, pp. 353-358.

F. Debray, Y. Fautrelle, M. Burty, J. M. Galpin : Surface waves and mass transfer induced by a low-frequency electromagnetic field, *Magnetohydrodynamics*, Vol. 32, n ° 2, 1996, pp. 122-127.

F. Debray, L.Davoust, Y. Fautrelle, J. Etay : Mesure et contrôle par électrochimie d'une convection d'origine solutale à une interface entre deux liquides en présence ou non d'un champ magnétique. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 40, n° 8, 1997, pp 1985-1989.

D. Devilliers, M. Chemla : Cinétique électrochimique : transfert de charge dans les systèmes inorganiques, *Technique de l'ingénieur*, Traité Corrosion-Vieillissement, 1995, Vol. 2, Cor 930, pp. 1-16.

V. I. Dubodelov, V. N. Fixsen, V. K. Pogorsky, A. O. Slazhnev : Research of the creation process of the modulated oscillations of electromagnetic force and their use for processing aluminium alloy, *Proc. 3rd Int. Symposium on Electromagnetic Processing of Materials*, EPM 2000, the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 67-72.

S. Duperrier : Pratique du chauffage électronique, Edition Chiron, 1956, Paris.

S. Eckert, G. Gerbeth : Velocity measurements in liquid sodium by means of ultrasound Doppler velocimetry, *Experiments in Fluids*, Vol. 32, 2002, pp. 542 – 546.

N. El Kaddah, J. Szekely, E. Taberlet, Y. Fautrelle : Turbulent recirculating in induction furnaces : a comparison of measurements with predictions over a range of operating conditions, *Metallurgical Transaction B*, Vol. 17, n°4, 1986, pp.687-694.

L. M. Ernest, R. Robbins, M. F. Howard, R. K. Margie: Phase diagrams for ceramists, Columbus, Ohio, The American Ceramic Society, 1964.

R. Ernst, C. Garnier : Mesure numérique des caractéristiques d'un circuit oscillant pour le chauffage à induction, *Revue Générale d'Electricité*, Vol. 8, 1989, pp. 1-8.

R. Ernst : Notions sur les aspects électriques des systèmes à induction monophasés, cours de formation industrielle INPG, 1996.

Y. Fautrelle : Analytical and numerical aspects of the electromagnetic stirring induced by alternating magnetic fields, *Journal of Fluid Mech.*, Vol. 102, 1981, pp. 405-430.

Y. Fautrelle : Fluid flows induced by alternating magnetic fields, Liquid Metal Magnetohydrodynamics, Kluwer Academic Publisher, 1989, pp. 223-232.

Y. Fautrelle, A. D. Sneyd : Instability of a plane conducting free surface submitted to an alternating magnetic field, *Journal of Fluid Mech.*, Vol. 375, 1998, pp. 65-83.

Y. Fautrelle, F. Debray and J. Etay : Motion and mass transfer in a mercury coreless induction furnace, Transfer Phenomena in MagnetoHydroDynamic and Electroconducting Flows, Kluwer Academic Publisher, 1999, pp. 241-249, ISBN 0-7923-5532-6.

Y. Fautrelle : Application of alternating magnetic fields: a frequency, an effect, *3rd Int. Symp. on Electromagnetic Processing of Materials*, EPM 2000, Nagoya, the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, pp. 300-305.

Y. Fautrelle, J. Etay, D. Perrier, R. Piccinato et R. Boen : Dispositif électromagnétique d'accélération de la séparation des sous produits de fission contenus dans une phase métallique dans un sel fondu de couverture dans le procédé pyrométallurgique de retraitement des déchets Nucléaires, 2002, Brevet CEA n°EN 02-02-07 262.

J. M. Galpin : Etude du couplage entre un métal liquide et un champ magnétique alternant à basse fréquence, Thèse INP Grenoble, 1991.

J. M. Galpin, Y. Fautrelle : Liquid-metal flows induced by low-frequency alternating magnetic fields, *Journal of Fluid Mech.*, Vol. 239, 1992, pp. 383-408.

J. M. Galpin, Y. Fautrelle, A. Sneyd : Parametric instability in low-frequency magnetic stirring, *Journal of Fluid Mech.*, Vol. 239, 1992, pp. 409-427.

C. Guminski : Review. Selected properties of simple amalgams, *Journal of Materials Science*, 24, 1989, pp. 2661-2676.

H. Hayashi, A. Becker, J. W. Evans : Toward a probe for velocity measurement in molten metals at high temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 30, 1999, pp. 623-630.

M. Hirasawa, K. Mori, M. Sano, A. Hatanaka, Y. Shimatani, Y. Okazaki : Rate of mass transfer between molten slag and metal under gas injection stirring, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 27, 1987, pp. 277-282.

J. C. R. Hunt, M. R. Maxey : Estimating velocities and shear stresses in turbulent flows, *Proc. 2nd Beer-Sheva Seminar on MHD flows and turbulence,* 1978, ed. A. Branover and A. Yakhot, Israël Univ. Press., 1980, pp. 249-269.

S. T. Johansen and K. H. Bech : Mass transfer mechanisms at fluid-fluid interfaces, Fluid Flow Phenomena in Metals Processing, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1999, pp. 11-20.

C. Jouault : Séparation pyrochimique d'éléments facilement réductibles contenus dans des déchets nucléaires, Thèse INP Grenoble, 2000.

S. Koanda : Etude expérimentale du brassage électromagnétique dans un four à induction à creuset, Thèse USM et INP Grenoble, 1982.

F. Lemort : Etude de la séparation actinides-lanthanides des déchets nucléaire par un procédé pyrometallurgique nouveau, thèse INP Grenoble 1997.

F. Lemort, R. Boen, M. Allibert, D. Perrier, Y. Fautrelle, J. Etay : Kinetics of the actinides-lanthanides separation : mass transfer between molten fluorides and liquid metal at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials*, n° 336, 2005, pp. 163-172.

V. G. Levich : Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1962, ISBN : 0-13-674440-0.

H. Marie-Sainte : Simulation numérique des poches de brassage électromagnétique, Master 2 Recherche "Mécanique-Fluides" de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.

T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, second Edition, Materials Park, Ohio, ASM International, 1990, ISBN 0-87170-562-1.

E. Merle-Lucotte, L. Mathieu, D. Heuer, J-M. Loiseaux, A. Billebaud, R. Brissot, S. David, C. Garzenne, O. Laulan, C. Le Brun, D. Lecarpentier, E. Liatard, O. Méplan, F. Michel-Sendis, A. Nuttin, F. Perdu : Molten salt reactors and possible scenarios for future nuclear power deployment, *Proc. of the Physor 2004 conference*, The Physics of Fuel Cycles and Advanced Nuclear Systems: Global Developments, American Nuclear Society, Ed. 2004, pp. 1-12.

D. J. Moore, J. C. Hunt : Electromagnetic stirring in the coreless induction furnace, *Proc. 3rd Beer-Sheva Seminar on MHD flows and turbulence*, 1978, ed. A. Branover and A. Yakhot, Israël Univ. Press, 1981, pp. 359-373

R. Moreau : MHD flows driven by alternating magnetic field, *Proc. 2nd Beer-Sheva Seminar on MHD flows and turbulence*, ed. A. Branover and A. Yakhot, Israël Univ. Press., 1980, pp. 65-82.

R. Moreau : Magnetohydrodynamics, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1990.

A. Nuttin : Potentialités du concept de réacteur à sels fondus pour une production durable d'énergie nucléaire basée sur le cycle thorium en spectre épithermique, Thèse UJF Grenoble, 2002.

D. Perrier : Mise en œuvre et caractérisation d'un nouveau procédé électromagnétique destiné à favoriser les transferts de masse aux interfaces entre un métal liquide et un sel fondu, Thèse INP Grenoble, 2002.

D. Perrier, Y. Fautrelle, J. Etay [1] : Experimental and theoretical studies of the motion generated by a two-fequency magnetic field at the free surface of a gallium pool, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003, Vol. 34B, pp. 669-678.

D. Perrier, J. P. Paulin, B. Bardet, R. Gerner, Y. Fautrelle and J. Etay [2] : A new way of diagnostic of the state of the load in an induction system, *Proc. 4th Int. Sym. on Electromagnetic Processing of Materials*, EPM 2003, France, ed. Univ. of Nagoya, Japan and INP Grenoble, 2003, pp. 633-638.

W. F. Porter, F. D. Richardson, K. N. Subramanian : Some studies of mass transfer across interfaces agitated by bubbles, A W D Hills, Institution of Mining and Metallurgy, London, 1967, pp. 79-111.

R. Ricou, C. Vives : Local velocity and mass transfer measurements in molten metals using an incorporated magnet probe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 25, n° 25, 1982, pp. 1579-1588.

R. S. Roth, T. Negas, L. P. Cook : Phase diagrams for ceramists, Vol. 5, Columbus, The American Ceramic Society, c1983, ISBN : 0-916094-47-2.

B. Saadi, A. Bojarevics, Y. Fautrelle, J. Etay [1] : Contrôle électromagnétique du transfert de masse aux interfaces liquides-liquides, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, n° 92, 2005, Ed. SFGP, Paris, France, CD, ISBN 2-910239-66-7.

B. Saadi, M. Allibert, D. Avignant, Y. Fautrelle and J. Etay [2] : Promoting mass transfer between molten fluorides and liquid metal at high temperature, *Proceeding of the 7th Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, 29 août-2 septembre 2005, Toulouse, France, Vol. 1, pp. 261-264.

A. H. P. Skelland : Diffusional mass transfer, A Wiley-Interscience publication, USA, 1974, ISBN 0-471-79374-4.

Y. Sundberg : Metallurgical aspects of induction stirring, *Proc. of a Symp. of IUTM Metallurgical Applications of Magnetohydrodynamics*, The Metals Society London 1982, pp. 217-223.

J. Szekely : Fluid flow phenomena in metals processing, Academic Press Inc, New York, 1979.

E. Taberlet : Le brassage turbulent dans les fours à induction, Thèse USM et INP Grenoble 1984.

E. Taberlet, Y. Fautrelle : Turbulent stirring in an experimental induction furnace, *Journal of Fluid Mech.*, Vol. 159, 1985, pp. 409-431.

Y. Takeda : Measurement of velocity profile of mercury flow by ultrasound Doppler shift method, *Nuclear Technology*, Vol. 79, 1987, pp. 120-124.

Y. Takeda : Development of ultrasound velocity profile monitor, *Nuclear Eng. Design*, 126, 1991, pp. 277-284.

C. Trakas, P. Tabeling, J. P. Chabrerie : Etude expérimentale du brassage turbulent dans le four à induction, *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée*, Vol. 3, n° 3, 1984, pp. 349-370.

R. Vasse, H. Gaye, J. P. Motte, Y. Fautrelle : Thermal and metallurgical efficiencies in ladle induction furnace treatments, *7th I.C.V.M*, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Vol. 2, 1982, pp. 1125-1132.

O. Vittori : Polarographie, *Technique de l'ingénieur*, Traité Analyse et Caractérisation, P 2135, 1988, pp. 1-51.

T. V. Weissenfluh : Probes for local velocity and temperature measurements in liquid metal flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 28, n° 8, 1985, pp. 1563-1574.

M. C. Wilkinson : The surface properties of mercury, Chemical Reviews, Vol. 72, n° 6, 1972, pp. 575-625.

ANNEXE 1

Mesure de la composante verticale du champ magnétique

La distribution de la composante verticale du champ magnétique est mesurée dans un plan vertical transverse de la bobine à vide comme le montre la figure A2.1. Pour cela, on utilise un capteur inductif à spires, illustré sur la figure A2.2. Le capteur est constitué d'une tige isolante autour de laquelle est enroulée un fil de cuivre de manière à obtenir n spires de section S. Lorsqu'un champ magnétique traverse la section S, une différence de potentiel e est créée au borne du fil de cuivre. Cela permet de calculer la composante B_z du champ magnétique, alignée avec l'axe du capteur par la relation suivante [Ernst (1996)] :

$$e = n\,\omega\,B_z\,S\,,$$

où n, ω, S représentent respectivement le nombre de spires $(n = 60)$, la pulsation du champ magnétique et la section des spires $\left(S = 50{,}26\ mm^2\right)$.

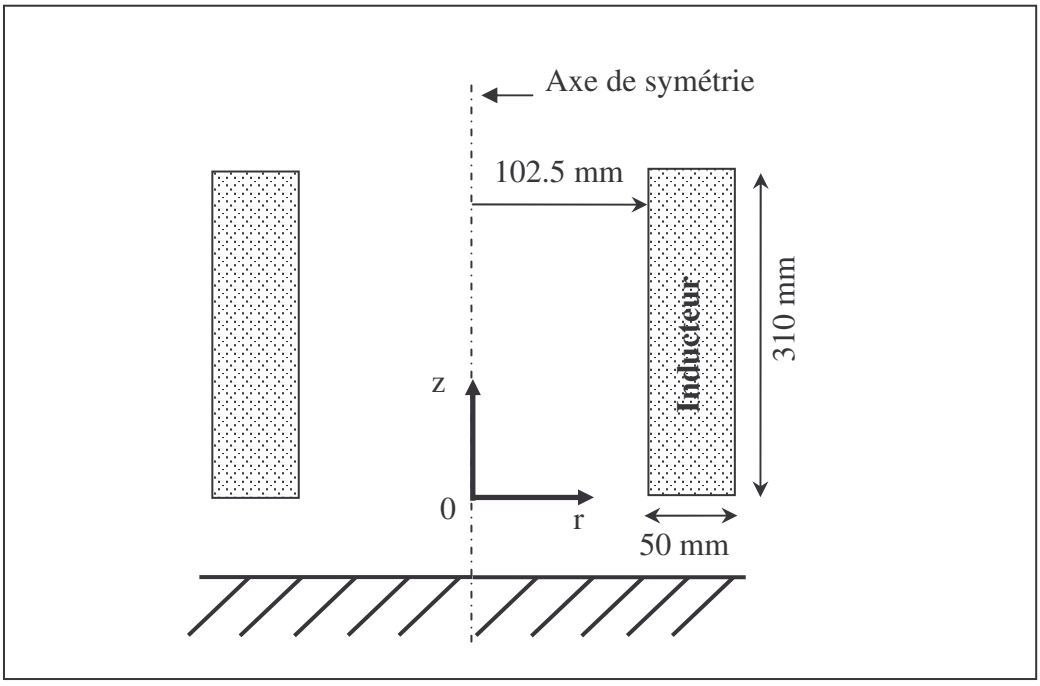


Figure A2.1 : Schéma de l'inducteur en coupe verticale suivant l'axe de symétrie.

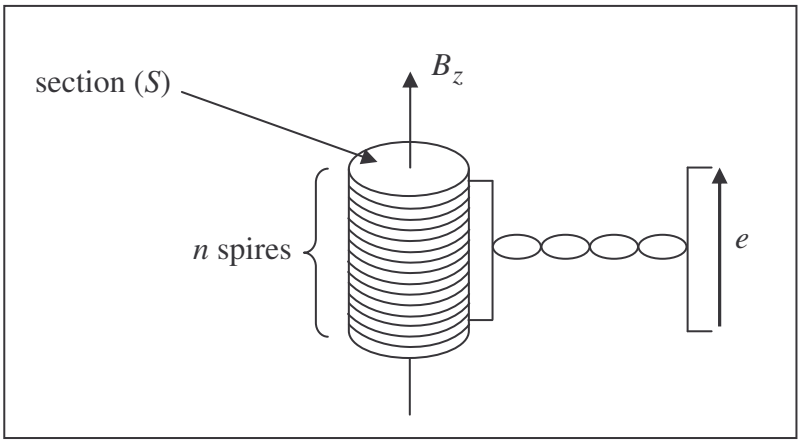


Figure A2.2 : Schéma de principe d'un capteur inductif à spires

Présentation des résultats de mesure

La figure A2.3 représente les valeurs de la composante verticale du champ magnétique pour un courant inducteur d'intensité $I_{eff} = 25\ A_{eff}$ et de fréquence $f = 50\ Hz$.

On constate que le champ est homogène à 95 % dans la zone où est située la cuve de mercure. Le calcul de la valeur efficace de B_z sur l'axe de symétrie à mi-hauteur de la bobine donne :

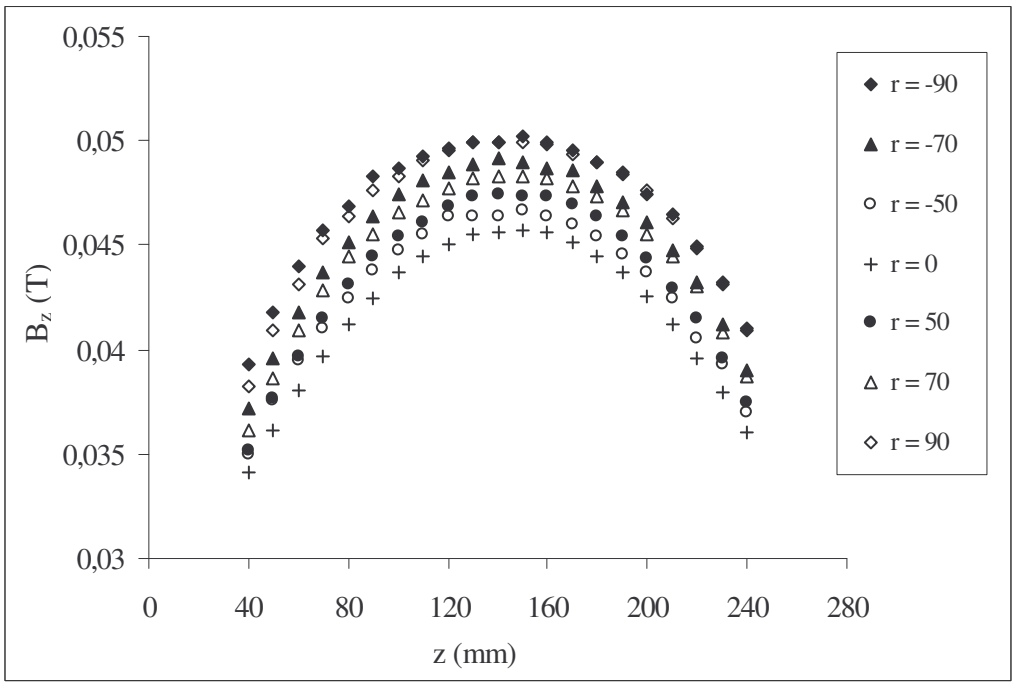
$$B_z = 1{,}8\,10^{-3}\ I\ .$$

Ce résultat est en bon accord avec une estimation empirique du champ magnétique, donnée par la formule de Nagaoka et définie par la relation suivante :

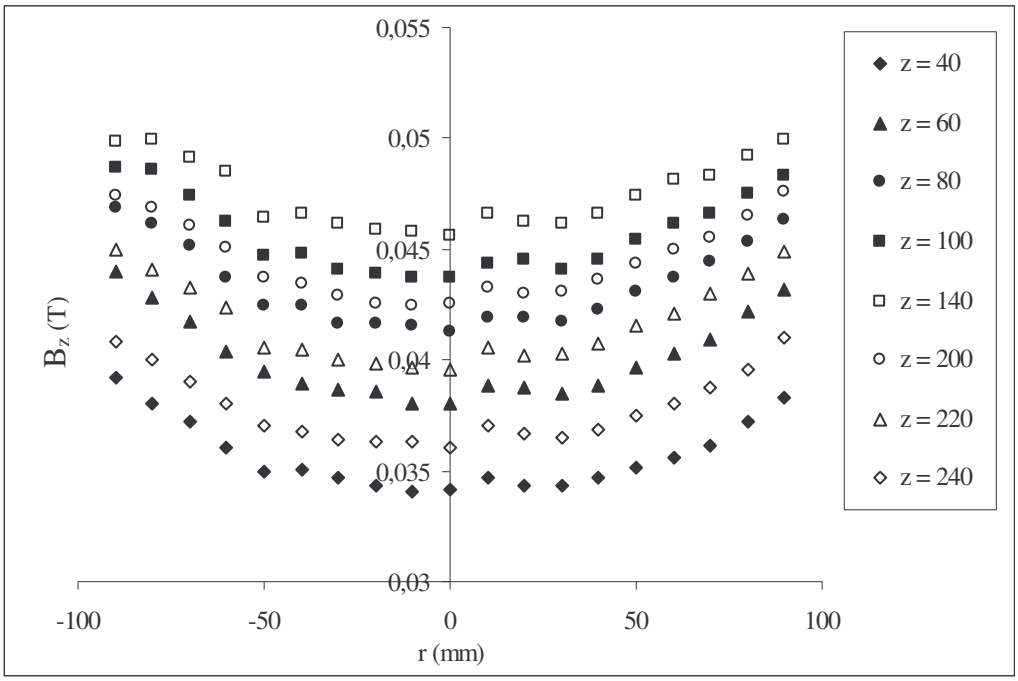
$$B_z = \frac{\mu n I}{\left(1 + 0.44\,\frac{D_b}{H_b}\right) H_b},$$

où μ, I, D_b, H_b représentent respectivement la perméabilité magnétique, l'intensité du courant dans la bobine, le diamètre interne de la bobine et la hauteur de la bobine. En utilisant cette formule, on trouve une loi d'évolution du champ :

$$B_z = 1{,}77\,10^{-3}\ I\ .$$



- a -



- b -

Figure A2.3 : Variation de la composante verticale B_z du champ magnétique suivant les directions verticale (a) et radiale (b). $f = 50\ Hz$, $I_{eff} = 25\ A$.

z = 0 correspond au bas de la bobine, r = 0 correspond à l'axe de symétrie de la bobine

ANNEXE 2

Procédure d'étalonnage de la sonde Vives

L'étalonnage de la sonde Vives a été effectué sur un banc expérimental constitué d'un bain de mercure et une table mobile qui permet un déplacement horizontal à vitesse constante V. La sonde est plongée dans le bain de mercure. Elle est fixée à la table mobile par le support de la sonde. La procédure d'étalonnage consiste à déplacer la sonde par la table mobile à vitesses constantes données. On mesure pour chaque valeur de vitesse, le potentiel électrique e créé par le mouvement de la sonde dans le bain de mercure. Le résultat obtenu est représenté sur la figure A2.1.

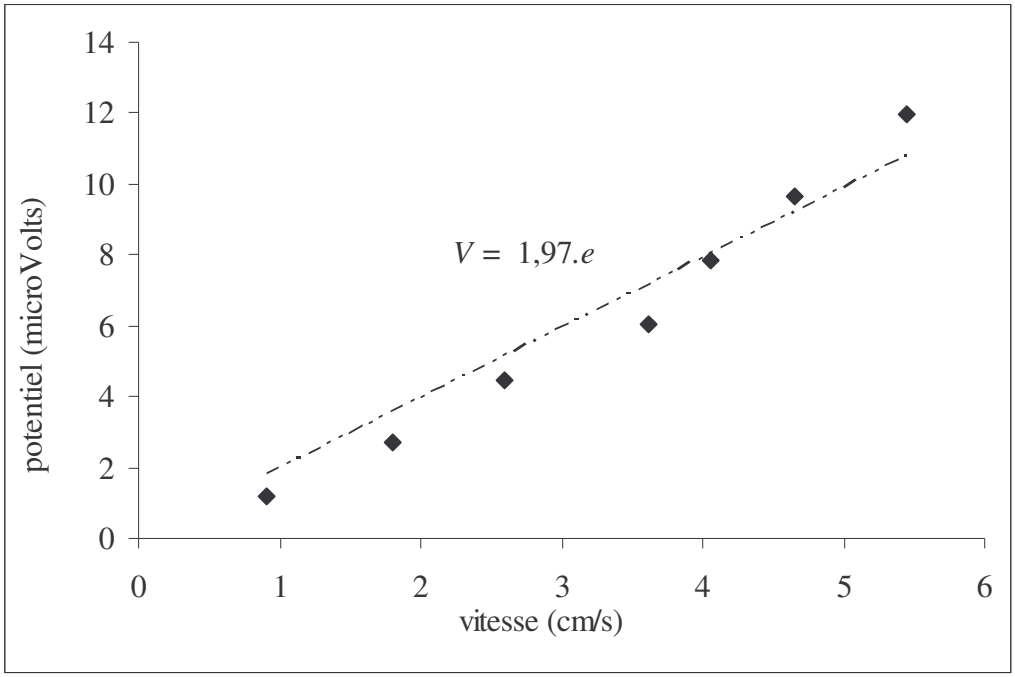


Figure A2.1 : Courbe d'étalonnage de la sonde Vives

ANNEXE 3

Fluctuations de vitesse au voisinage de l'interface mercure-électrolyte

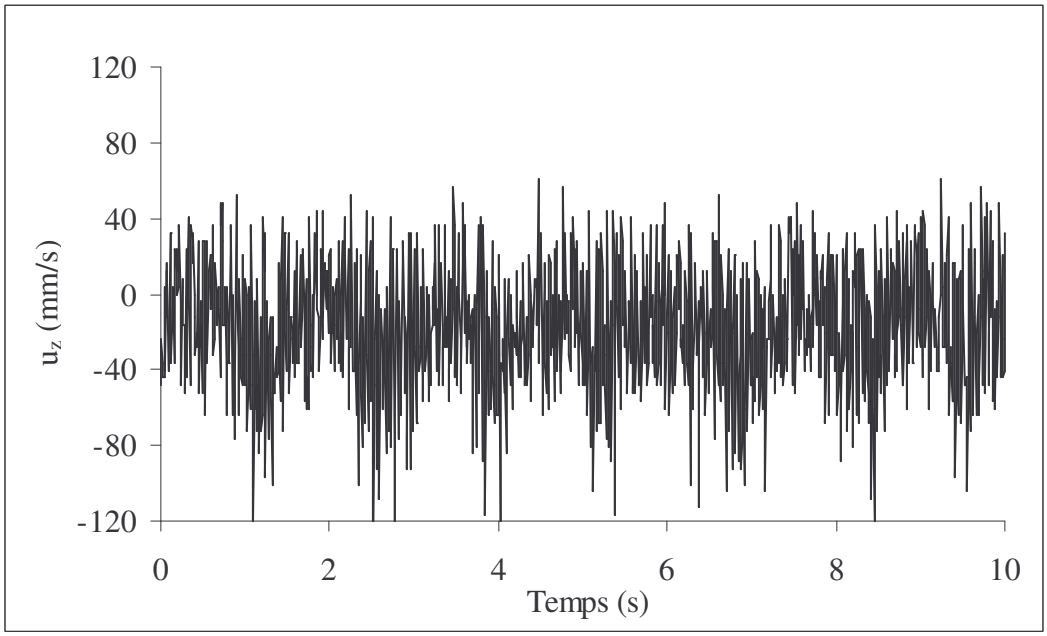
L'étude de la déformation de l'interface mercure-électrolyte sous champ magnétique à basses fréquences $11\,Hz \le f \le 20\,Hz$ a permis l'observation d'ondes concentriques et azimutales stationnaires. Pour déterminer le contenu spectral de ces ondes, on a enregistré la variation temporelle de la vitesse en un point situé près de l'interface (z/h=0,9). Le résultat de la mesure est représenté sur la figure A3.1. La fréquence du champ magnétique $f = 14\,Hz$, son intensité est $B_{eff} = 0{,}1T$ et la durée d'acquisition est 105 secondes.

On remarque que la vitesse est oscillante. Cela est dû au mouvement des ondes à la surface du mercure.

A partir de ce signal de vitesse, on a calculé la densité spectrale à l'aide du logiciel MATLAB. Le résultat est représenté sur la figure A3.1. On constate l'existence d'un pic à $2f$. Cette fréquence est celle de la partie pulsante de la force de Laplace. Un calcul similaire de la densité spectral réalisé pour une fréquence de champ magnétique $f = 14\,Hz$ et $20{,}4\,Hz$ à différente intensité de champ (cf. tableau A3.1), présente le même résultat. On peut donc dire que les ondes de surface sont des ondes forcées par la partie pulsante des forces électromagnétiques. Dans ce cas, nous ne sommes pas en présence d'un régime paramétrique. Ce résultat a été aussi observé par Galpin et Fautrelle (1992) et Debray et Fautrelle (1994).

Fréquence $f(Hz)$	Intensité de champ $B(T)$	Fréquence du pic (Hz)
14	0,04	$2f$
	0,08	$2f$
	0,1	$2f$
	0,2	$2f$
20,4	0,03	$2f$
	0,06	$2f$
	0,086	$2f$
	0,13	$2f$

Tableau A3.1 : Récapitulatif du pic de fréquence dominant $(2f)$, observé après calcul du spectre d'énergie de la composante verticale de vitesse sur l'axe de symétrie. Position de mesure z/h=0,9 ; fréquence d'échantillonnage = 111,4 Hz, temps d'acquisition 105 s.



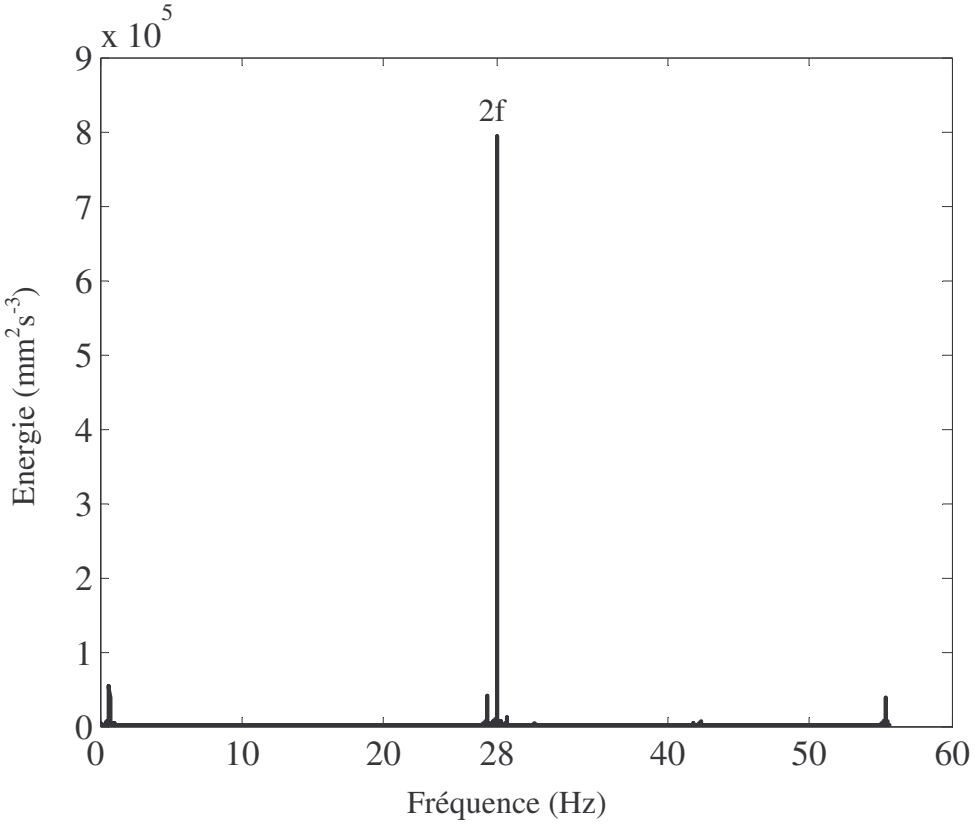


Figure A3.1 : Mesure de la composante verticale de vitesse sur l'axe de symétrie et spectre d'énergie de cette composante. Position de mesure z/h=0,9 ; f =14 Hz ; B=0,1 T ; fréquence d'échantillonnage = 111,4 Hz, temps d'acquisition 105 s.

ANNEXE 4

Procédure expérimentale pour les mesures de transfert de masse

Comme le montre le schéma de la figure A4.1, l'installation expérimentale est composée de la cuve en plexiglas qui contient 1.4 litres de mercure amalgamé avec de l'Indium pour une concentration de 0.5 mol/m^3. Le tout est recouvert d'une solution de chlorure de sodium de concentration 2 mol/l, et de conductivité 10 ($\Omega^{-1}.m^{-1}$). Cette conductivité permet d'assurer que la migration ionique produite pendant la réaction chimique d'oxydation de l'Indium n'influence pas la valeur du courant diffusionnel observé. Le pH initial de l'électrolyte est égal à 6.

Pour chacune des expériences que nous avons réalisées, la procédure expérimentale suivante a été respectée dans l'ordre indiqué :

1. remplissage de la cuve d'abord par la phase aqueuse puis par le mercure. On évite ainsi l'oxydation du mercure;
2. introduction de la quantité d'Indium désirée dans le mercure ;
3. homogénéisation de l'amalgame par un brassage d'argon pendant une durée de 15 minutes;
4. application d'une surtension de 200 mV par le potensiostat (type PGP 201) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence;
5. enregistrement sur une centrale d'acquisition (type FLUKE) du courant de transfert mesuré par le potensiostat entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

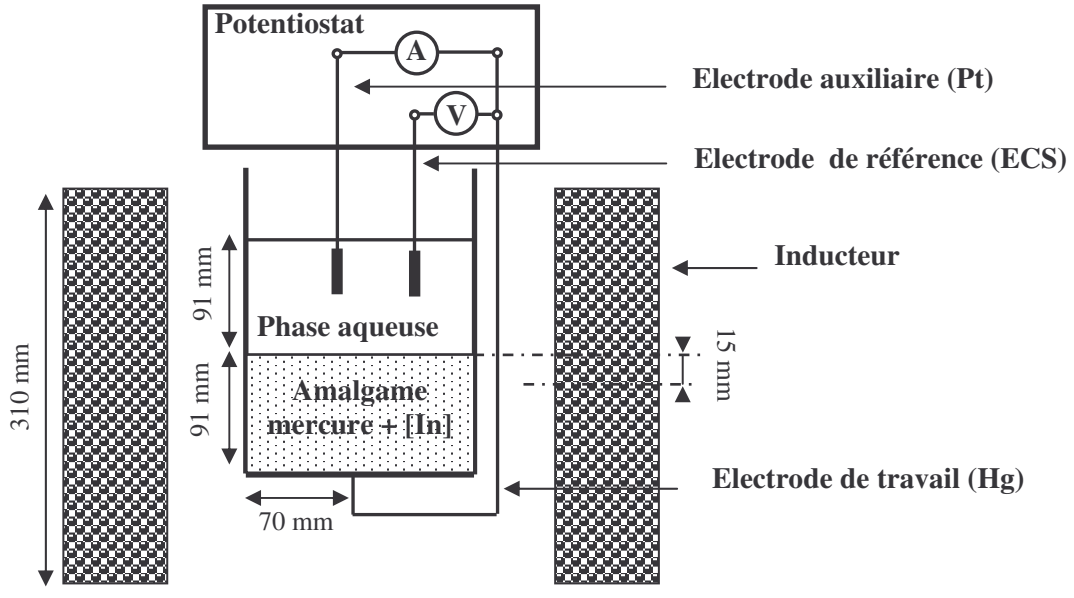


Figure A4.1 : Schéma de l'installation expérimentale

ANNEXE 5

Représentation de l'évolution du potentiel libre avant et après l'introduction de l'Indium dans le mercure

Après la mise en place du dispositif expérimental et l'installation dans l'électrolyte des électrodes de référence et auxiliaire. Nous mesurons le potentiel libre entre l'électrode de travail (mercure) et l'électrode de référence avant et après l'introduction de l'Indium. Cela permet de s'assurer que l'interface mercure électrolyte n'est pas oxydée, ce qui pourrait constituer une barrière au transfert de l'Indium. De plus, la mesure de ce potentiel après formation de l'amalgame mercure-Indium, donne la référence de potentiel par rapport à laquelle la surtension de 200 mV est fixée.

Pour une concentration d'Indium de 0,5 mol/l dissoute dans le mercure, Debray (1990) a mesuré un potentiel égal à –700 mV. Le résultat de nos mesures est en bon accord avec cette valeur. Il est représenté sur la figure A5.1. Avant l'introduction de l'Indium, le potentiel libre mesuré est de –28 mV et une fois l'Indium introduit dans le mercure $(t = 50\ s)$, le potentiel libre passe à –737 mV.

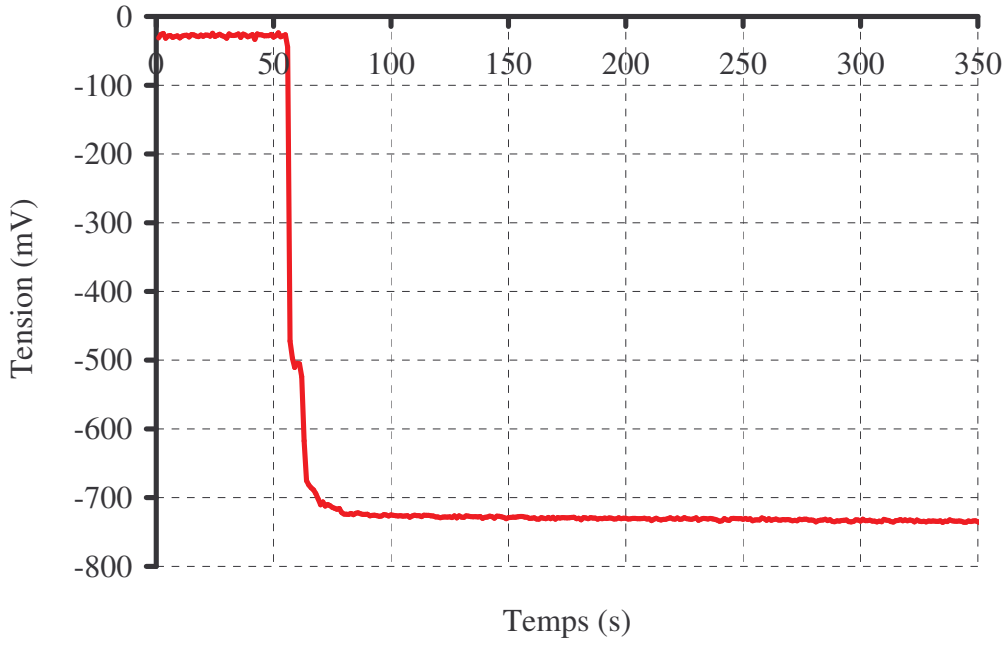


Figure A5. 1 : Représentation de l'évolution du potentiel libre, mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, avant et après l'introduction de l'Indium à t = 50 s.

ANNEXE 6

Etude de l'interaction entre un creuset en graphite et du Lithium

Nous présentons dans cette annexe une étude expérimentale pour voir si il est possible d'utiliser un creuset en graphite, pour faire fondre par induction électromagnétique un alliage métallique constitué d'Antimoine et de Lithium. Le problème qui se pose et qu'on redoute, c'est une possible interaction entre le creuset en graphite et le Lithium. Ceci est susceptible d'avoir des conséquences graves en cours d'expérience, qui peut entraîner la dérive de la composition du mélange métallique contenu dans le creuset, voir même la destruction du creuset en graphite.

Deux expériences sont réalisées. Elles consistent à élaborer un alliage constitué de 100 grs d'Antimoine et de 25 at. % de Lithium dans un creuset en graphite (hauteur = 100 mm, $Ø_{int}$ = 30 mm), puis en fin d'expérience après démoulage de l'alliage, on contrôle l'état de surface du creuset en graphite.

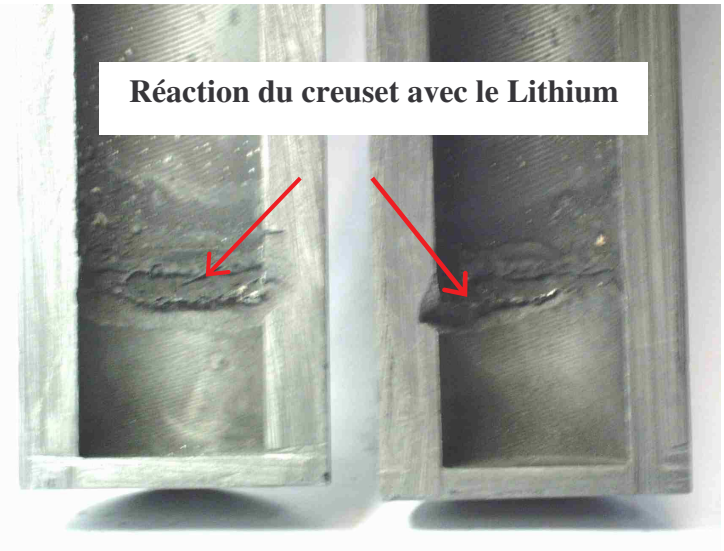
La première expérience est réalisée avec un creuset en graphite à grain fin de type ''Nuance ATJ'' et la seconde avec un creuset similaire avec en plus, un traitement protecteur de la surface du creuset. Le traitement consiste en un recouvrement de sa surface interne par un film aérosol (ACHESON). C'est un vernis réfractaire à base de nitrure de Bore se polymérisant à l'air.

Les étapes de l'expérience sont les suivantes : mettre l'Antimoine en morceau dans le creuset, fondre par induction électromagnétique, ajout du Lithium et brassage pendant 20 minutes

Le résultat des expériences est montré sur la figure ci-dessous. On voit que le creuset qui n'a pas été recouvert d'une couche de nitrure de bore est endommagé par le Lithium. Par contre, le creuset recouvert de nitrure de bore est resté intact, il n'a subi aucune détérioration.

La couverture des creusets en graphite d'une couche de nitrure de Bore permet d'éviter toute interaction du creuset avec les éléments contenus à l'intérieur du creuset. De plus, elle permet un démoulage plus facile de la charge en fin d'expérience.

Cas -1-



Cas -2-

Figure A6.1 : Coupe verticale de deux creusets en graphite, cas -1- le creuset est revêtu d'une couche de nitrure de Bore, cas -2- sans recouvrement.

ANNEXE 7

Evolution de la concentration de zirconium et de cérium dans la phase métallique

Les concentrations de zirconium et de cérium données dans cette annexe sont le résultat des analyses réalisées par I.C.P. optique des échantillons métalliques prélevés en cours d'expérience. Les expériences ont été réalisées avec et sans modulation du courant inducteur. Les concentrations sont exprimées en $mg.g^{-1}$ de métal et le temps en minute. L'incertitude liée aux mesures par I.C.P. optique est estimée à 2%. Le temps zéro du début des réactions correspond au moment où les phases métalliques et salines sont mises en contact.

Concentration de Zr pour l'expérience n°1 :

Concentration initiale de ZrF_4 dans le sel : 5 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 5 at. %

Expérience réalisée avec modulation du courant inducteur : $\beta = 0{,}57$, $f_2 = 4{,}8\ Hz$

$T_e = 990\ °C$, $I_{eff} = 466\ A$

t (min)	2	5	8	11	15	18.8	21	24.3	27	32
C_{Zr}	3	4,3	5,8	3,1	3,2	4,1	4	5.5	5	2,6

Concentration de Zr pour l'expérience n°2 :

Concentration initiale de ZrF_4 dans le sel : 5 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 5 at. %

Expérience réalisée avec modulation du courant inducteur : $\beta = 0{,}69$, $f_2 = 4{,}8\ Hz$

$T_e = 1020\ °C$, $I_{eff} = 466{,}7\ A$

t (min)	2	4	6	8	13	18	21	24,16	27	32
C_{Zr}	4,8	3,1	3,8	3,6	4	3,7	3,2	3,5	2,8	5,1

Concentration de Zr pour l'expérience n°3 :

Concentration initiale de ZrF_4 dans le sel : 5 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 5 at. %

Expérience réalisée sans modulation du courant inducteur

$T_e = 960\ °C,\ I_{eff} = 466\ A$

t (min)	2	4	6	13	17	20	24	28	35
C_{Zr}	3,7	5,8	7,7	6	6	6,7	6	5,4	6,8

Concentration de Zr pour l'expérience n°4 :

Concentration initiale de ZrF_4 dans le sel : 3 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 at. %

Expérience réalisée sans modulation du courant inducteur

$T_e = 1000\ °C,\ I_{eff} = 490{,}5\ A$

t (min)	0,5	0,83	1	1,5	2	3	4	5	10
C_{Zr}	5,2	7,5	6	5,8	8,6	7,8	7,4	0,7	8,4

Concentration de Zr pour l'expérience n°5 :

Concentration initiale de ZrF_4 dans le sel : 3 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 at. %

Expérience réalisée avec modulation du courant inducteur : $\beta = 0{,}65$, $f_2 = 4{,}8\ Hz$

$T_e = 970\ °C,\ I_{eff} = 454\ A$

t (min)	0,36	0,6	0,83	1	1,16	1,33	2	5	7	10
C_{Zr}	7,5	5,7	5,5	5,6	6,4	6,1	8,2	10	8,6	8,6

Concentration de Ce pour l'expérience n°6 :

Concentration initiale de CeF_3 dans le sel : 2 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 at. %

Expérience réalisée sans modulation du courant inducteur

$T_e = 970\ °C,\ I_{eff} = 478\ A$

t (min)	1	2	3	4	5	6	7	9	14	20
C_{Ce}	0,53	1,273	2,06	0,413	0,73	0,214	0,39	0,533	0,91	2,105

Concentration de Ce pour l'expérience n°7 :

Concentration initiale de CeF_3 dans le sel : 2 % mol.

Concentration initiale de Li dans le métal : 10 at. %

Expérience réalisée avec modulation du courant inducteur : $\beta = 0{,}39$, $f_2 = 4{,}8\ Hz$

$T_e = 980\ °C$, $I_{eff} = 459\ A$

t (min)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	5	7	12	25
C_{Ce}	4,575	6,16	4,265	5,71	3,41	6,92	4,66	7,365	6,78	5,37