



Sels fondus à Haute Température

21-26 June 2008

Centre Paul Langevin - AUSSOIS



École nationale supérieure
de chimie de Paris

UMR
7575



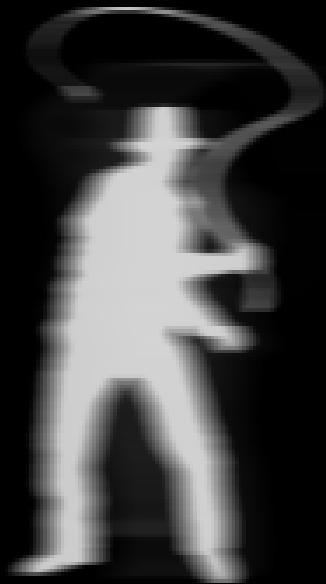
Les sels fondus : des milieux réactionnels d'avenir !

Gérard S. PICARD

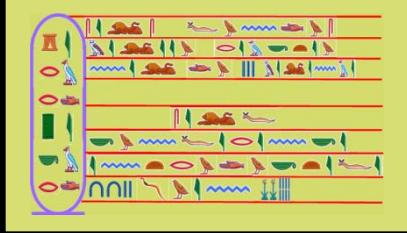
Un peu d'histoire.....

du XXI^{ème} siècle avant Jésus-Christ

au XXI^{ème} siècle après Jésus-Christ

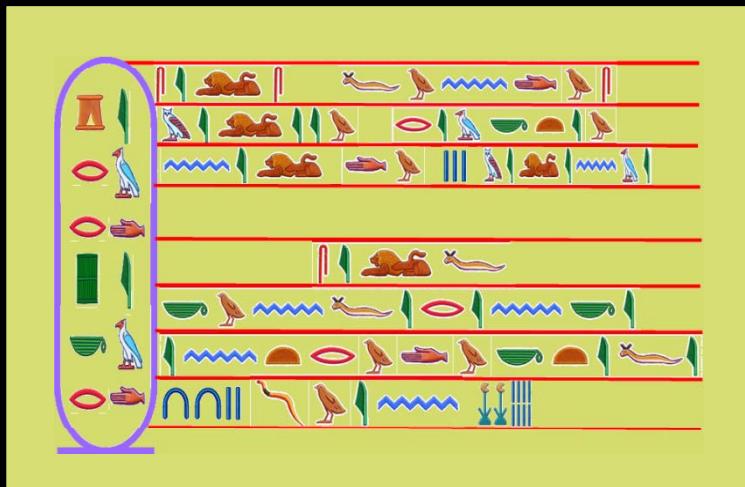


La source la plus ancienne que nous connaissons : un bas-relief provenant de fouilles effectuées par un archéologue de renom.....



Reproduction du bas-relief retrouvé dans le temple

Gé
ra
rd
Pi
ca
rd



Sels fondus :
milieux réactionnels
du troisième
millénaire

SELF
Conférence
introductive du
22 juin 2008

(Il semble toutefois, après expertise, que ce bas-relief soit un faux.....)

Se rappeler : les phases fondus sont inhérentes à notre vie sur cette planète à forte activité géologique

Les sels et oxydes fondus ont toujours été exploités par l'homme.....

Règne de la métallurgie dite ignée

(devenue depuis « pyrométallurgie »)

Dans le but d'obtenir des matériaux nécessaires à son bien-être (créations artistiques, vitres et vitraux,...) ou dans celui de réaliser des armes pour sa défense ou ses désirs de conquêtes.



Bronze cuivre fer (hittites)



XIII-XIVème siècle

le temps passe vite.....

.....les sels et oxydes fondus ont toujours été exploités par l'homme.....

et l'électrométallurgie

Au début du XIX^{ème} siècle

(la pyro- électrométallurgie étant celle qui nous intéresse !)



Alessandro Volta : Inventeur de la pile éponyme - 1800



Humphry Davy : isolation des alcalins et alcalinoterreux par électrolyse (pile galvanique) – 1807-1808



Michael Faraday : inventeur de la dynamo - 1820



Paul Louis-Toussaint Héroult: Electrolyse de l'aluminium - 1886
(Charles Martin Hall)



Henri Moissan: Electrolyse du fluor - 1886

LE DEVELOPPEMENT D'UNE CHIMIE NOUVELLE

Les origines en France.

Milieu du
XX^{ème} siècle

Introduction et développement de la Chimie Analytique (c'est-à-dire Chimie Raisonnée) par le professeur Gaston Charlot (membre de l'Académie des Sciences)

Naissance de « l'Ecole Charlot »

Differentes classes de solvants

Les sels fondus : nouveaux milieux réactionnels

Généralisation des concepts d'acido-basicité et d'oxydoréduction

Elargir les possibilités offertes par cette nouvelle classe de solvants pour résoudre des problèmes sociaux

Aspect « Chimie des Solutions »

Technique expérimentale privilégiée : l'Electrochimie

LE DEVELOPPEMENT D'UNE CHIMIE NOUVELLE

Un secteur de recherche clairement identifié

Expertise et savoir-faire (méthodologie et études expérimentales) reconnus au niveau international

Acquisition de connaissances fondamentales (données chimiques de base, concepts et mécanismes réactionnels)

En se préoccupant des questions économiques et sociétales à travers l'établissement de partenariats de recherche avec des industriels

LE DEVELOPPEMENT D'UNE CHIMIE NOUVELLE

Quelques exemples (fin du vingtième siècle):

dans le domaine de l'énergie :

pour le début des années 1980 (après le premier choc pétrolier):

- amélioration des performances des piles thermiques (Aerospatiale),
- augmentation de la stabilité thermique des mélanges nitrate-nitrite de sodium et la diminution de son effet corrosif par ajustement de sa composition (Centrale solaire THEMIS) avec EDF,
- les recherches liées à la préparation du fluor gazeux (fin des années 80 et début des années 90) avec COMURHEX,

dans le domaine des techniques séparatives :

- procédé de séparation des tétrachlorures de zirconium et de hafnium (fin du vingtième siècle) avec CEZUS,
- aspects retraitement du combustible usé avec le CEA (début du vingt-et-unième siècle)

LE DEVELOPPEMENT D'UNE CHIMIE NOUVELLE

Quelques exemples dans le domaine des métaux et matériaux (fin du vingtième siècle):

- procédés de séparations sélectives (traitement de la bauxite) de raffinage électrolytique, de suivi de process dans le cas de l'aluminium (Aluminium PECHINEY),
- traitement de minerais (METALEUROPE),
- obtention électrolytique de néodyme métal pour les aimants permanents (RHÔNE-POULENC),
- d'alliages lanthane-nickel pour le stockage d'hydrogène (RHÔNE-POULENC)

LE DEVELOPPEMENT D'UNE CHIMIE NOUVELLE

Quelques exemples récents

*implication forte dans les réacteurs du futur (IVème génération)
avec le réacteur TMS (CNRS-PACEN)*

*l'obtention électrolytique de l'aluminium sans émission
de CO₂ en utilisant des anodes inertes (ALCAN), procédé
innovant qui mobilise les pays producteurs,*

*la production directe par électrolyse d'hexafluorure
d'uranium (AREVA).*

**Chacun des intervenants de cet atelier pourra
vous en citer bien d'autres.....**

QUELLES SONT LES RAISONS QUI NOUS FORCENT À CONSIDÉRER DE NOUVEAUX MILIEUX RÉACTIONNELS ?

Nouvelles normes environnementales Technologies propres

(rejets faibles et/ou aisément recyclables), avec
retraitement des déchets



L'envol des prix de l'énergie et des matières premières

Richesse des propriétés physiques
et chimiques spécifiques
des sels fondus

→ Innovation



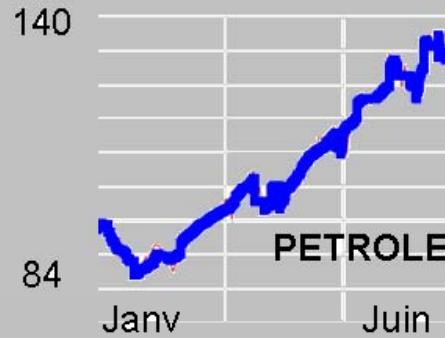
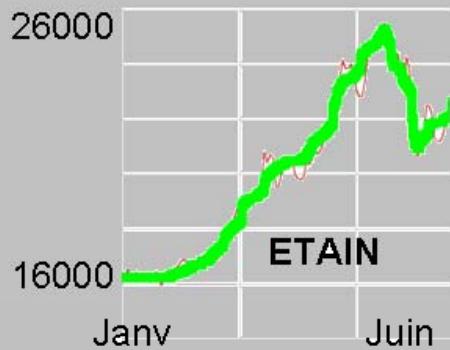
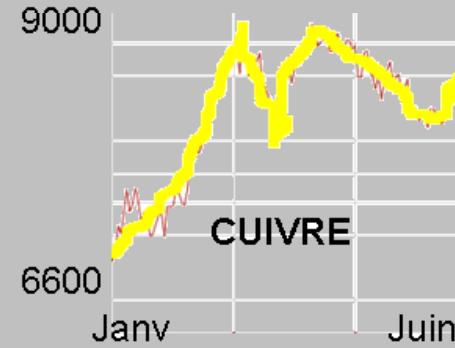
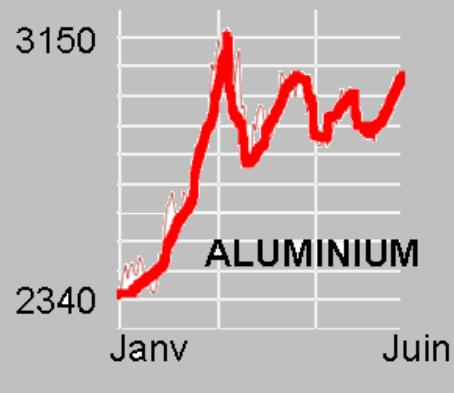
Recherche de nouveaux procédés dans
Le cadre d'un développement durable

→ Les sels fondus

(une alternative très séduisante pour le remplacement
des solvants actuels)

Augmentation du prix de l'énergie et des matières premières en 2008

en \$/t (métaux) et \$/b (pétrole)



et attention aux ressources.....

Intérêts spécifiques des sels fondus

Quelles sont les particularités des liquides ioniques hautes et basses températures ?

Richesse incomparable de leur chimie

Liquides ioniques en grand nombre et de natures différentes

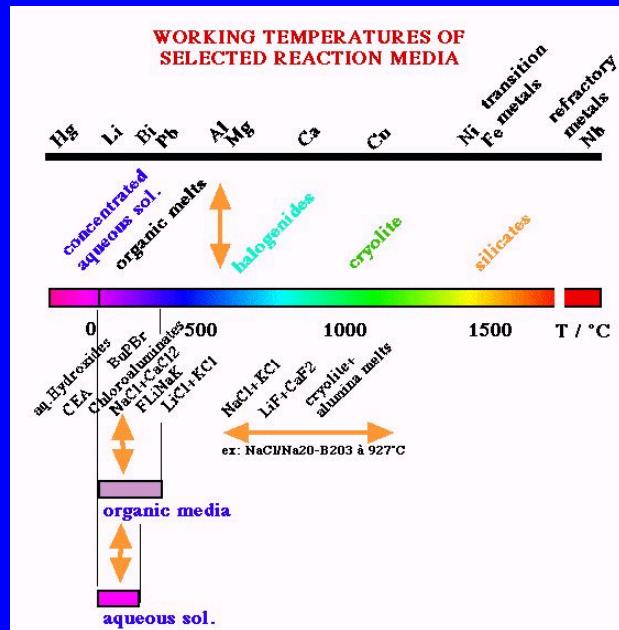
Propriétés solvatantes, acidobasiques et redox particulières

Du point de vue des procédés

Températures d'utilisation variées : de l'ambiente aux températures de fusion des silicates

Et bien d'autres encore

Plage de recouvrement avec les températures de fusion des métaux, cinétiques élevées dans le cas des hautes températures, stabilités permettant d'envisager des cycles thermiques dans les procédés, forte conductivité électrique (*procédés électrolytiques favorisés*), résistance aux radiations,...



Comment appréhender les sels fondus ?

dont l'inconvénient majeur est leur multiplicité

impose :



La définition de nouveaux concepts (quelles sont les bases de la pyrochimie ?)

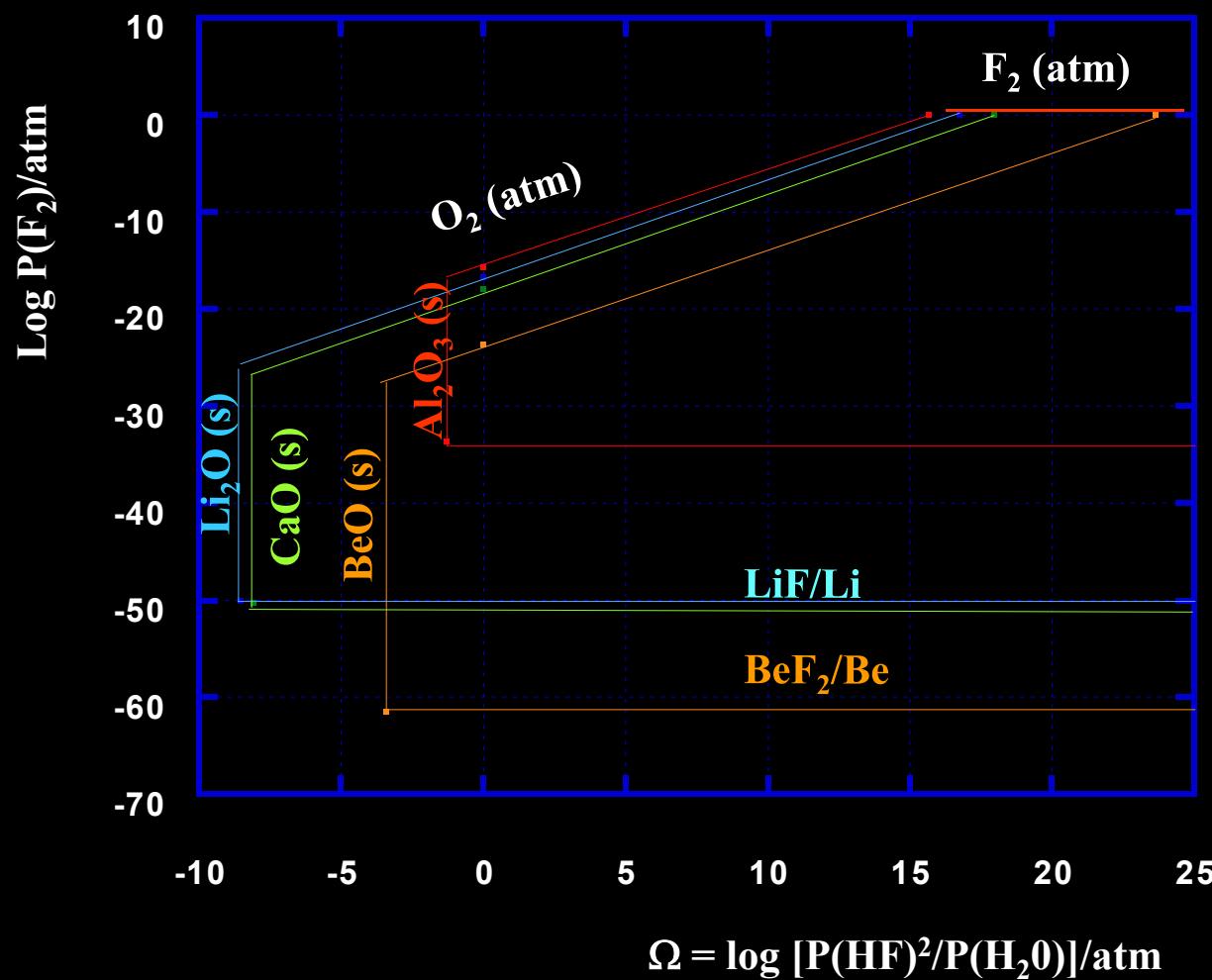


Comment relier ses concepts à ceux couramment utilisés en solutions aqueuses ?

.....et de s'adjoindre des moyens prédictifs (considérations thermodynamiques et structurales, modélisation)

.....tout en s'appuyant sur nos connaissances en Chimie Analytique (c'est-à-dire raisonnée) acquise dans le cadre des solutions aqueuses

Domaines de potentiel-oxoacidité accessibles dans LiF à $900^{\circ}C$, $4LiF-CaF_2$ à $800^{\circ}C$, $2LiF-BeF_2$ à $500^{\circ}C$ et $3NaF-AlF_3$ à $1000^{\circ}C$



Structure du sel

Solvatation due aux interactions entre les ions constitutifs du sel ou mélange fondu et ceux issus de la dissolution d'un composé, le soluté

La technique expérimentale qui s'impose est la RMN (et le RAMAN)

Elle permet :

d'atteindre la spéciation des espèces constitutives du milieu réactionnel, ainsi que leur dénombrement donc de caractériser de façon structurale et thermodynamique les équilibres qui interviennent dans un sel ou mélange donné

Cette technique est indispensable pour acquérir les données nécessaires à la compréhension du comportement chimique d'un mélange

Ex: caractérisation des milieux cryolithiques en présence d'alumine

Que recouvre le terme « modélisation » ?

Modélisation des atomes et molécules

Échelle de temps

- Mécanique et dynamique moléculaires

ps-ns *Basée sur les lois classiques de la mécanique – On ne peut ni créer ni rompre de liaisons-bien adaptée pour l'étude de quelques dizaines de milliers d'atomes – applicable aux sels fondus sous certaines conditions.*

- Mécanique et dynamique quantiques

fs-ps *Concernent les atomes et molécules (noyaux et électrons) – On peut créer et couper des liaisons (réactivité) – utilisable actuellement pour quelques centaines d'atomes.*

- Méthodes hybrides

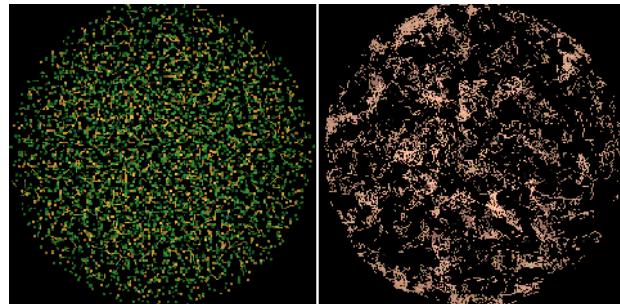
Que recouvre le terme « modélisation » ?

Modélisation des atomes et molécules (2)

Ce que l'on peut en attendre :

- des *informations structurales* (spéciation, cartes d'identité spectrales))
- des *grandeur énergétiques* (permettent d'alimenter des bases de données)
- des *grandeur de transport* (diffusion par exemple)

Possibilité de dénombrement et donc de détermination de constantes d'équilibre



Couplage avec des méthodes statistiques

Techniques importantes pour les études « amont »

Que recouvre le terme « modélisation » ? (2)

La simulation numérique - Son utilité : l'étude

- des lignes de courant
- des phénomènes de transport (thermique ou de matière)
- des profils de concentration sous contrainte d'électrolyse avec couplage thermodynamique
- des réactions biphasiques (en plein développement)
 - dégagement gazeux aux électrodes (H_2, F_2, O_2, \dots)
 - techniques séparatives (extraction liquide-liquide, bullage de gaz)

Technique indispensable au développement industriel d'un procédé (influence du design, aspect dimensionnel)

Particularité : études faites en aval, mais aussi en amont (facteur d'échelle très étendu)

Pour conclure

Les problèmes posés à la société actuelle (parfois cruciaux) suscitent en permanence la créativité des chercheurs vers de nouveaux procédés dits propres, plus performants et plus intégrés.

Cet atelier va vous offrir une formation complète sur les moyens d'étude des sels fondus et sur la stratégie que l'on se doit d'adopter : multidisciplinaire et multi-instrumentale.

Il va vous expliciter les grands axes actuels de Recherche & Développement dans ce domaine, tant du côté de la production d'énergie (nucléaire, PAC) que de celui des métaux et matériaux (production électrolytique, corrosion-passivation) et de celui des techniques séparatives sélectives et de retraitement.

Il vous signalera les problèmes qui restent à résoudre pour une pénétration importante des sels fondus dans le monde industriel

Cet atelier va vous fournir des exemples de méthodes d'exploitation de résultats (phases où les différents moyens d'étude se rejoignent en vue de la conception de nouveaux procédés).

Les cours et conférences qui vont vous être donnés sont à la pointe des recherches expérimentales et théoriques. Ils vous permettront de trouver les réponses à vos questions et de vous convaincre que :

**les sels fondus sont les milieux réactionnels
du troisième millénaire**

