



Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide

F. Patisson

► To cite this version:

F. Patisson. Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide. Matériaux. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2005. tel-00281476

HAL Id: tel-00281476

<https://theses.hal.science/tel-00281476>

Submitted on 22 May 2008

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 Lorraine

École doctorale EMMA

Science et ingénierie des matériaux

Mémoire présenté devant l'INPL pour obtenir le diplôme
d' **Habilitation à diriger des recherches**

par

Fabrice Patisson

Chargé de recherche au CNRS

CONTRIBUTION À LA MODÉLISATION DES RÉACTIONS ET DES RÉACTEURS GAZ-SOLIDE

soutenu publiquement le 6 septembre 2005 devant le jury constitué de

Monsieur Pierre Guigon rapporteur

Monsieur Jean-Bernard Guillot rapporteur

Monsieur Michel Soustelle rapporteur

Monsieur Denis Ablitzer examinateur

Monsieur Jean-François Baumard examinateur

Monsieur Jean-Pierre Birat examinateur

Monsieur Jean-Léon Houzelot examinateur

Laboratoire de science et génie des matériaux et de métallurgie – UMR 7584 CNRS-INPL

A Françoise

A Elsa

« La pataphysique est la science des solutions imaginaires, qui accorde symboliquement aux linéaments les propriétés des objets décrits par leur virtualité. »

Alfred Jarry

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici en tout premier lieu, sans grande surprise mais le plus sincèrement, Denis Ablitzer, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy. Il m'a accepté dans son équipe pour la préparation d'un DEA en 1983 et, si j'y suis toujours en 2005, c'est assurément que les choses se sont bien passées entre nous. Il a su me faire partager ce qu'il savait, connaissances et expériences, et me manifester sa confiance en permanence et son soutien en de multiples occasions. Sans verser dans les effusions, je souhaitais profiter de ce texte pour lui exprimer, un peu formellement, ma reconnaissance.

Je remercie vivement MM. Pierre Guigon, Jean-Bernard Guillot et Michel Soustelle de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de ce travail et MM. Jean-François Baumard, Jean-Pierre Birat et Jean-Léon Houzelot pour avoir accepté de l'examiner. Je sais que c'est toujours une lourde tâche, en particulier pour les rapporteurs. J'ai essayé de ne pas être trop long, mais pour le reste... vous jugerez. Je me permets ici d'ajouter un petit mot à destination de Jean-Léon Houzelot, le partenaire génie-chimiste de nos recherches communes, et de Jean-Pierre Birat, le partenaire industriel de mes recherches les plus récentes, pour leur dire combien j'ai apprécié de travailler avec eux.

Les travaux dont il va être question ont été réalisés au LSG2M, un laboratoire qui a beaucoup évolué dans cette période – signe de santé scientifique ? – changeant de configuration, de nom, de code, de taille, de directeurs, restant par contre mystérieusement fidèle à ses initiales... Que les collègues chercheurs, enseignants-chercheurs, thésards et ITA avec qui j'ai noué des relations d'amitié, de camaraderie ou simplement de collaboration scientifique sachent que j'ai apprécié ces relations et qu'elles ont pour partie contribué à mon épanouissement au travail. Je remercie plus particulièrement, parmi les plus proches, Alain Jardy dont j'ai partagé, entre autres, la trajectoire professionnelle, Patrick Dupin, Hervé Duval, Emmanuelle Laude, Fatah Hellal, Jean-Charles Louin ; parmi les plus anciens, Jean-Pierre Buren, Jean-Pierre Haeussler, Annie Huguin, Sylvie Bégin, Laurent Falk, Brian Lally, Alain Hazotte, Pierre Brunet, Hugues Dantigny ; parmi les plus récemment venus, Philippe Sessiecq, Pierre

Chapelle, Olivier Devisme, Laurence Strohmeier. Et je ne peux m'empêcher ici de me souvenir avec émotion de Philippe Nasiadka qui nous a quitté brutalement l'an dernier.

Comme le texte de ce mémoire devrait le montrer, si les recherches que j'ai conduites ont pu progresser, voire aboutir, c'est essentiellement grâce au travail des doctorants, post-doctorants et des étudiants qui s'y sont consacrés. Certains sont devenus des amis, la plupart ont continué leur chemin dans le domaine de la recherche, ils m'ont tous beaucoup apporté. Je remercie chaleureusement Anne-Gwénaëlle Guézennec, Arnaud Génin, Stéphane Hébrard, Yannick Ménard, Marie Debacq, Bernard Dussoubs, Jean-Christophe Huber, Frédéric Sbaffo, Jean Jourde, Jérôme Carré, Christophe Nicole, Stéphanie Aublet, Adil Kandil, Etienne Lebas, Magda Galant François, Laurence Sabatier, Jean-Jacques Froidefond et François Hanrot.

Le monde de la recherche est peut-être un tout petit monde, pour reprendre l'expression de David Lodge, mais qui a le mérite d'être très ouvert. Hors du laboratoire, parmi les personnalités extérieures que j'ai eu le plaisir de côtoyer, je voudrais citer ici Gilles Flamant, entre autres notre partenaire pour l'incinération et, dans le monde de l'industrie, quelques-uns des interlocuteurs avec qui j'ai aimé collaborer, Elisabeth Marlière, Gérard Baluais et François Nicolas. Et je n'oublie pas mes collègues des « solides divisés » de l'INPL, en particulier Hervé Muhr et Xavier Devaux.

Plus près de moi – en gardant le meilleur pour la fin ? – j'aimerais dire à Jean-Pierre Bellot, mon ami bien avant mon collègue, combien j'estime avoir eu de la chance de passer quelques heures avec lui...

Enfin, je terminerai en m'adressant à vous, cher lecteur qui achevez ces lignes, pour vous remercier par avance de l'intérêt que vous portez à ce tapuscrit et donc à mon travail.

F.P.

SOMMAIRE

1. Introduction	13
1.1. Rétrospective.....	13
1.2. Environnement.....	14
1.3. Thématique scientifique	14
 2. Les réactions gaz-solide	 19
2.1. Contexte et enjeux.....	19
2.2. Les phénomènes physiques et leur représentation	20
2.2.1. La réaction chimique	21
2.2.2. Les phénomènes de diffusion.....	29
2.2.3. Le transfert de chaleur	35
2.3. La modélisation mathématique des réactions gaz-solide.....	38
2.3.1. Revue bibliographique.....	38
2.3.2. La loi des temps caractéristiques additifs	42
2.3.3. Le modèle « Boulet »	44
2.4. Conclusion	51
 3. Modélisation des réacteurs	 53
3.1. Objectifs.....	53
3.2. Principes généraux	55
3.3. Cas traités.....	60
3.3.1. Pyrolyse du charbon en four tournant : la démarche complète.....	60
3.3.2. Le four à lit coulant : modéliser pour comprendre et optimiser un procédé	63

3.3.3. L'incinération des ordures ménagères : un couplage entre codes.....	70
3.3.4. Modélisation d'une thermobalance : l'expérience assistée par le calcul.....	75
3.3.5. La fabrication d'UO ₂ : prédire une granulométrie grâce aux bilans de population	78
3.4. Conclusion.....	83
4. La formation des polluants	85
4.1. Introduction.....	85
4.2. L'évolution des métaux lourds lors de l'incinération des ordures ménagères.....	85
4.3. La formation des poussières de four électrique d'aciérie	87
4.3.1. Les mécanismes de formation des poussières dans un four électrique à arc.....	88
4.3.2. L'éclatement de bulles de gaz à la surface d'un liquide.....	90
4.4. Conclusion.....	94
5. Conclusion générale	95
6. Perspectives	99
Références	103

NOTATIONS

A	réactif gazeux
a	coefficient stœchiométrique
a_0, a_{ext}, a_v	aire volumique initiale, aire volumique externe, aire volumique de la surface réactionnelle /m ⁻¹
B	réactif solide
b	coefficient stœchiométrique
c_i	concentration molaire en i /mol m ⁻³
$c_{A\infty}$	concentration molaire en A dans le gaz externe /mol m ⁻³
c_{B_0}	concentration molaire initiale en B /mol m ⁻³
c_{B_0r}	concentration molaire apparente initiale en B , par unité de volume de réacteur /mol m ⁻³
c_{pV}	chaleur volumique de la particule /J m ⁻³ K ⁻¹
c_t	concentration molaire totale de la phase gazeuse /mol m ⁻³
$D_{A(Q)}$	coefficient de diffusion de A à travers la couche de produit Q /m ² s ⁻¹
D_e	diffusivité effective /m ² s ⁻¹
D_{eA}	coefficient de diffusion effectif de A dans la particule /m ² s ⁻¹
D_{ej}	coefficient de diffusion effectif du binaire i - j /m ² s ⁻¹
$D_{ek\bar{i}}$	coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour l'espèce i /m ² s ⁻¹
$\mathcal{D}_{ij}$	coefficient d'interdiffusion i - j /m ² s ⁻¹
D_{im}	coefficient de diffusion de i dans le mélange gazeux /m ² s ⁻¹
$D_{k\bar{i}}$	coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i /m ² s ⁻¹
E_a	énergie d'activation /J mol ⁻¹
d_p	diamètre de particule /m
f	facteur correctif pour la non-équimolarité
$f(R_p)$	fonction de distribution des rayons des pores
H	hauteur /m
$I, \mathcal{J}$	composé inerte gazeux, solide

K_A, K_P, K_{eq}	constantes d'équilibre /unité variable
k_0	facteur de fréquence de la constante de vitesse k_r /unité variable
k_g	conductance de transfert de matière externe /m s ⁻¹
k_r	constante de vitesse d'un processus réactionnel /unité variable
l	ordre partiel de la réaction par rapport à P
$l(R_0)dR_0$	longueur totale des pores de rayon R_0 par unité de volume /m ⁻²
l_s	dimension caractéristique du solide /unité variable
M_i	masse molaire de i /kg mol ⁻¹
m	coefficient, « ordre » de la réaction par rapport au solide
m_0	masse initiale de l'échantillon /kg
m_B, m_{B_0}	masse (initiale) de B dans l'échantillon /kg
N_i	densité de flux molaire de l'espèce i , /mol s ⁻¹ m ⁻²
N_t	densité de flux molaire totale /mol s ⁻¹ m ⁻²
n	ordre partiel de la réaction par rapport à A
P	produit gazeux
p	coefficient stoechiométrique
p	pression /Pa
p_A, p_P	pression partielle en A , en P du gaz /Pa
Q	produit solide
Q_v	flux volumique /m ³ s ⁻¹
q	coefficient stoechiométrique
R	constante des gaz parfaits /J K ⁻¹ mol ⁻¹
R_0, R_p	rayon (initial) d'un pore cylindrique /m
R_r	rayon de l'interface B/Q /m
r_s	vitesse molaire surfacique d'un processus réactionnel /mol s ⁻¹ m ⁻²
r_v	vitesse molaire volumique de la transformation /mol s ⁻¹ m ⁻³
r_{X_B}	dérivée temporelle du taux de conversion /s ⁻¹
r_{V_r}	vitesse molaire de réaction par unité de volume de réacteur / mol s ⁻¹ m ⁻³
S	section /m ²

$s(x_B)$ fonction d'évolution de l'aire de la surface réactionnelle
 T température /K
 t temps /s
 t_{X_B} , $t_{X_B=1}$ temps mis pour atteindre un degré de conversion X_B , temps de conversion complète /s
 V_p volume de la particule /m³
 v_{mB} , v_{mQ} volume molaire du composé B , du composé Q /m³ mol⁻¹
 w_{B0} titre massique initial en B dans l'échantillon
 X_B , x_B taux de conversion du solide B , taux de conversion local du solide B
 $x_{A,eq}$ titre molaire en A dans le gaz à l'équilibre
 x_i titre molaire en i du gaz
 y variable de calcul
 $\mathcal{Z}$ rapport stœchiométrique des volumes molaires
 z distance axiale /m

Symboles grecs

Δm perte de masse de l'échantillon /kg
 Δm_f perte de masse finale de l'échantillon /kg
 $\Delta_r H$ enthalpie de réaction /J mol⁻¹
 ε , ε_0 porosité (initiale) du solide
 $\varepsilon_{>R_0}$ fraction de la porosité constituée de pores de rayon supérieur à R_0
 λ_e conductivité thermique effective /W m⁻¹ K⁻¹
 i coefficient stœchiométrique relatif à l'espèce i
 σ^2 rapport de la résistance diffusionnelle gazeuse sur la résistance chimique
 tortuosité du solide
 τ , τ_{dif} , τ_{ext} temps caractéristiques de réaction chimique, de diffusion, de transfert externe /s

τ_{dif} temps caractéristique de diffusion /s

τ temps caractéristique de réaction chimique /s

Ψ facteur de structure du solide

1. INTRODUCTION

1.1. Rétrospective

Mon premier travail de recherche s'intitulait « Modélisation physico-chimique et thermique de l'opération d'agglomération des minerais de fer ». Il s'agissait de mon sujet de doctorat (Patisson, 1987), préparé au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques (LSG2M) à l'Ecole des Mines de Nancy (ENSMN) sous la direction du Professeur Denis Ablitzer, en collaboration avec l'Irsid et dans le cadre d'un Groupement scientifique soutenu par le CNRS. Si j'y reviens aujourd'hui ce n'est pas par nostalgie, ni pour élucider si ce sujet, ce laboratoire, ce cadre de recherche décidèrent de mon avenir professionnel, mais parce que les mots mêmes du titre de la thèse me serviront ici de mots-clés introductifs.

La modélisation mathématique tout d'abord, que nous avons très tôt pratiquée dans l'équipe de Denis Ablitzer, est un outil puissant pour analyser et optimiser les procédés. Si elle repose sur la description des processus physicochimiques et thermiques réels, elle permet en outre de comprendre et de quantifier ces processus. L'agglomération des minerais de fer, ensuite, est l'opération sidérurgique destinée à préparer la charge du haut fourneau. Il s'agit donc d'un procédé, de type pyrométallurgique, de transformation de la matière. L'aggloméré produit n'est pas un matériau fini, simplement un solide intermédiaire qui doit présenter les qualités requises en aval par ses utilisateurs. Modélisation, physicochimie, thermique, procédés, pyrométallurgie, relations industrielles, sont autant de termes qui conviennent encore, avec d'autres naturellement, pour définir mon activité de recherche actuelle.

On aura compris à la lecture de ce qui précède que mon activité s'inscrit dans une certaine continuité d'environnement et thématique. J'ai en effet choisi, quand j'ai obtenu en mars 1988 un poste de Chargé de recherche au CNRS, de demeurer au LSG2M et j'y travaille depuis cette date. Mon intégration au CNRS fut l'occasion de définir un programme et un domaine scientifique, l'étude des réactions hétérogènes gaz-solide et des procédés pyrométallurgiques qui les mettent en œuvre, qui constituent depuis l'essentiel de ma thématique scientifique.

1.2. Environnement

Le LSG2M est une Unité mixte de recherche (UMR 7584 CNRS-INPL) d'environ 70 personnes qui, à l'occasion de son renouvellement au 1^{er} janvier 2005, a changé de directeur (aujourd'hui P. Archambault). Ce renouvellement fut l'occasion de préciser notre projet scientifique et de confirmer notre positionnement thématique sur un axe de recherche unique : « Procédés et produits métallurgiques : conception, élaboration, traitements ». Le changement de nom de laboratoire intervenu en 2001 (Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie) reflète notre attachement à la métallurgie en tant que science riche de concepts utilisables dans un vaste champ d'applications. Mon activité propre de recherche s'inscrit tout à fait dans cette perspective. Elle n'est pas pour autant au cœur des activités du Laboratoire, elle se situerait plutôt, dans la filière métallurgique qui va de l'élaboration au traitement et à la mise en forme, en extrême amont.

Le Groupe Thématique 1 (15 personnes), dont je fais partie, développe depuis maintenant une quinzaine d'années une thématique scientifique qui lui est propre : le *génie des procédés d'élaboration des matériaux*. Celle-ci, lieu de rencontre du génie des procédés et du génie métallurgique, est aujourd'hui bien reconnue dans son originalité au plan national et souvent identifiée à notre groupe de recherche. Ce groupe, dirigé par Denis Ablitzer, est constitué de 6 chercheurs et enseignants chercheurs (Denis Ablitzer, Jean-Pierre Bellot, Pierre Chapelle, Alain Jardy, Philippe Sessieq et moi-même) soutenu par un assistant ingénieur, une secrétaire et 7 doctorants (2005). Nous avons chacun défini nos thèmes de recherche spécifiques, comme la « *Transformation de la matière par réactions gaz-solide* » en ce qui me concerne, mais nous travaillons ensemble, souvent par des co-encadrements de thèses, sur de nombreux sujets. C'est ainsi que j'interviens, aux côtés de Philippe Sessieq dont c'est le thème principal, dans le domaine « Procédés propres » que nous avons récemment introduit dans nos activités.

1.3. Thématique scientifique

Je m'intéresse, comme je l'ai déjà mentionné, à l'étude des réactions hétérogènes gaz-solide et des procédés pyrométallurgiques qui les mettent en œuvre. Il s'agit d'une approche pluriscale, schématisée par la figure 1.1, qui associe modélisation théorique et expérimentation :

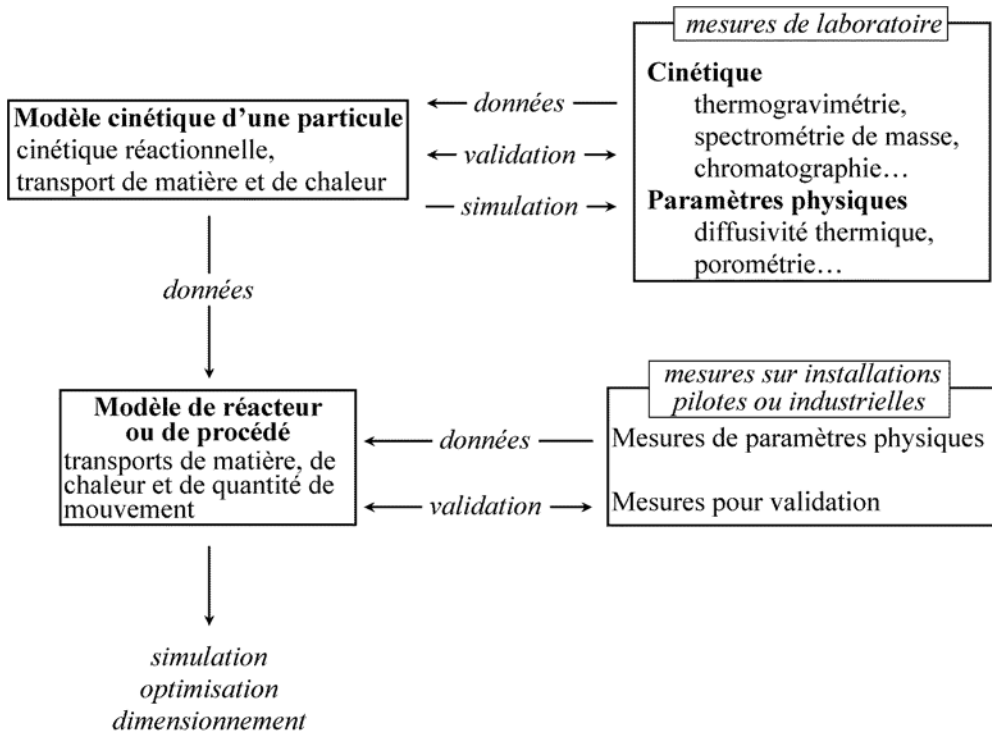


Figure 1.1 – Approche suivie

- Je cherche d'une part à déterminer les mécanismes et les étapes cinétiques limitantes de la réaction d'une *particule* (de taille typiquement millimétrique) de solide poreux dans son environnement gazeux. A cet effet, j'utilise pour l'expérimentation la thermogravimétrie, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, et je conçois des modèles cinétiques prenant en compte les différentes résistances au transfert de matière, l'effet thermique éventuel de la chaleur de réaction sur ce transfert de matière et les possibles variations texturales du solide en cours de réaction.
- D'autre part, je prolonge ces études par la modélisation mathématique des réacteurs et des *procédés* industriels basés sur ces réactions. Il s'agit alors de développer, au niveau du procédé, des modèles numériques pour simuler, dimensionner et optimiser les unités. Les modèles cinétiques particuliers précédents sont intégrés aux modèles de procédés. Les codes numériques pour résoudre les équations des bilans couplés de matière, chaleur et de quantité de mouvement sont le plus souvent des codes maison basés sur la méthode des volumes finis, mais j'ai aussi recours, lorsque le problème s'y prête, à des codes commerciaux. Enfin, les modèles sont systématiquement validés : les

résultats calculés sont comparés aux mesures que nous réalisons pour cela sur les installations pilotes ou industrielles.

Cette approche, fondée sur une modélisation mathématique détaillée, s'appliquant aux niveaux les plus locaux grâce à la résolution d'équations de conservation aux dérivées partielles, n'est naturellement pas la seule possible. C'est simplement celle que j'ai le plus pratiquée. Des outils d'analyse des procédés plus globaux, basés sur les droites et les courbes opératoires, par exemple, peuvent utilement la compléter ou être une première étape pour dimensionner un réacteur ou identifier et hiérarchiser les phénomènes prépondérants.

Quoique commune à la plupart des opérations de recherche auxquelles j'ai pris part, opérations listées dans le tableau 1 plus loin, la démarche représentée par la figure 1.1 n'a cependant pas été appliquée systématiquement pour toutes les études. Le tableau suggère que certains sujets ne sont concernés que par l'étude des mécanismes au niveau des particules, par exemple, et que, pour d'autres, les réactions gaz-solide ne sont que secondaires dans le problème abordé.

Je voudrais à ce stade faire quelques commentaires relatifs au choix tant d'une thématique scientifique que des sujets de recherche traités. Je suis, certainement comme beaucoup de chercheurs, le plus souvent partagé entre le désir d'aller toujours plus loin dans la spécialisation à l'intérieur d'un domaine qui m'est déjà familier et par la curiosité que suscite la nouveauté de domaines que je connais peu. Les deux sont source de satisfaction : impression de maîtrise dans le premier cas, impression de découverte dans le second. En termes d'efficacité cependant, la spécialisation l'emporte certainement dans un système où l'évaluation repose en premier lieu sur le nombre des publications. Un autre facteur intervient : la demande externe. Dans un laboratoire comme le LSG2M, reconnu et exerçant son activité dans un domaine d'intérêt industriel, nous avons en règle générale l'avantage d'être sollicité plus que nous ne sollicitons. Face à une demande de nouvelle étude venant d'un partenaire industriel, nous discutons, outre les aspects financiers, le contenu du sujet dans lequel chacune des parties doit trouver son compte. En se référant à la figure 1, on peut dire schématiquement que l'industriel sera plus souvent intéressé par un modèle de procédé, alors que le progrès ou la nouveauté scientifique apparaîtront plus souvent lors des études de mécanismes. La liste des opérations de recherche du tableau 1 est le résultat, en ce qui me concerne, de tous ces facteurs. On y trouve une unité thématique à travers des sujets variés, résultant de collaborations industrielles ou de notre propre initiative.

Pour compléter la présentation précédente, axée sur la démarche, le domaine d'activité et les sujets de recherche, il est sans doute utile de répertorier ici brièvement les questions scientifiques en jeu.

- *Réactions chimiques hétérogènes* : Quels sont les produits et les intermédiaires ? Y a-t'il des limitations thermodynamiques ? Quels sont les mécanismes limitants ? Où se situent la ou les interfaces réactionnelles et comment évoluent-elles ? Comment caractériser la structure poreuse et son évolution ?
- *Transport de matière et de chaleur* : Quels sont les modes de transport (convection, diffusion) et de transfert (entre phases, lors d'une réaction) mis en jeu ? Quelles sont leurs vitesses respectives, comment les mesurer, les modéliser, avec quel degré de précision ?
- *Écoulement et transport de quantité de mouvement* : Comment circulent gaz et solide (visualisation, mesure de vitesse) ? Comment modéliser les écoulements d'un gaz en milieu poreux, d'un solide granulaire, de particules solides dans un gaz ?
- *Couplages*. Entre transports de matière, de chaleur et de quantité de mouvement : Comment interagissent les processus ? Les couplages sont-ils forts ou faibles ? Comment les traiter lors de la modélisation ? Entre échelles de description : Comment intégrer un modèle de pores à un modèle de particule, un modèle de particule à un modèle de réacteur ?
- *Méthodes numériques* : Quelle méthode utiliser pour résoudre le système d'équations aux dérivées partielles ? Quel algorithme convient ou faut-il écrire ? Quel code utiliser ou développer pour résoudre le problème global ?

Le lecteur remarquera que la liste ci-dessus comporte beaucoup de comment et aucun pourquoi. Sans doute est-il plus facile de répondre à la question du comment qu'à celle du pourquoi, mais discuter de cet aspect déborde assurément du cadre de ce mémoire...

Celui-ci est organisé en quatre chapitres. Le chapitre deux analyse les réactions gaz-solide, des mécanismes mis en jeu à leur représentation et à leur simulation à l'échelle des particules. Le troisième traite de la modélisation des réacteurs mettant en œuvre ces réactions, en passant en revue la plupart des procédés que j'ai étudiés. Enfin, avant de conclure, un court quatrième chapitre est consacré à deux procédés que nous avons abordés sous un angle un peu particulier, celui de la formation des polluants.

Tableau 1 – Liste des opérations de recherche auxquelles j'ai participé

Sujet	Dates Participants	Partenaires
Modélisation de l'opération d'agglomération des minerais de fer	1984-1988 F. Patisson	Irsid CNRS
Mise au point d'une méthode de mesure de la diffusivité effective de gaz dans des sphères poreuses	1985-1990 J.J. Froidefond	Irsid CNRS
Modélisation de l'opération de grillage-agglomérant des minerais de zinc	1985-1991 J.P. Bellot, F. Patisson	Metaleurop MRT
Modélisation de la pyrolyse du charbon en four tournant	1989-1995 F. Hanrot, E. Lebas	Centre de Pyrolyse de Marienau, CNRS
Développement du modèle « Boulet » simulant le comportement cinétique et thermique d'une particule en réaction	1991-1998 F. Patisson, F. Scaffo	
Etude cinétique de l'oxydation du sulfure de zinc	1991-1995 M. Galant François	
Modélisation du four à lit coulant pour la production de tétrafluorure d'uranium	1991-2002 L. Sabatier, S. Aublet, J. Jourde, B. Dussoubs	Comurhex Péchiney
Modélisation de l'hydrofluoruration du dioxyde d'uranium en four tournant	1992-1995 C. Nicole, F. Scaffo	Comurhex
Etude des mécanismes de genèse des poussières au four électrique d'aciérie	1996-2004 J.C. Huber, A.G. Guézennec	Irsid
Modélisation d'une thermobalance	1996, 1999-2004 J. Carré, A. Génin	Programme Infotherm
Modélisation de la pyrohydrolyse réductrice du difluorure d'uranyle en four tournant	1997-2003 M. Debacq, S. Hébrard	Cogema, FBFC, CEA
Etude du comportement des métaux lourds pendant l'incinération des ordures ménagères	1999 → Y. Ménard, A. Asthana	ADEME CNRS
Etude de la réduction des minerais de fer par l'hydrogène	2004 → O. Devisme, D. Wagner	Union européenne (6 ^e PCRD)

2. LES REACTIONS GAZ-SOLIDE

2.1. Contexte et enjeux

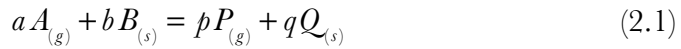
Les réactions gaz-solide sont à la base de nombreux procédés industriels de transformation de la matière d'importance économique majeure. En excluant le domaine de la catalyse hétérogène, on peut citer la combustion des solides, l'incinération des déchets, l'absorption des gaz acides, le dépôt réactif en phase vapeur... En pyrométallurgie, on trouve notamment le traitement des minerais par calcination, grillage oxydant, réduction, l'oxydation des métaux, la pyrolyse du charbon, l'oxydation du coke. Dans la plupart des cas, les caractéristiques cinétiques et thermiques de la ou des réactions mises en jeu contrôlent directement la productivité des installations et imposent leurs exigences pour la conduite du procédé (intervalle de température à respecter, profil de débit et de composition du gaz à contrôler, etc.). On comprend donc tout l'intérêt économique de connaître et de maîtriser les réactions et leur cinétique. Si l'on souhaite de plus construire un modèle de simulation du réacteur, dont nous verrons au chapitre 3 quels bénéfices il peut procurer, il faudra généralement faire appel dans ce modèle à un sous-ensemble décrivant spécifiquement la réaction impliquée (cf. figure 1.1). C'est dans ce contexte que j'ai le plus souvent abordé l'étude des réactions gaz-solide : connaître la réaction pour utiliser les résultats dans un modèle de réacteur.

Du point de vue scientifique, les réactions gaz-solide représentent par ailleurs en elles-mêmes un domaine d'étude intéressant à plus d'un titre. Elles relèvent à la fois de la cinétique chimique et physique, de la thermique et de la thermodynamique. Les processus physiques mis en jeu sont nombreux, couplés entre eux, parfois mal connus et difficiles à décrire. Les solides poreux traités (particules et poudres), qu'ils soient naturels, industriels ou synthétiques, n'échappent pas à la complexité du réel : formes et tailles irrégulières, absence de structure, difficulté de définir des variables macroscopiques moyennes. Enfin, le déroulement des réactions peut présenter des caractéristiques assez inhabituelles : comportement autocatalytique, instabilités, changements de régime...

Dans ce qui suit, nous nous pencherons sur le détail des phénomènes physicochimiques que cache le vocable global « réaction gaz-solide ». Nous verrons comment les représenter mathématiquement avec, dans la mesure du possible, le souci d'associer la simplicité à la pertinence physique. Enfin, nous nous attarderons un peu sur un modèle de simulation du comportement d'une particule en réaction que j'ai développé.

2.2. Les phénomènes physiques et leur représentation

Une particule poreuse est généralement constituée d'un ensemble de grains, de différentes tailles, séparés par la porosité. Ces grains, s'ils sont eux-mêmes poreux, peuvent être considérés comme un ensemble des cristallites denses et de pores. Une représentation possible du solide est alors celle de la figure 2.1, où la particule est en fine un agglomérat de grains denses de différentes tailles. Considérons qu'à l'intérieur d'une telle particule immergée dans un gaz se déroule la réaction



où A et B sont les réactifs gazeux et solide, P et Q les produits, et a , b , p , et q les coefficients stœchiométriques, et examinons les phénomènes physico-chimiques et thermiques qui ont lieu.

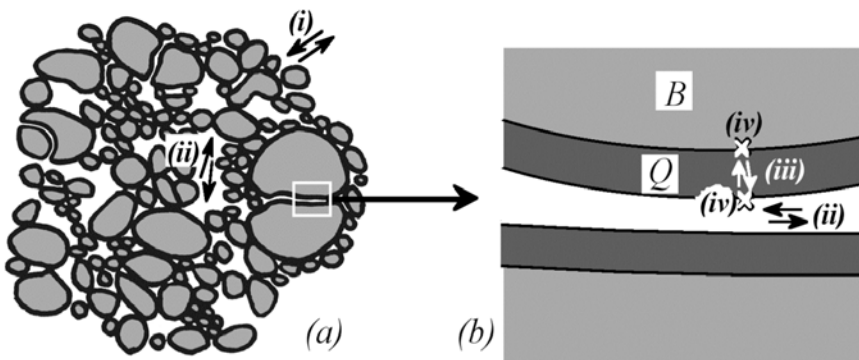


Figure 2.1 – Représentation schématique d'une particule poreuse (a), d'un pore (b), et des étapes du transport de matière (i à iii) et de la réaction (iv)

Avant de réagir avec le solide B , le gaz réactif A doit être transporté jusqu'au lieu de la réaction par (i) transfert du sein du gaz externe à la surface de la particule et (ii) diffusion à travers les pores intergranulaires. Au niveau des grains, la réaction chimique (cf. § 2.2.1) peut elle-même être décomposée en étapes d'adsorption, de réaction proprement dite et de désorption, et fait généralement intervenir une dernière étape de transport (iii), à travers la couche de solide produit Q , qui peut être dense ou poreuse. Le gaz produit P est quant à lui désorbé, puis évacué à travers les pores et vers l'extérieur. Chacune de ces étapes possède sa cinétique propre et peut limiter, ou contribuer à limiter, la vitesse globale de transformation. L'intervention d'étapes de transport de matière (i à iii) pour apporter des réactifs et évacuer des produits est une caractéristique essentielle des réactions hétérogènes.

Si la réaction est exo- ou endothermique, ou bien si interviennent des variations de la température externe, les phénomènes de dégagement ou de consommation de chaleur par la réaction, de transfert de chaleur dans la particule et vers l'extérieur, se superposent aux processus de transport de matière.

Enfin, une caractéristique de nombreuses réactions gaz-solide est l'évolution de la structure poreuse du solide en cours de réaction. Cette évolution peut provenir de contraintes externes, de frittage à haute température ou, pour ce qui nous intéresse ici, de la réaction chimique elle-même. La transformation de la phase solide B en une nouvelle phase solide Q , de volume molaire différent, modifie la morphologie du solide au niveau des grains, des pores et parfois de la particule.

Cette variété dans les phénomènes physiques mis en jeu explique qu'il soit difficile de rendre compte des transformations dans toute leur complexité, même si les recherches actuelles tendent à s'approcher de cet objectif. Nous allons maintenant passer en revue de manière plus détaillée ces différents phénomènes, en montrant comment on peut les appréhender expérimentalement et les décrire mathématiquement.

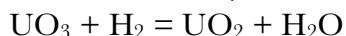
2.2.1. La réaction chimique

Quelle réaction ?

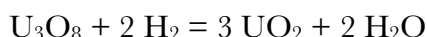
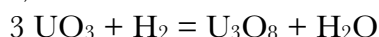
La première tâche est d'identifier réactifs et produits, de déterminer si la réaction est unique ou si elle a lieu en différentes étapes, avec des intermédiaires stables, si elle est réversible ou non, si elle est exo- ou endothermique. On utilise à cet effet la thermodynamique pour préciser les

domaines de stabilité des phases, les conditions de température et de composition gazeuse favorables et l'enthalpie de la réaction. Pour identifier les produits et les intermédiaires solides, on a recours à la diffraction des rayons X, à l'analyse chimique ou encore à la microanalyse par microsonde électronique. Voici quelques exemples, parmi les réactions que nous avons étudiées.

- La réduction du trioxyde d'uranium par l'hydrogène

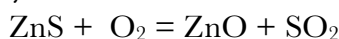


pour laquelle nous avons mis en évidence, comme Le Page et Fane (1974) l'intermédiaire U_3O_8 entre les deux réactions successives



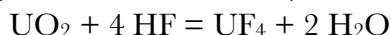
sans ambiguïté par diffraction des rayons X sur des échantillons partiellement convertis (Aublet, 1995). Les trois phases solides ne coexistent simultanément dans aucun échantillon. La première réaction doit être achevée pour que débute la seconde. Notons par ailleurs à propos de la seconde réduction que Perrin (2002) a récemment identifié U_4O_9 comme intermédiaire supplémentaire.

- L'oxydation du sulfure de zinc s'écrit



mais, dans une certaine gamme de température et de pression partielle de SO_2 , on forme du sulfate ou un oxysulfate de zinc au lieu de la zincite (Allay, 1982).

- L'hydrofluoruration du dioxyde d'uranium



est une réaction réversible à haute température. Il nous a fallu analyser de manière critique les données thermodynamiques avant de pouvoir déterminer de manière fiable l'énergie de Gibbs, la constante d'équilibre et l'enthalpie de la réaction (Jourde, 2000 ; Dussoubs et coll., 2003a).

La deuxième tâche est de déterminer la cinétique : il s'agit en fait d'obtenir une loi cinétique, c'est-à-dire une expression mathématique de la vitesse de réaction, de préciser la surface réactionnelle et les étapes limitantes de la réaction elle-même (hors étapes de transport, donc en régime dit chimique).

Comment l'étudier expérimentalement ?

La technique expérimentale de référence en cinétique hétérogène est la thermogravimétrie. La mesure précise du poids d'un échantillon en réaction

fournit la variation de masse en fonction du temps, dont on peut déduire les courbes $X_B(t)$, $dX_B/dt(t)$, $dX_B/dt(X_B) \dots$ X_B est le taux de conversion de B , défini par

$$X_B = 1 - \frac{m_B}{m_{B_0}} \text{ et égal à } \frac{\Delta m}{\Delta m_f} \text{ avec } \Delta m_f = w_{B_0} m_0 \left(\frac{qM_Q}{bM_B} - 1 \right) \quad (2.2)$$

dans le cas de la réaction (2.1). Voir la nomenclature pour les notations. La thermogravimétrie peut utilement être complétée par l'analyse des gaz émis, par exemple par spectrométrie de masse ou chromatographie en phase gazeuse, et, si la réaction est exo- ou endothermique, par analyse thermique différentielle ou calorimétrie différentielle. Le couplage entre ces différentes techniques est d'ailleurs souvent possible.

Dans tous les cas, l'information expérimentale obtenue est globale, elle ne renseigne sur le déroulement de la réaction qu'au niveau macroscopique de l'échantillon et dans les conditions de l'expérience. Tant que l'on n'a pas identifié le (ou les) mécanisme limitant, on ne sait pas exactement de quel processus on a mesuré la cinétique. Dans les cas les plus défavorables, on peut par exemple avoir mesuré la vitesse de la diffusion des gaz A et P dans le creuset contenant l'échantillon, qui a bien peu de rapport avec la vitesse de la réaction chimique mise en jeu. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 3.3.4 consacré à la modélisation de la thermobalance.

Pour préciser l'interprétation, il faut multiplier les essais expérimentaux en faisant varier température, débit, composition gazeuse, diamètre des particules ou des grains, et confronter les résultats aux expressions mathématiques spécifiques des différents processus physicochimiques susceptibles de contrôler la cinétique.

Pour la compréhension des phénomènes, on s'appuie également sur des mesures plus indirectes, comme celles de caractéristiques physiques du solide avant et après réaction, ou encore après avoir interrompu la réaction avant son terme. Citons les mesures d'aire spécifique, de distribution de taille des pores, de diffraction des rayons X et les observations des échantillons au microscope. Un autre outil expérimental, que je n'ai pas utilisé, me paraît très prometteur : il s'agit du microscope électronique à balayage dit environnemental. Pouvoir observer in situ le déroulement de la réaction à l'échelle des grains apportera certainement énormément à la compréhension des mécanismes.

Quels sont les processus réactionnels ?

Considérons un grain dense de la phase B qui réagit suivant (2.1). Les molécules de A vont s'adsorber à la surface externe du grain. La réaction entre espèces superficielles (provenant de A et de B) va donner naissance aux premiers germes de la phase Q (figure 2.2a) qui vont ensuite croître et au gaz P qui sera désorbé. La vitesse de germination dépend des étapes élémentaires (adsorption, réarrangement cristallin, désorption) mises en jeu. Elle est influencée par la structure du solide au voisinage de la surface (répartition des sites actifs, des défauts...). Si la fréquence de germination est très élevée ou si la croissance des germes est anisotrope (très grande tangentielle), on observe que le grain de B est instantanément recouvert d'une très fine couche de Q (figure 2.2b). Aux vitesses de germination plus faibles, pour une croissance isotrope, on obtiendra la situation schématisée figure 2.2c (Mampel, 1940). L'influence cinétique éventuelle de l'étape de germination est souvent détectable sur les courbes expérimentales du degré d'avancement en fonction du temps, qui présentent alors une allure sigmoïdale. Une telle allure de ces courbes peut cependant avoir d'autres origines.

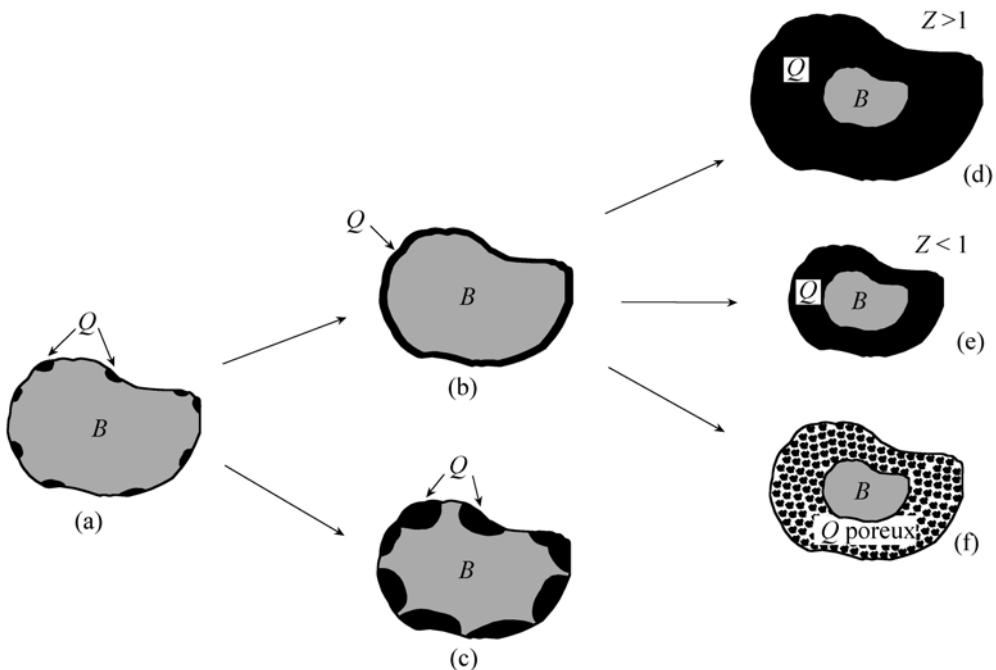


Figure 2.2 – Germination et croissance de la nouvelle phase lors d'une réaction gaz-solide

Intéressons-nous maintenant à l'étape de croissance dans le cas où la germination a été instantanée, cas qui est celui de pratiquement toutes les réactions que j'ai étudiées. La phase Q croît aux dépens de la phase B . Deux

interfaces interviennent : l'interface interne B/Q , qui progresse vers l'intérieur du grain, et l'interface externe Q/gaz , dont l'aire, suivant le rapport stœchiométrique des volumes molaires des solides $\mathcal{Z}^\#$

$$\mathcal{Z} = \frac{q_{mQ}^v}{b_{mB}^v} \quad (2.3)$$

peut augmenter ($\mathcal{Z} > 1$) ou diminuer. Les réactifs, gaz A et solide B , étant séparés par la phase solide Q , le rôle de cette dernière est essentiel, comme l'on bien souligné Boldyrev et coll. (1979).

Si la phase formée Q est dense (figure 2.2, d et e), la transformation ne peut se poursuivre que grâce au transport par diffusion d'espèces en phase solide (Q) entre les deux interfaces. Pas moins de cinq étapes élémentaires interviennent pour l'ensemble de la réaction (adsorption, réaction à l'interface externe, désorption, diffusion en phase solide, réaction à l'interface interne) qui toutes sont susceptibles d'être limitantes. L'oxydation de cristaux denses de ZnS à basse température est par exemple contrôlée par la réaction d'interface interne (Allay, 1982), la réduction de poudre d' U_3O_8 par l'hydrogène est contrôlée par la désorption de l'eau à la surface externe (Brun, 1997). La réduction de la wüstite, quand le fer forme une couche dense, est contrôlée par la diffusion d'oxygène à travers cette couche (Kohl et Engell, 1963).

Si la phase Q est poreuse, ce qui est souvent le cas quand $\mathcal{Z} < 1$ puisque Q n'occupe pas tout le volume laissé par B , la situation est un peu différente puisque le réactif gazeux A peut diffuser dans le gaz des pores de Q , de sorte que la surface réactionnelle est l'interface interne (figure 2.2f). La taille globale du grain reste alors souvent constante. C'est ce comportement que nous avons observé lors de l'oxydation de grains de poudre de sulfure de zinc (Galant François, 1995).

Tous ces schémas supposent la croissance d'une nouvelle phase Q à la place de B . Il existe cependant quelques cas, notamment pour des composés non stœchiométriques, de transformation continue de B en Q au sein d'une même phase dont la composition change, réalisée par diffusion d'espèces en phase solide et réaction d'interface externe. Citons la réduction partielle de la wüstite par diffusion de Fe^{2+} (Landler et Komarek, 1966 ; Gaballah et coll., 1972) et la réduction d' UO_3 en U_3O_8 par diffusion de O^{2-} (Le Page et Fane, 1974). A l'inverse, se rencontrent des situations où la nouvelle phase est totalement dissociée de la phase mère. Citons le phénomène d'ex-nucléation

[#] Ce rapport est également appelé coefficient de Pilling-Bedworth en hommage aux auteurs qui l'introduisirent dans le cas de l'oxydation des métaux (Pilling et Bedworth, 1923).

observé par Chaillot (2000) dans le cas de la réaction $\text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_{2,9}$: quand les germes d' $\text{UO}_{2,9}$ atteignent une taille critique, fonction des contraintes mécaniques engendrées par leur développement, ils sont éjectés des cristallites d' UO_2F_2 sur lesquelles ils s'étaient formés.

L'analyse qui précède montre une variété de comportements que reflète la diversité des lois cinétiques utilisées dans la littérature. Dans tous les cas, le calcul de la vitesse de réaction chimique nécessite la connaissance du ou des processus limitants, qui permet de retenir la loi de vitesse surfacique adaptée, et la connaissance de l'évolution de la surface réactionnelle.

Quelle loi de vitesse pour la réaction ?

Ce qu'on appelle communément vitesse de réaction est plus précisément un flux spécifique de transformation chimique, c'est-à-dire une quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'extensité. Le choix de l'expression de la quantité de matière (moles ou masse) et celui de l'extensité (volume, surface ou masse) détermine alors la variable vitesse de réaction, comme r_v (en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$), vitesse molaire volumique de la transformation, r_s (en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$), vitesse molaire surfacique d'un processus réactionnel, r_{X_B} (en s^{-1}), dérivée temporelle du taux de conversion.

La loi de vitesse est l'expression de la vitesse en fonction des variables pertinentes, par exemple

$$r_v = f(T, p, x_A, x_P, X_B, t, \dots) \quad (2.4)$$

Comme évoqué plus haut, elle découle de manière complexe de la nature du ou des processus limitants. Supposons dans un premier temps, pour simplifier, qu'après une germination instantanée, la croissance soit contrôlée par un unique processus réactionnel de surface. On aura alors

$$r_v = r_s(T, p, x_A, x_P) \cdot a_v(X_B, l_s) \quad (2.5)$$

c'est-à-dire que la vitesse volumique globale est le produit de la vitesse surfacique du processus limitant r_s par l'aire spécifique de la surface réactionnelle a_v . La vitesse surfacique est fonction des conditions physicochimiques et thermiques locales dans le gaz. On la détermine, en interprétant à l'aide d'un modèle dit physicochimique, des expériences réalisées à différentes températures et pressions partielles des gaz. Les lois les plus fréquemment utilisées sont reportées dans le tableau 2.1. Des modèles plus précis peuvent être employés si le schéma réactionnel complet a été identifié.

L'aire spécifique de la surface réactionnelle (lieu du processus de surface limitant) n'est, quant à elle et dans le présent cas particulier, fonction que des caractéristiques du solide et de la conversion (2.5). Cette fonction constitue ce qu'il est convenu d'appeler le modèle géométrique. On la déduit des paramètres morphologiques du solide et des courbes donnant l'évolution de la vitesse en fonction de l'avancement. Le tableau 2.2 donne quelques expressions simples usuelles.

Tableau 2.1 – Lois cinétiques usuelles pour la vitesse de réaction surfacique

$r_s = k_r c_A$	réaction irréversible du premier ordre
$r_s = k_r \left(c_A^n - \frac{c_P^l}{K_{eq}} \right)$	réaction réversible d'ordre quelconque
$r_s = k_r \frac{p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P}$	cinétique de Langmuir-Hinshelwood
avec $k_r = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	loi d'Arrhenius

Tableau 2.2 – Quelques lois d'évolution de l'aire réactionnelle en fonction de la conversion

$a_v = a_0 (1 - X_B)^m$	modèle du cœur rétrécissant (Yagi et Kunii, 1955) $m = \frac{2}{3}$ pour des grains sphériques
$a_v = a_0$	aire de la surface réactionnelle constante ex: réaction de surface externe sans changement de volume
$a_v = a_0 (1 - X_B) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X_B)}$	modèle des pores aléatoires (Bhatia et Perlmutter, 1983) ψ est un paramètre structural

Dans le cas particulier où le processus limitant est un phénomène de diffusion, r_s ne représente plus la vitesse surfacique d'un processus chimique, mais la décomposition de r_v en produit d'une fonction physicochimique et d'une fonction géométrique reste valable, comme montré par le tableau 2.3 dans quelques cas – en anticipant sur le paragraphe 2.2.2 consacré à la diffusion.

Dans le cas d'un contrôle mixte, on peut calculer la vitesse résultante en s'appuyant sur l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. Cette hypothèse, bien vérifiée dans le cas des réactions gaz-solide (Bischoff, 1963 ; Bhatia, 1985a),

traduit le fait que les processus de transport sont bien plus rapides que l'évolution du solide et revient à négliger toute accumulation dans la phase gazeuse. Dans le cas d'un régime mixte processus réactionnel de surface-diffusion dans la couche de produit, par exemple, on écrit alors que la densité de flux transportée par diffusion est égale à la vitesse surfacique. On en déduit la vitesse par la loi

$$r_{v,\text{mixte}}^{-1} = r_{v,\text{chimique}}^{-1} + r_{v,\text{diffusionnel}}^{-1} \quad (2.6)$$

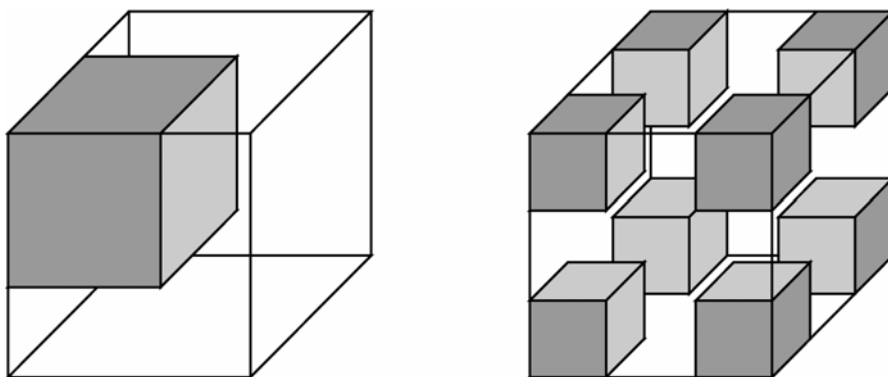
qui traduit l'intervention de deux résistances au transfert de matière placées en série. On fera ici remarquer que les fonctions physicochimiques et géométriques séparées en un produit dans les cas limites d'un contrôle par un seul processus ne le sont plus en régime mixte.

Tableau 2.3 – Quelques expressions de vitesses de réactions contrôlées par la diffusion effective du gaz réactif

$r_v = \frac{a_{\text{ext}}^2 D_{eA} c_A}{a X_B}$	cas équimolaire, réaction totale, modèle du cœur rétrécissant, particules en forme de plaquettes
$r_v = \frac{a_{\text{ext}}^2 D_{eA} c_A}{3a \left[\left(1 - X_B\right)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right]}$	idem avec particules sphériques
$r_v = \frac{a_{\text{ext}}^2 D_{eA} c_t (x_A - x_{A,\text{eq}})}{3a \left[\left(1 - X_B\right)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right]} f$ $\ln \frac{1 - x_{A,\text{eq}} \left(1 - \frac{p}{a}\right)}{1 - x_A \left(1 - \frac{p}{a}\right)}$ avec $f = \frac{\left(1 - \frac{p}{a}\right) (x_A - x_{A,\text{eq}})}{\left(1 - \frac{p}{a}\right) (x_A - x_{A,\text{eq}})}$	cas non-équimolaire, réaction réversible, modèle du cœur rétrécissant, particules sphériques

Pour terminer, il est important de noter, en revenant au cas le plus général, que si l'expression (2.5) qui exprime la vitesse de réaction comme le produit d'une fonction physicochimique et d'une fonction géométrique est toujours valable dès lors que la transformation est cinétiquement limitée par un processus unique, il n'est pas toujours licite de considérer la fonction géométrique comme ne dépendant que de la conversion. Dans le cas où germination et croissance interviennent simultanément (aucune n'étant instantanée), la fonction géométrique dépendra directement du temps. La

connaissance de la conversion ne suffit plus à déterminer l'aire réactionnelle de manière unique, celle-ci dépend alors du passé de la transformation. La figure 2.3, inspirée d'un schéma de M. Soustelle, illustre ce propos. Pour une même conversion de 0,25, un seul grain cubique a germé à gauche, contre huit à droite. L'aire réactionnelle, que nous supposons ici être l'interface B/Q , est alors deux fois plus élevée à droite. Placé ensuite dans les mêmes conditions physicochimiques que la particule de gauche, la particule de droite réagira deux fois plus vite.



*Figure 2.3 – Deux situations après 25% de conversion
(particules et grains cubiques, nouvelle phase en grisé)*

L'étude de ces cas complexes où germination et croissance sont en compétition a motivé la partie du programme Infotherm (cf. § 3.3.4) prise en charge par l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Nous y intervenons quant à nous pour la modélisation des réacteurs où interviennent ces réactions. Je profite de cette digression pour faire référence aux travaux de nos collègues de Saint-Etienne (M. Soustelle, M. Pijolat, F. Valdivieso) sur le sujet. La méthodologie rigoureuse et fine d'étude des réactions gaz-solide qu'ils ont développée est notamment présentée dans la référence Valdivieso (2001).

2.2.2. Les phénomènes de diffusion

Diffusion en phase solide

La diffusion d'espèces (ions, défauts de types lacunes ou trous d'électrons) en phase solide intervient comme nous l'avons signalé comme une des étapes de transport mises en jeu lors des réactions gaz-solide. L'étude de ce type de diffusion a été très longuement traitée dans la littérature et nous n'y reviendrons pas ici. Le flux de diffusion se calcule simplement par la loi de

Fick, le coefficient de diffusion variant en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation élevée.

Les cas de réactions gaz-solide se déroulant entièrement sous le contrôle d'une diffusion en phase solide sont finalement peu nombreux. Il faut cependant citer l'oxydation de plaquettes de métal quand l'oxyde formé est dense, dont la cinétique suit la (trop ?) fameuse loi parabolique $X_B^2 \propto t$. Comme la durée de la transformation est, sous contrôle diffusionnel, proportionnelle au carré de la dimension caractéristique, dès lors que l'on traite de grains de petite taille, la limitation par diffusion à l'état solide tend à disparaître. Un autre facteur allant dans le même sens est la présence de porosité. Une couche de produit poreuse laissera diffuser le gaz à travers les pores. Ce mécanisme est plus largement traité ci-dessous.

Diffusion en phase gazeuse

Le phénomène de diffusion en phase gazeuse intervient au cours des réactions gaz-solide lors du transfert externe à travers la couche limite entourant la particule, et à travers les pores intergranulaires d'une particule poreuse (cf. figure 2.1). Deux particularités, la présence d'un mélange gazeux multiconstitué d'une part, et celle des pores du solide, d'autre part, rendent la description de cette diffusion gazeuse complexe et méritent selon moi que l'on s'y attarde.

Les équations de Maxwell-Stefan fournissent les relations entre les densités de flux et les gradients de composition dans un mélange gazeux à n constituants siège d'interdiffusion. A pression totale constante, sans forces extérieures et en négligeant l'effet Soret, elles s'écrivent :

$$-c_t \overline{\text{grad} x_i} = \frac{\sum_{j=1}^n \vec{N}_j x_j - \vec{N}_j x_i}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (2.7)$$

où c_t est la concentration totale, N_i et N_j les densités de flux molaires des espèces i et j et $\mathcal{D}_{ij}$ le coefficient de diffusion binaire i - j . Les coefficients $\mathcal{D}_{ij}$ peuvent être prédits de façon tout à fait satisfaisante par la théorie cinétique des gaz avec la formule de Chapman-Enskog.

La forme « inversée » (gradients en fonction des densités de flux) de ces équations rend malaisé leur emploi dans les équations de bilans. C'est pourquoi on préférera exprimer les flux en fonction des gradients sous la forme classique (Bird et coll., 1960)

$$\vec{N}_i = x_i \vec{N}_t - D_{im} c_t \overline{\text{grad} x_i} \quad (2.8)$$

en faisant apparaître la densité de flux totale N_i (non nulle dans le cas général) et en définissant un coefficient de diffusion de i dans le mélange, D_{im} , par identification des flux entre (2.7) et (2.8).

Dans le cas d'un mélange binaire A - P , on obtient immédiatement

$$D_{Am} = D_{Pm} = \mathcal{D}_{AP} \quad (2.9)$$

Pour un mélange multiconstitué, le calcul des D_{im} est plus complexe. Il est facilité en présence d'une réaction chimique, telle que (2.1), par l'existence d'une relation entre les flux issue de la stœchiométrie. En régime quasi-stationnaire, on a en effet

$$pN_A = -aN_P \quad (2.10)$$

Je donne ci-dessous l'expression – assez utile mais difficile à trouver – de D_{Am} , D_{Pm} et D_{Im} en présence de la réaction (2.1) dans le cas d'un mélange ternaire A , P et I (inerte). Le cas d'un gaz comportant davantage de constituants n'est pas fondamentalement différent.

$$\begin{aligned} D_{Am} &= \frac{1 - \left(1 - \frac{p}{a}\right)x_A}{\frac{\frac{p}{a}x_A + x_P}{\mathcal{D}_{AP}} + \frac{x_I}{\mathcal{D}_{AI}}} \\ D_{Pm} &= \frac{1 - \left(1 - \frac{a}{p}\right)x_P}{\frac{x_A + \frac{a}{p}x_P}{\mathcal{D}_{AP}} + \frac{x_I}{\mathcal{D}_{PI}}} \\ D_{Im} &= \frac{1}{\frac{1}{\left(1 - \frac{p}{a}\right)\mathcal{D}_{AI}} + \frac{1}{\left(1 - \frac{a}{p}\right)\mathcal{D}_{PI}}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Les coefficients D_{Am} et D_{Pm} sont, contrairement aux diffusivités binaires, fonctions de la composition locale du gaz.

Quand les espèces gazeuses diffusent dans les pores d'un solide, la diffusion est modifiée quantitativement et qualitativement par la présence du solide. Quantitativement parce qu'elle est naturellement ralentie. Et qualitativement parce qu'intervient un nouveau phénomène : la diffusion (ou « écoulement ») de Knudsen quand le libre parcours moyen des gaz est de l'ordre de grandeur ou supérieur à la taille des pores. L'application de la théorie cinétique des gaz au transport diffusif en milieu poreux a conduit Mason et Malinaukas (1983) au célèbre « Dusty gas model ». L'idée de base de ce modèle est de considérer le solide comme une $(n+1)$ -ième espèce

gazeuse, immobile, mais interagissant avec les n espèces gazeuses. La généralisation des équations de Maxwell-Stefan conduit à (comme précédemment à pression totale constante, sans forces extérieures et en négligeant l'effet Soret) :

$$-c_i \overrightarrow{\text{grad}} x_i = \sum_{j=1}^n \frac{\vec{N}_i x_j - \vec{N}_j x_i}{D_{ij}} + \frac{\vec{N}_i}{D_{eK_i}} \quad (2.12)$$

où D_{ij} désigne le coefficient de diffusion effectif du binaire i - j et D_{eK_i} le coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour l'espèce i . Le qualificatif « effectif » signifiant ici « à travers le milieu poreux ». On considère en général que

$$D_{ij} = \frac{\varepsilon}{\tau} \mathcal{D}_{ij} \quad \text{et} \quad D_{eK_i} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{Ki} \quad (2.13)$$

L'introduction du rapport ε/τ (porosité sur tortuosité) traduit la diminution de surface offerte et l'augmentation de longueur de diffusion qu'entraîne la présence de solide. L'expression est rigoureuse pour des tubes capillaires de rayon R_p coudés et placés en parallèle. Dans le cas général, il vaut sans doute mieux voir (2.13) comme une façon de définir la tortuosité.

Le coefficient de diffusion de Knudsen est fonction d'une dimension caractéristique du milieu poreux. Dans les mêmes pores que précédemment

$$D_{Ki} = \frac{2R_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.14)$$

Si l'on somme sur toutes les espèces les n équations (2.12), on obtient

$$\sum_{i=1}^n \frac{\vec{N}_i}{D_{Ki}} = 0 \quad (2.15)$$

d'où, d'après (2.14),

$$\sum_{i=1}^n \vec{N}_i \sqrt{M_i} = 0 \quad (2.16)$$

c'est-à-dire la loi de Graham pour la diffusion en milieu poreux. Le lecteur remarquera ici l'incompatibilité entre cette expression et celle liant les densités des flux par l'intermédiaire des coefficients stœchiométriques v_i dans une particule en réaction :

$$\sum_{i=1}^n \mathcal{N}_i \mathbf{v}_i = 0 \quad (2.17)$$

Je n'ai vu nulle part ce point discuté dans la littérature, qui mériterait pourtant d'être clarifié. C'est à mon avis l'hypothèse d'une pression totale constante qui est incompatible avec un flux total non nul.

L'expression (2.14) de la diffusivité de Knudsen fait apparaître le rayon des pores. Outre le rapport ε/τ , un second paramètre, la taille des pores, influe donc sur la diffusivité effective en milieu poreux dès lors que la diffusion de Knudsen n'est pas négligeable – en pratique dès que les pores sont sub-microniques. Si, comme c'est le cas en réalité, les tailles des pores sont variées, on peut chercher à tenir compte de leur distribution de diamètres dans le calcul d'une diffusivité effective moyenne. Il faut alors modéliser le réseau des pores comme, par exemple, un ensemble de capillaires cylindriques, placés en série ou en parallèle, ou bien interconnectés... De nombreux modèles ont été proposés. Celui de Johnson et Stewart (1965), largement employé en catalyse, considère des pores cylindriques en parallèle, avec une distribution des rayons $f(R_p)$, et conduit à l'expression suivante de la diffusivité effective

$$D_{\varepsilon JS} = \int_0^\infty D_\varepsilon(R_p) f(R_p) dR_p \quad (2.18)$$

Le moyen expérimental le plus efficace pour caractériser la structure poreuse est la porométrie, soit par adsorption gazeuse, soit par intrusion de mercure dans les pores, sous différentes pressions totales. La question est ensuite de savoir tirer parti de l'information expérimentale (volume poreux en fonction de la pression imposée) dans un modèle. Nous avons eu l'occasion de montrer comment procéder à partir de porométrie au mercure d'échantillons d'oxydes d'uranium. Les courbes brutes sont tout d'abord transformées, supposant des pores cylindriques, en celles de la figure 2.4 (que nous commenterons au § 2.3.3). Par différenciation de ces courbes, il est possible de calculer très simplement la fonction $l(R_0)$ du modèle des pores aléatoires (Bhatia, 1985b, et § 2.3.3) :

$$l(R_0) = -\frac{1}{R_0^2} \frac{1}{1 - \frac{d}{dR_0} \left(\frac{V_p}{V_s} \right)_{R_0}} \quad (2.19)$$

On peut aussi mesurer directement la diffusivité effective d'un gaz donné dans un échantillon donné grâce à une simple analyse de gaz, en régime permanent ou transitoire, dans des « cellules de diffusion » de laboratoire. La figure 2.5 montre le principe d'une cellule de Wicke et Kallenbach, comme

celle développée au LSG2M par Jean-Pierre Buren (1985) et Jean-Jacques Froidefond (1992).

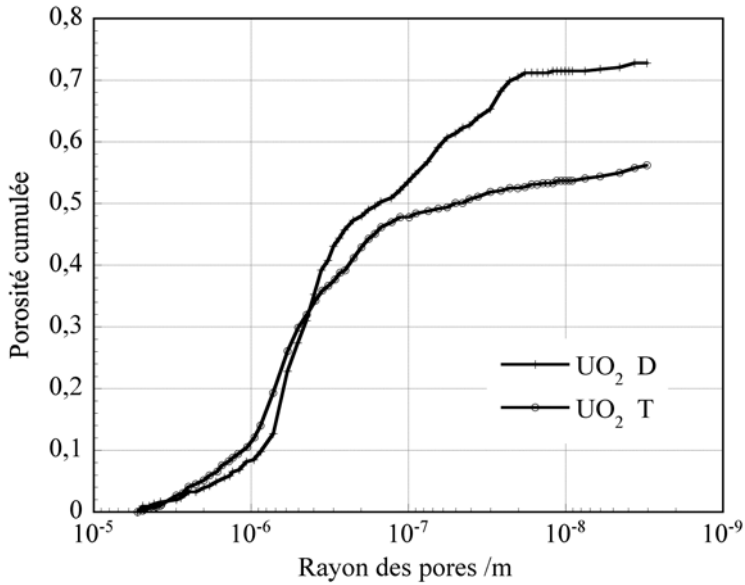


Figure 2.4 – Courbes expérimentales de pénétration du mercure dans 2 échantillons de dioxyde d'uranium

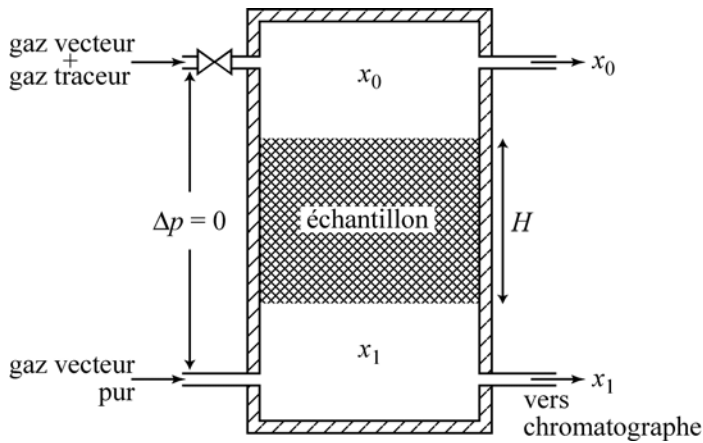


Figure 2.5 – Cellule de Wicke-Kallenbach pour la mesure de la diffusivité matière
 x_0 et x_1 sont les titres molaires en traceur de chacun des côtés

En régime permanent, d'après la loi de Fick, on a tout simplement :

$$D_e = \frac{HQ_v}{S} \frac{x_1}{x_0 - x_1} \quad (2.20)$$

où Q_g est le flux volumique du gaz vecteur et S la section de l'échantillon. La grandeur mesurée est globale.

Il est important de noter que les valeurs des diffusivités effectives mesurées dépendent intrinsèquement de la méthode de mesure. Ainsi, l'équipe de D. Schweich avec laquelle nous avons travaillé sur le sujet a bien montré qu'à l'aide d'une méthode en régime permanent on obtiendra une diffusivité moyenne du type Johnson et Stewart, alors qu'à l'aide d'une méthode en régime transitoire, on mesurera une moyenne que l'on peut qualifier de chromatographique (Cui et coll., 1990) :

$$D_{e,chr} = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{f(R_p) dR_p}{D_e(R_p)}} \quad (2.21)$$

2.2.3. Le transfert de chaleur

Chaleur de réaction

Quand la réaction est exo- ou endothermique, la chaleur de réaction dégagée ou consommée influence le déroulement de la transformation. L'effet peut être faible, pour des enthalpies de réaction faibles, des particules de petite taille ou des réactions lentes. Il peut à l'inverse être déterminant.

Un cas connu est celui de la décarbonatation de CaCO_3 , très endothermique, où c'est la vitesse du transport de chaleur au sein de la particule qui, pour une grosse particule, contrôle la réaction (Vallet, 1972 ; Froidefond, 1992). Pour savoir de façon approximative si la conduction thermique interne est suffisante pour éviter les gradients internes, on peut employer le critère d'Anderson (1963). Si

$$\frac{|\Delta_r H| r_p d_p^2}{T} < 3 \frac{RT}{E_a} \quad (2.22)$$

les gradients internes peuvent être considérés comme négligeables.

Trop peu d'études ont été consacrées aux effets de la chaleur de réaction (Luss et Amundson, 1969 ; Calvelo et Smith, 1970) ou même en ont simplement tenu compte, c'est ce qui nous a conduit à entreprendre le travail objet de la thèse de Magda Galant François (1995). L'idée était, pour une réaction exothermique modèle dont nous connaissons la cinétique, d'étudier en détail l'influence qualitative et quantitative du transfert de chaleur sur la

réaction. Magda Galant François a fabriqué des billes sphériques poreuses de sulfure de zinc synthétique par pressage d'une pâte de ZnS avec additifs dans un moule, puis déliantage. Ces billes d'1 cm de diamètre se sont révélées, grâce à leur porosité, très réactives et parfaitement adaptées à l'étude. Nous avons montré que le dégagement de chaleur causait une élévation de température parfois considérable (plus de 500 °C sur la figure 2.6) et responsable dans certains cas d'un changement de régime cinétique.

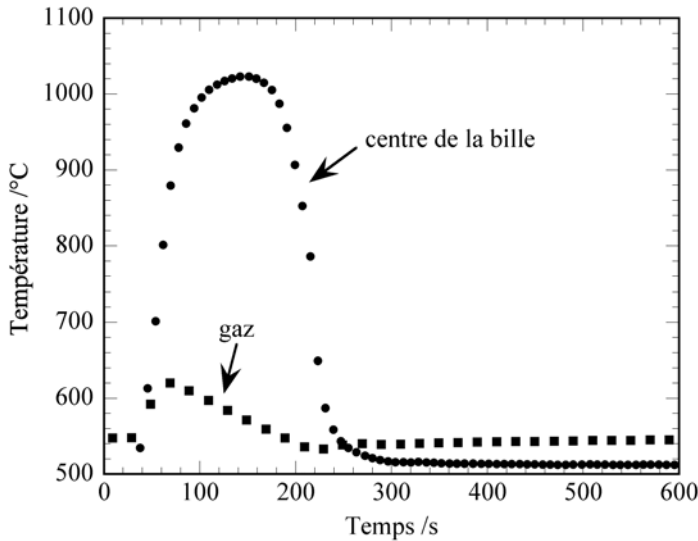


Figure 2.6 – Evolution thermique lors de l'oxydation d'une bille de ZnS à 550 °C sous oxygène pur

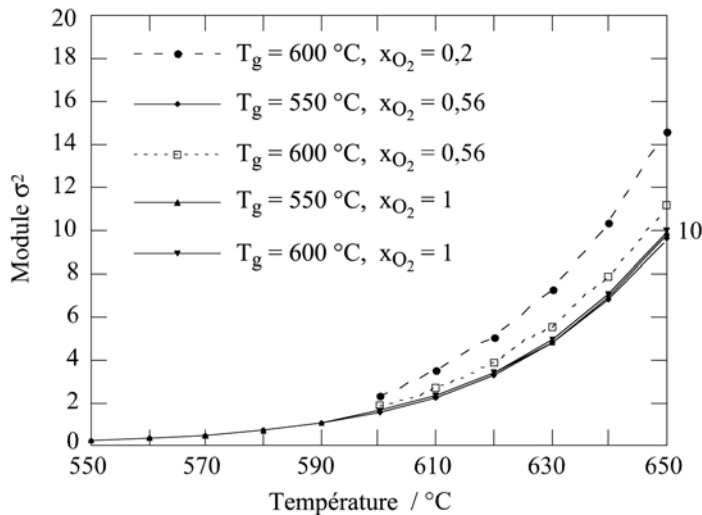


Figure 2.7 – Calcul du module σ^2 en fonction de la température dans le cas de l'oxydation d'une bille de ZnS

La figure 2.7 explique ce dernier phénomène. σ^2 est un critère qui représente le rapport de la résistance diffusionnelle gazeuse sur la résistance chimique (cf. § 2.3.2). $\sigma^2 > 10$ signifie un régime diffusionnel, σ^2 de l'ordre de l'unité signifie un régime mixte. Pour les expériences à basse température (température du four de la thermobalance), 550 et 600 °C, le régime attendu est mixte. En réalité, la température à l'intérieur de l'échantillon dépasse rapidement 650 °C, valeur au-delà de laquelle $\sigma^2 > 10$ et où la réaction a lieu en régime diffusionnel. La température maximale atteinte résulte d'un bilan entre la chaleur dégagée et celle évacuée au travers de la particule, vers l'extérieur. Le paramètre qui contrôle cette dernière est la conductivité effective.

Conductivité effective

A l'intérieur d'une particule de solide poreux, la chaleur est transportée par conduction (dans les cristallites denses et par contact entre les grains, dans le gaz des pores), par rayonnement (entre les surfaces des grains en regard) et, éventuellement, par convection du gaz des pores. Une description complète de type mécanique de l'ensemble de ces processus est délicate (cf. la multiplicité des traitements des transferts thermiques en milieu poreux, la notion de volume élémentaire représentatif et de prise de moyenne que nous évoquerons au § 3.2) et finalement peu utile dans notre cas dans la mesure où l'effet résultant est proche d'une pure conduction. C'est ce qui fait l'efficacité du concept de conductivité effective, qui rend compte de la conduction par le solide et par le gaz, ainsi que du rayonnement, au moyen d'un paramètre unique, la conductivité effective, que l'on calcule à l'aide de corrélations semi-empiriques ou théoriques. Pour la partie conductive, la particule pourra, selon les corrélations, être vue comme un milieu poreux du type série (résistances thermiques du solide et du gaz en série) ou parallèle, avec une phase continue constituée par le gaz ou par le solide, les modèles s'efforçant d'être une bonne image de la particule réelle. Parmi les corrélations que nous avons utilisées (Russel, 1935 ; Wakao et Kagei, 1982 ; Zehner et Schlünder, 1970, 1972), c'est cette dernière qui semble être la plus précise.

Le transport de chaleur par convection gazeuse dans les pores de la particule est généralement négligeable pour une réaction avec un gaz réactif et un gaz produit car la densité de flux totale N_i qui résulte de la contre-diffusion de A et de P est faible. Ceci n'est pas vrai pour les réactions de dévolatilisation rapide que l'on rencontre par exemple en pyrolyse. Dans ce cas, la chaleur sensible convectée vers l'extérieur par les gaz émis doit être prise en compte. C'est ce qui a été fait dans le modèle de pyrolyse d'un grain de charbon dont nous reparlerons au § 3.3.1.

2.3. La modélisation mathématique des réactions gaz-solide

L'importance économique des procédés de transformation de la matière impliqués et la variété des réactions expliquent qu'un grand nombre de modèles décrivant la cinétique des réactions gaz-solide aient été publiés. Les raisons d'être de ce type de modèles sont d'aider à interpréter les cinétiques expérimentales et d'identifier les mécanismes limitants, de prédire la conversion et la vitesse de conversion dans différentes conditions opératoires et, parfois, d'être intégrés à des modèles de réacteur ou de procédé.

Dans cette partie, nous commencerons – c'est assurément très original ! – par une revue bibliographique des principaux modèles, revue qui reprendra largement celle que j'avais écrite dans (Patisson, 1998), en préalable à la présentation de nos propres travaux.

2.3.1. Revue bibliographique

Depuis les basiques Shrinking Core Model (SCM) (Yagi et Kunii, 1955) et Uniform Conversion Model (UCM) (cité par Levenspiel, 1979) (voir figure 2.8), les modèles cinétiques se sont progressivement sophistiqués pour rendre compte au mieux des phénomènes complexes mis simultanément en jeu lors des réactions gaz-solide : la réaction chimique proprement dite, le transport diffusionnel à différentes échelles dans le solide poreux, le transfert de matière externe, le transfert de chaleur... Un bon moyen de classer les différents modèles de la littérature et de situer le nôtre est de distinguer ces modèles selon les nécessaires hypothèses sur lesquelles ils sont fondés.

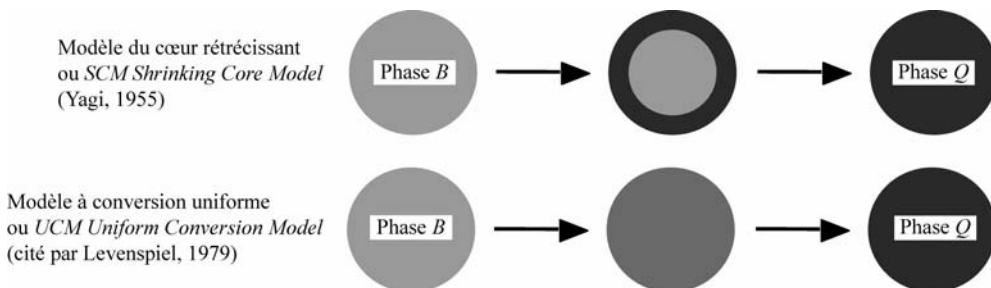


Figure 2.8 – Deux modèles canoniques

L'approximation de l'état quasi-stationnaire, qui consiste à négliger l'accumulation dans la phase gazeuse est généralement reconnue valide pour les réactions gaz-solide (Bischoff, 1963 ; Bhatia, 1985a) et est de ce fait intégrée à la plupart des modèles. Toutefois, dans le cas des modèles anisothermes, le terme d'accumulation de chaleur dans le solide poreux ne saurait, lui, être négligé (Wen et Wang, 1970).

L'hypothèse de la contre-diffusion équimolaire, qui signifie que les flux des gaz réactif, A , et produit, P , sont égaux et opposés n'est normalement valable que dans deux cas : lorsque les coefficients stoechiométriques de chacun de ces gaz sont égaux ($a = p$), ce qui définit l'équimolarité, ou lorsque ces gaz sont infiniment dilués dans un gaz inerte. Pourtant, cette hypothèse est le plus souvent retenue, simplement parce qu'elle simplifie grandement les équations du transport diffusif dans la boulette. Sohn et Sohn (1980), Ulrichson et Mahoney (1980) et Sohn et Bascur (1982) ont cependant nettement établi l'influence du flux total induit par la non-équimolarité dès lors que les résistances diffusionnelles ne sont pas négligeables.

L'hypothèse d'isothermicité, également retenue dans la plupart des modèles de réaction gaz-solide, doit cependant être remise en cause quand la réaction est exo- ou endothermique ou quand on impose une évolution de température du gaz externe. Deux comportements anisothermes sont alors possibles : la particule, dont la température change au cours du temps, peut être soit uniforme en température en tout point, soit le siège de gradients thermiques internes. Anderson (1963) a proposé un critère (2.22) pour prédire l'éventualité de ces gradients en comparant la chaleur produite ou consommée par la réaction à celle qui peut être conduite à travers la particule.

Parmi les études consacrées aux réactions anisothermes, les premiers travaux (Cannon et Denbigh, 1957; Shen et Smith, 1965; Ishida et Wen, 1968b) ont surtout discuté, en utilisant le SCM en régime stationnaire, d'un trait particulier des réactions gaz-solide exothermiques : la possibilité d'états stationnaires multiples. Il revient à Beveridge et Goldie (1968) et Wen et Wang (1970) d'avoir montré, comme nous venons de le signaler, l'importance du terme transitoire du bilan thermique, qui fait que certains états stationnaires possibles ne sont en pratique jamais atteints. Si l'on écarte par la suite les modèles anisothermes ignorant ce terme d'accumulation, ceux basés sur le simple SCM, ceux qui négligent les gradients internes et ceux qui ne tiennent pas compte de la chaleur de la réaction, il ne subsiste que les travaux d'Ishida et coll. (1971), Sampath et coll. (1975) et Hindmarsh et Johnson (1988, 1991). Les premiers se sont surtout intéressés aux phénomènes d'instabilités thermiques, embrasement ou extinction, et en montrent des manifestations expérimentales. Les deuxièmes ont, pour une

réaction équimolaire, irréversible et d'ordre 1, proposé un modèle de grains anisotherme assez puissant, transitoire et incluant des résistances externes matière et thermique. Ils illustrent clairement l'influence de différents paramètres sur le comportement transitoire et anisotherme de la particule. Les derniers ont développé par étapes ce que nous estimons être la modélisation la plus complète des réactions gaz-solide, anisotherme, non-équimolaire, transitoire, pour un gaz binaire (1988) puis pour un gaz multiconstitué et avec plusieurs réactions (1991). Leur travail est cependant très orienté vers les problèmes numériques rencontrés, en grande partie parce qu'ils utilisent des solveurs d'équations algèbro-différentielles multi-usages qui demandent un profond conditionnement du système.

La dernière hypothèse que nous examinerons est celle qui a trait à la structure de la particule. En fonction de la description de cette structure, on distingue les modèles de grains, les modèles de pores et les modèles pseudo-homogènes (cf. figure 2.9 pour les deux premiers).

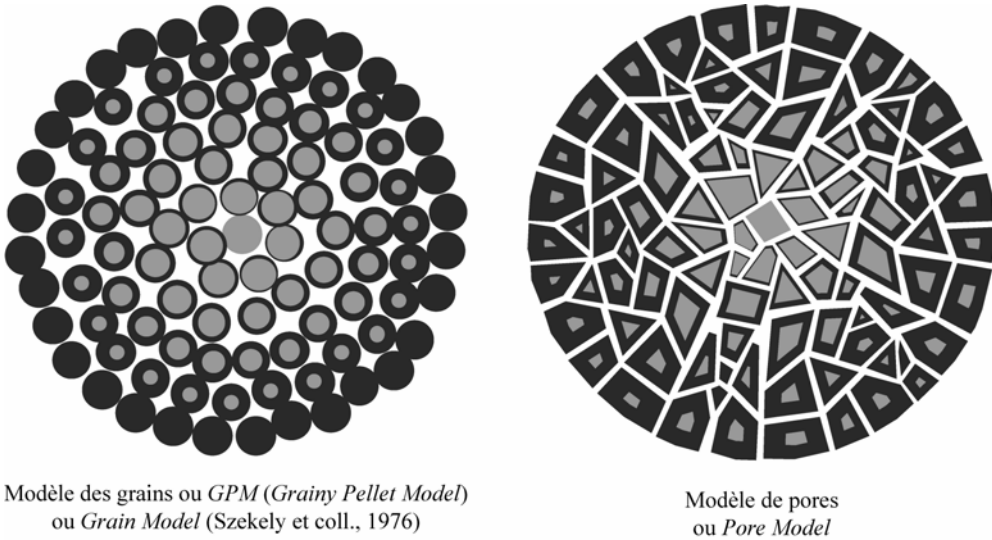


Figure 2.9 – Modèles de grains et modèles de pores

Le modèle des grains original, présenté en détail par Szekely et coll. (1976), suppose que la particule ou boulette poreuse est constituée d'un ensemble discret de petits grains tous de même taille et initialement non poreux qui réagissent individuellement selon le SCM. Les principaux mécanismes du transfert de matière, réaction chimique proprement dite, diffusion dans la couche de solide produit, diffusion dans les pores intergranulaires et transfert à travers la couche limite externe, sont pris en compte. Parce qu'il représente une avancée significative par rapport aux modèles basiques tels que le SCM et parce que sa description de la structure correspond effectivement à celle de nombreux solides poreux, le modèle des

grains a été largement utilisé, et avec succès. Les hypothèses simplificatrices qui y sont faites sont cependant fortes (état quasi-stationnaire, isothermicité, réaction équimolaire et du premier ordre par rapport à A , pas d'évolution de structure ni de porosité) et cela a conduit différents auteurs à développer des extensions du modèle original. L'approximation de l'état quasi-stationnaire, l'isothermicité et l'équimolarité ont déjà été discutées. L'évolution de la porosité a été souvent introduite, notamment par Ranade et Harrison (1979) et par Georgakis et coll. (1979) avec leur Changing Grain Size Model. Kimura et coll. (1981c) et Heesink et coll. (1993) ont tenu compte d'une distribution en taille des grains, avec évolution de la taille pour le modèle des seconds. Ces derniers ont par ailleurs amélioré par la suite leur modèle dans son traitement de la diffusion (Heesink et coll., 1998). Dam-Johansen et coll. (1991) ont présenté un modèle à 3 échelles, avec des grains composés de micrograins, tandis que d'autres auteurs concevaient des grains sphériques pouvant s'interpénétrer (Alvfors et Svedberg, 1988 ; Efthimiadis et Sotirchos, 1993).

Mais les auteurs qui se sont intéressés à une forte évolution de porosité, avec ouverture et genèse de pores comme dans le cas de la gazéification du charbon ou fermeture et blocage des pores comme lors de la sulfatation de la chaux, ont plutôt eu recours aux modèles de pores. Ces modèles considèrent la phase solide comme continue ou ne la considèrent que comme le complément volumique de l'ensemble des pores et décrivent l'évolution géométrique des pores due à la réaction. A l'instar des modèles de grains, les modèles de pores se sont sophistiqués depuis les premières publications (Ramachandran et Smith, 1977 ; Bhatia et Perlmutter, 1980, 1981 ; Gavalas, 1980, 1981). Sahimi et coll. (1990) en ont fait la revue bibliographique, revue d'ailleurs étendue aux modèles statistiques de réseaux poreux. Dans un modèle complexe, Sotirchos et Zarkanitis (1993) décrivent ce réseau et tiennent compte de pores accessibles et inaccessibles. Nous reparlerons en détail par la suite d'un de ces modèles de pores, le Random Pore Model de Bhatia (1985).

Notons enfin que les modèles structuraux, pour différents qu'ils se présentent, ne sont pas en réalité totalement indépendants. Ils visent tous à décrire les mêmes phénomènes physiques liés à la réaction, et la description de la structure en termes de grains ou bien de pores mène essentiellement à un calcul spécifique de la surface réactionnelle, qui évolue au cours de la conversion. Comme l'ont montré Bhatia et Perlmutter (1983), on peut, pour l'essentiel, passer d'un modèle à l'autre en jouant sur leurs paramètres. Il est en fin de compte possible d'interpréter les mêmes résultats expérimentaux avec un modèle de grains, un modèle de pores, ou même un modèle pseudo-homogène (Miura, 1989). Les modèles du type pseudo-homogène (Kimura et coll., 1981a, 1981b, 1982 ; Grzesik, 1991) ne font pas l'hypothèse d'une

structure particulière et considèrent gaz et solide comme un continuum. Ils peuvent rendre compte, comme nous le montrerons, de certaines versions des modèles de grains et des modèles de pores, par l'intermédiaire de la loi de vitesse volumique r_v .

Il ressort de cette introduction que le modèle transitoire, anisotherme et non-équimolaire que nous présentons plus loin n'a pas d'équivalent dans la littérature. Seuls Hindmarsh et Johnson (1988, 1991) ont considéré l'ensemble des mêmes conditions, mais leur approche est plus lourde à mettre en œuvre que notre modèle.

2.3.2. La loi des temps caractéristiques additifs

Szekely, Evans et Sohn (1976) ont mis en évidence cette loi lors du développement de leur « Grain Model » en évaluant les différentes résistances au transport de matière dans le cas d'une réaction en régime mixte réaction – diffusion gazeuse. Sohn (1978) a ensuite exprimé plus clairement cette loi sous la forme suivante

$$\begin{aligned}
 t_{X_B=1} &= \tau_{ch} + \tau_{dif} + \tau_{ext} \\
 \text{où } \tau_{ch} &= t_{X_B=1, \text{régime chimique}} \\
 \tau_{dif} &= t_{X_B=1, \text{régime diffusionnel}} \\
 \tau_{ext} &= t_{X_B=1, \text{régime de transfert externe}}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

que l'on peut énoncer comme « le temps nécessaire pour la conversion complète est égal à la somme des temps qui seraient nécessaires pour obtenir une conversion complète si la réaction avait lieu en régime chimique pur, plus le temps qu'il faudrait en régime diffusionnel pur, plus le temps correspondant à une limitation par le seul transfert externe ». Ces trois temps peuvent être qualifiés de temps caractéristiques chimique, diffusionnel et de transfert externe, respectivement. Ce résultat sur l'additivité de ces trois temps provient de ce que les trois processus de transport (transfert externe à travers la couche limite entourant la particule, transport interne par diffusion dans la particule et réaction chimique proprement dite) interviennent en série et que par conséquent leurs résistances, auxquelles les temps caractéristiques sont proportionnels, s'ajoutent. Le même principe s'applique pour le temps mis pour atteindre un degré de conversion quelconque, soit

$$t_{X_B} = t_{X_B, \text{régime chimique}} + t_{X_B, \text{régime diffusionnel}} + t_{X_B, \text{régime de transfert externe}} \tag{2.24}$$

La loi des temps caractéristiques additifs est en fait exacte dans certains cas, tels que celui du modèle à cœur rétrécissant SCM avec une réaction d'ordre 1 par rapport au gaz réactif. Szekely et coll. (1976) puis Sohn (1978) ont cependant eu l'intuition qu'elle devait constituer une bonne approximation dans le cas général. Ils l'ont d'ailleurs vérifié pour quelques cas, dont celui du Grain Model. Avec leurs hypothèses, on a alors :

$$\begin{aligned}
 t_{X_B} &= \tau_{ch} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] + \tau_{dif} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] + \tau_{ext} X_B \\
 \text{avec } \tau_{ch} &= \frac{3c_{B_0}}{ba_0 k_r c_{A\infty}} \\
 \tau_{dif} &= \frac{3ac_{B_0}}{2ba_{ext}^2 D_{eA} c_{A\infty}} \\
 \tau_{ext} &= \frac{ac_{B_0}}{ba_{ext} k_g c_{A\infty}}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Ce concept, bien que fondé sur une expression approchée, se révèle très riche et est à mon avis d'une plus grande portée que le Grain Model complet original :

- on peut comparer facilement les différentes résistances en calculant les rapports entre temps caractéristiques. Par exemple, le critère σ^2 de Szekely et coll. (1976), qui compare résistance diffusionnelle et résistance chimique est défini comme

$$\sigma^2 = \frac{\tau_{dif}}{\tau_{ch}} \tag{2.26}$$

- on peut utiliser la loi (2.24) après l'avoir dérivée, ce qui fournit un moyen analytique de calcul de la vitesse de réaction,

$$r_{X_B} = \left(\frac{dt_{X_B}}{dX_B} \right)^{-1} \tag{2.27}$$

soit pour le Grain Model,

$$r_{X_B} = \left[\frac{\tau_{ch}}{3} (1 - X_B)^{-\frac{2}{3}} + 2\tau_{dif} \left[(1 - X_B)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] + \tau_{ext} \right]^{-1} \tag{2.28}$$

y compris pour les régimes mixtes. Nous verrons au § 3.3.2 tout l'intérêt d'un tel calcul pour la modélisation des réacteurs.

- on remarque que les termes en τ et ceux en X de chacun des termes de (2.28) correspondent respectivement aux fonctions physicochimiques et géométriques discutées en introduction,
- on peut appliquer la démarche à des cas très divers, dépassant les hypothèses assez restrictives du Grain Model, en recalculant les temps caractéristiques et les fonctions de conversion (termes en X) correspondantes.

Nous avons ainsi adapté le calcul du temps caractéristique de diffusion au cas de réactions non-équimolaires (Nicole, 1996 ; Galant François, 1995 ; Dussoubs et coll., 2003b ; Debacq et coll., 2003). Nous avons vérifié la validité de la loi des temps caractéristiques additifs dans le cas de l'oxydation du sulfure de zinc par comparaison à l'expérience (Galant François, 1995) et dans le cas de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium par comparaison avec le modèle Boulet (cf. § 3.3.2). Nous avons également étendu le concept à d'autres systèmes que des particules, tels que les lits de poudre dans un releveur ou au fond d'un four tournant (Debacq et coll., 2003).

2.3.3. Le modèle « Boulet »

Pour qu'il nous rende les services indiqués en introduction de cette partie, nous avons décidé de développer notre propre modèle mathématique de réaction gaz-solide. Je l'ai voulu suffisamment général pour qu'il puisse traiter de cas qu'il n'était pas possible d'étudier avec les modèles publiés, comme une réaction non-équimolaire, en régime transitoire et en conditions anisothermes. Seuls Hindmarsh et Johnson (1988, 1991) avaient considéré ces mêmes conditions simultanément, mais en utilisant une approche numérique lourde, faisant appel à des solveurs d'équations intégral-différentielles qui n'étaient pas particulièrement adaptés au problème. Ce modèle a aussi été conçu dès l'origine en 1992 comme modulaire et évolutif, ce qui a permis en 1998 de lui adjoindre des sous-programmes supplémentaires destinés à traiter de l'évolution de la porosité. Les caractéristiques du modèle et les principaux résultats obtenus ont été publiés dans Patisson et coll. (1998) et Sbaffo et coll. (2000). Le code a été déposé à l'APP (Patisson et Ablitzer, 1998, 2000).

Le modèle Boulet simule le comportement cinétique et thermique d'une particule de solide poreux en réaction avec un gaz. La réaction peut être réversible, non équimolaire, exo- ou endothermique. On tient compte d'éventuels constituants inertes du solide (J) et du gaz (I). Les termes transitoires d'accumulation sont introduits dans toutes les équations de bilan.

Différentes lois de vitesse et différents régimes de diffusion sont possibles. Parmi les hypothèses fortes, la pression totale est supposée constante et la particule sphérique et de taille constante. En revanche, la porosité interne, décrite comme un ensemble de pores cylindriques de différents diamètres, peut évoluer avec la conversion. Les principales équations du modèle sont données dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 – Principales équations du modèle Boulet

$\text{div } \vec{N}_A + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t x_A) = -a r_V$	<i>Bilan en A</i>
$\text{div } \vec{N}_P + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t x_P) = p r_V$	<i>Bilan en P</i>
$\text{div } \vec{N}_t + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t) = (p - a) r_V$	<i>Bilan total gaz</i>
$c_{B_0} \frac{\partial x_B}{\partial t} = b r_V$	<i>Bilan en B</i>
$c_{pV} \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda_e \overline{\text{grad}} T) = r_V (-\Delta_r H)$	<i>Bilan enthalpique</i>
$\vec{N}_A = x_A \vec{N}_t - D_{A_e} c_t \overline{\text{grad}} x_A$	<i>Densité de flux de A</i>
$\vec{N}_P = x_P \vec{N}_t - D_{P_e} c_t \overline{\text{grad}} x_P$	<i>Densité de flux de P</i>
$\vec{N}_t = \vec{N}_A + \vec{N}_P + \vec{N}_I$	<i>Densité de flux total</i>
$r_s = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(c_{A_s}^n - \frac{c_{P_s}^l}{K_{eq}} \right)$ ou autre fonction du tableau 2.1	<i>Vitesse surfacique</i>
$r_V = r_s a_0 s(x_B)$	<i>Vitesse volumique</i>
$s(x_B) = (1 - x_B)^m$ ou autre expression du tableau 2.2	<i>Evolution de la surface réactionnelle</i>
$X_B = \frac{1}{V} \int_{V_p} x_B dV_p$	<i>Taux de conversion</i>

Les diffusivités sont calculées par les équations (2.11) ou bien le cas échéant en tenant compte du régime de Knudsen.

Les équations de conservation sont discrétisées par la méthode des volumes finis (Patankar, 1980), c'est-à-dire intégrées sur de petits volumes

élémentaires dits volumes de contrôle, cellules ou mailles. Ici le problème est monodimensionnel en régime transitoire. Les volumes de contrôle sont des coquilles sphériques concentriques de volumes égaux (nous avons testé des épaisseurs ou des surfaces égales, cela ne change rien). Les dérivées temporelles sont traitées en formulation implicite. Le pas de temps peut être pris variable, de façon à assurer des pas de conversion constants, ce qui est particulièrement intéressant en fin de réaction quand la vitesse tend vers zéro.

Les résultats calculés sont les évolutions temporelles et spatiales de la composition du solide et du gaz, de la température, des densités de flux, des vitesses volumiques et surfaciques, de la conversion, etc.

Le modèle a été comparé, en conditions isothermes, aux solutions analytique d'Ishida et Wen (1968a) et numérique de Szekely et coll. (1976) et, en conditions anisothermes, à la solution analytique de Luss et Amundson (1969). Il a ensuite été validé par comparaison aux résultats expérimentaux de Galant François (1995) dans le cas de l'oxydation exothermique du sulfure de zinc.

Un des atouts du modèle Boulet est effectivement de pouvoir simuler des réactions avec effet thermique fort. Le cas des réactions très exothermiques et/ou à énergie d'activation élevée est difficile à traiter numériquement. Le caractère auto-catalytique de ces réactions (la réaction produit un échauffement qui accélère la vitesse, ce qui accroît l'échauffement, etc.) est une source de divergence pour les calculs. Hinmarsh et Johnson (1988) ont d'ailleurs échoué à simuler ce type de situation. Après avoir – non sans mal – mis au point une méthode originale de relaxation non linéaire du terme source thermique (Patisson et coll., 1998), nous avons pu les décrire, comme le montre la figure 2.10 suivante, qui reprend, pour le simuler, le cas de la figure 2.6.

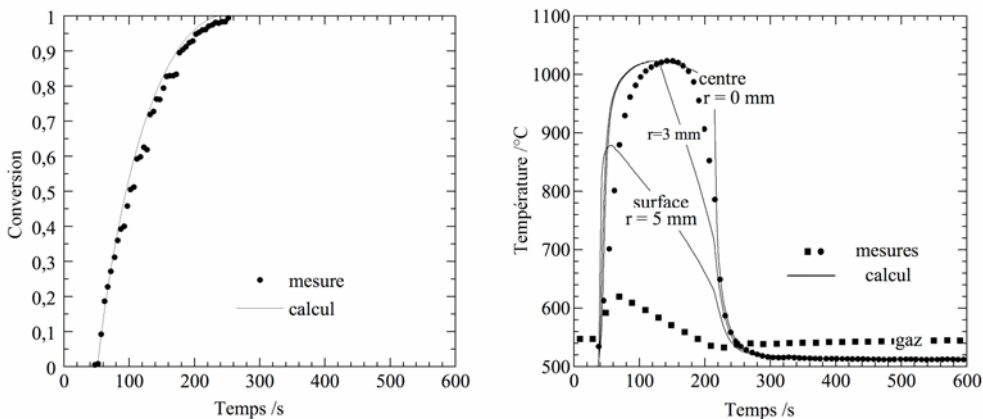


Figure 2.10 – Simulation de l'oxydation d'une bille de ZnS à $550\text{ }^{\circ}C$ sous oxygène pur

A propos des mêmes expériences, mais sous air et à température de départ modérée, nous avons vu au § 2.2.3 comment le dégagement de chaleur modifiait le régime cinétique. Le modèle Boulet permet de prévoir ce type de comportement, y compris de façon plus subtile comme dans l'exemple suivant (figure 2.11) où une bille de ZnS sous air initialement à 508 °C est successivement le siège d'une espèce d'embrasement, avec basculement du régime chimique au régime diffusionnel, puis d'une extinction avec retour au régime chimique. D'après les calculs, ce phénomène est assez critique, il n'apparaît que dans un intervalle de température de quelques degrés ; c'est sans doute la raison pour laquelle nous n'avons pu le reproduire expérimentalement lors des quelques tentatives conduites en ce sens. Ishida et coll. (1971) avaient observé ces phénomènes d'embrasement et d'extinction dans des particules de carbone dilué dans du ciment.

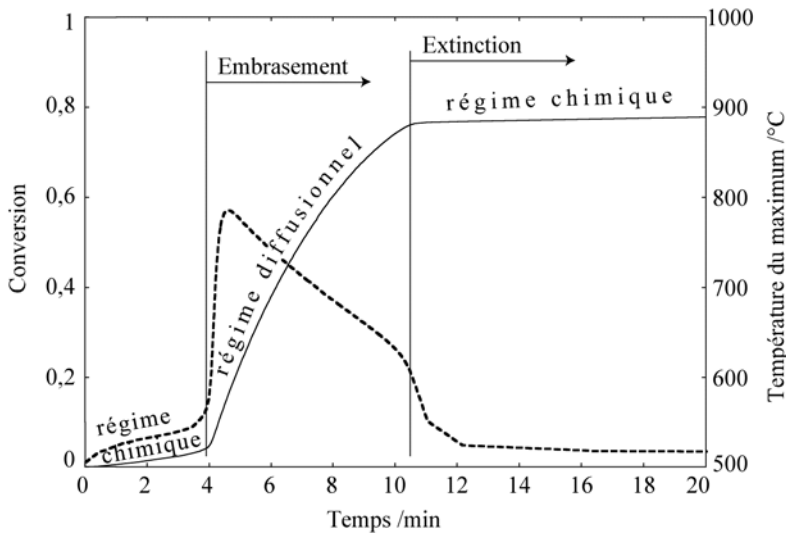
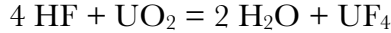


Figure 2.11 – Prédiction de changement de régime cinétique par effet thermique

Un autre temps fort du développement du modèle Boulet a été la simulation de l'hydrofluoruration du dioxyde d'uranium, avec l'introduction de l'évolution de porosité. Lors du travail de thèse de Christophe Nicole (1996), nous avons pu simuler avec succès l'hydrofluoruration d'un certain dioxyde d'uranium en adaptant le *Grain model* (Nicole et coll., 1996). Par contre, la faible réactivité d'un autre type de dioxyde, issu d'une filière amont différente, était impossible à reproduire. Soupçonnant le rôle de la structure poreuse dans la réactivité, du fait de la différence entre les courbes de

porométrie au mercure des deux types de dioxyde (cf. figure 2.4) et parce que la réaction



est caractérisée par une forte dilatation volumique ($\zeta = 1,88$), nous avons entrepris à l'occasion du DEA de Frédéric Sbaffo (1998) d'introduire une description plus sophistiquée des pores et de leur évolution dans le modèle Boulet. Nous nous sommes appuyés pour cela sur le modèle des pores aléatoires de Bhatia (1985b).

Dans ce dernier, le réseau poreux est initialement constitué d'un ensemble de capillaires cylindriques de diamètres variés, aléatoirement distribués dans l'espace et qui peuvent se chevaucher. Les propriétés structurales d'un tel réseau ont été étudiées par Gavalas (1980), qui a montré qu'il pouvait être complètement décrit par une seule fonction de répartition de longueur $l(R_0)$, où $l(R_0)dR_0$ représente la longueur totale des pores de rayon compris entre $[R_0, R_0+dR_0]$ par unité de volume de particule. En particulier, la porosité et l'aire volumique initiales du solide poreux sont données par :

$$\varepsilon_0 = 1 - \exp\left(- \int_0^\infty R_0^2 l(R_0) dR_0\right) \quad (2.29)$$

$$a_0 = 2\pi(1 - \varepsilon_0) \int_0^\infty R_0 l(R_0) dR_0 \quad (2.30)$$

La réaction (2.1) débute sur la surface externe du solide B , qui est aussi la paroi des pores initiaux. Du fait de la formation du produit solide Q , la surface réactionnelle est recouverte d'une couche de plus en plus épaisse à travers laquelle les espèces réactives doivent diffuser pour atteindre le solide non converti (figure 2.12).

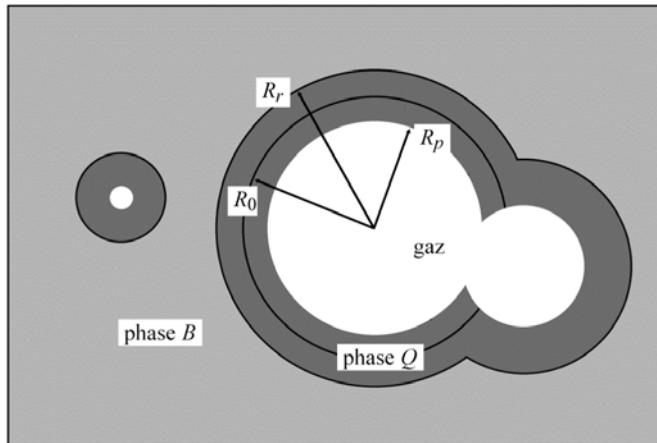


Figure 2.12 – Modèle des pores aléatoires de Bhatia (1985b)

A chaque instant et au niveau de chaque pore, le solide poreux est caractérisé par deux surfaces s'éloignant ($\mathcal{Z} > 1$) l'une de l'autre : l'interface solide produit-solide réactif (surface réactionnelle, de rayon R_r) et l'interface gaz-solide produit (surface des pores, de rayon R_p). Chaque point des interfaces se déplace dans une direction normale à celles-ci avec une vitesse proportionnelle à la vitesse locale de réaction. Celle-ci est dans le modèle de Bhatia irréversible et du premier ordre par rapport à A . Le système d'équations qui régit l'évolution des interfaces $R_r(R_0, t)$ et $R_p(R_0, t)$ est alors :

$$\frac{\partial R_r}{\partial t} = \frac{bv_{mB} k_r c_A}{1 + \frac{ak_r(1-x_B)(1-\varepsilon_0)R_r y}{D_{A(Q)}}} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial R_p}{\partial t} = - \frac{(\mathcal{Z}-1)(1-x_B)}{1 + (\mathcal{Z}-1)(1-x_B)} \frac{R_r}{R_p} \frac{\partial R_r}{\partial t} \quad (2.32)$$

$$\frac{y}{t} = \frac{1}{1-\varepsilon_0} \left[\frac{1}{R_r(1-x_B)} + \frac{(\mathcal{Z}-1)(1-x_B)R_r}{R_p^2(1+(\mathcal{Z}-1)x_B)^2} \right] \frac{R_r}{t} \quad (2.33)$$

où y est une variable intermédiaire de calcul et $D_{A(Q)}$ le coefficient de diffusion de A à travers la couche de produit Q . L'avancement local x_B se calcule en considérant l'évolution de $R_r(R_0, t)$ pour toutes les tailles de pores :

$$x_B = 1 - \frac{1}{1-\varepsilon_0} \exp\left(-\int_0^\infty \pi R_r^2 l(R_0) dR_0\right) \quad (2.34)$$

Ce sous-modèle est couplé au modèle Boulet de base via la quatrième équation du tableau 2.4, qui est alors utilisée pour calculer la vitesse r_V connaissant x_B par (2.34). C'est un modèle à deux paramètres, k_r et $D_{A(Q)}$.

Nous avons simulé les expériences d'hydrofluoration des deux types d'échantillons avec le nouveau modèle, pour à la fois tester celui-ci et expliquer la différence de réactivité entre les deux dioxydes (Sbaffo et coll., 2000). Les courbes calculées sont représentées en traits pointillés sur la figure 2.13. On constate un très bon accord entre mesures et calculs, qui résulte en particulier de ce que les paramètres cinétiques inconnus (k_r et $D_{A(Q)}$) ont été déterminés par ajustement. Mais le point important est que les mêmes valeurs de ces paramètres cinétiques ont été utilisées pour les deux dioxydes ; seuls les paramètres physiques (masse volumique apparente, diamètre des

particules, et surtout fonction de répartition des diamètres de pores[#]) différent. Ce résultat illustre la capacité du modèle à décrire des différences de cinétique apparente de conversion liées à des différences de structure poreuse.

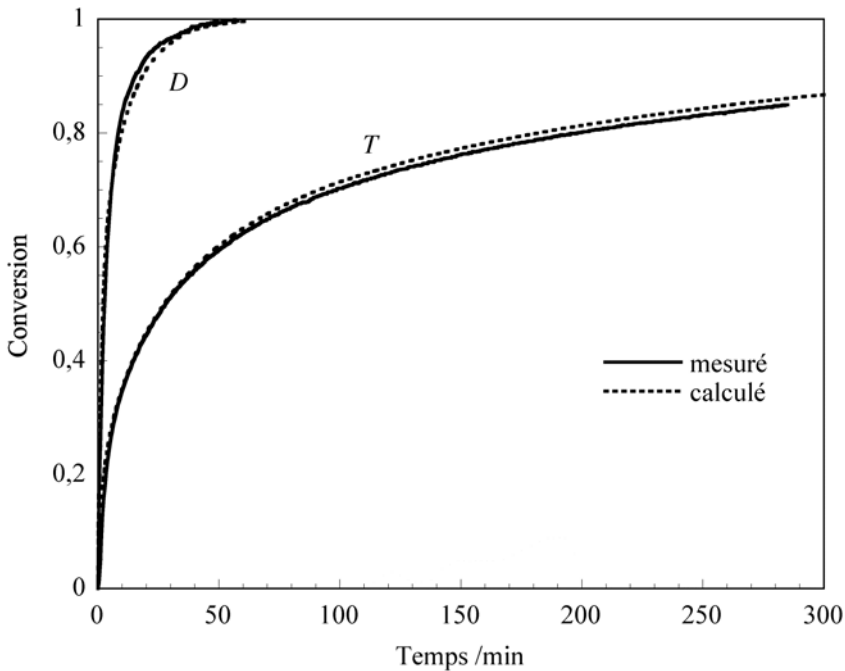


Figure 2.13 – Simulation de l'hydrofluorination de deux dioxydes d'uranium différents, notés *D* et *T*

Enfin la figure 2.14 montre l'évolution de la structure poreuse entre UO_2 et UF_4 pour le dioxyde *D* et permet de comprendre le détail du déroulement de la réaction selon la taille des pores. Le dioxyde présente un mode principal de diamètre de pores autour de 500 nm, ainsi qu'une fraction importante de pores de diamètres compris entre 15 et 150 nm. Le mode principal se retrouve dans le tétrafluorure produit mais on n'y trouve plus de pores de diamètre inférieur à 60 nm et presque plus de pores de diamètre inférieur à 150 nm. Lors de l'hydrofluorination, l'expansion du volume solide due à la formation d' UF_4 a pour résultat de rétrécir progressivement les pores. Les plus fins sont rapidement bouchés. La réaction se poursuit au niveau des plus gros pores mais à une vitesse moindre parce que ceux-ci présentent une aire spécifique plus faible. Pour le dioxyde *T*, qui comprenait initialement une fraction de pores fins plus faible (figure 2.4), le bouchage de

[#] Cette fonction a été déterminée à l'aide de l'équation (2.19) à partir des courbes expérimentales de pométrie au mercure présentées Figure 2.4.

ceux-ci est rapidement total et la réaction se produit très lentement comme montré figure 2.13.

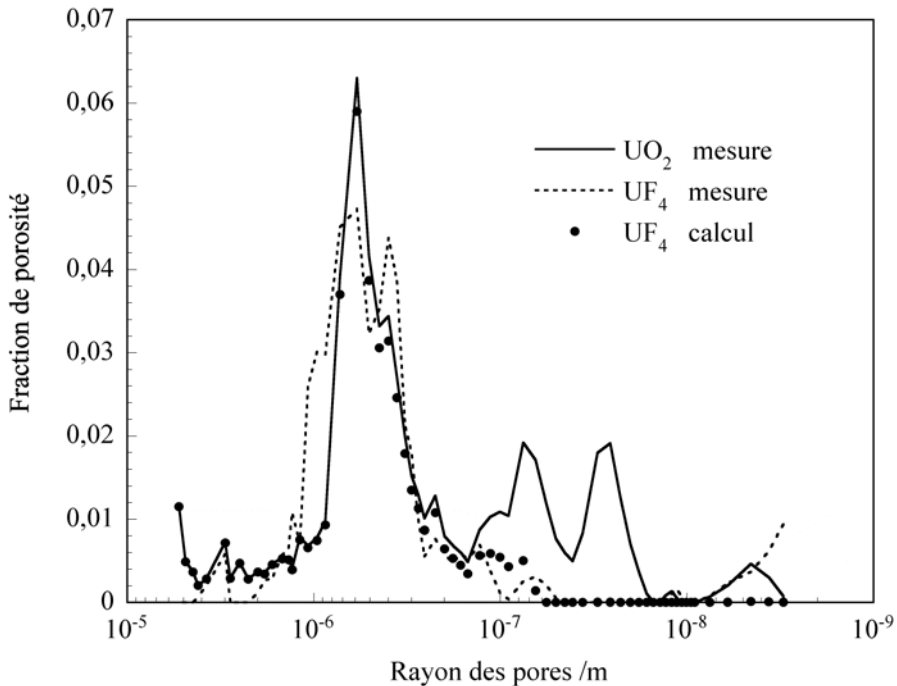


Figure 2.14 – Répartition des pores dans le dioxyde et le tétrafluorure D

2.4. Conclusion

Je me suis attaché à décrire dans cette partie ce qui est au cœur des procédés que j'ai étudiés et donc au cœur de la plupart de mes recherches : la réaction entre un gaz et un solide poreux. De la compréhension des mécanismes mis en jeu, on passe à leur analyse, leur mise en équations et leur simulation. A une autre échelle, que nous allons aborder maintenant, la même démarche, celle du génie de la réaction chimique, s'applique.

Le lecteur me pardonnera, j'espère, mon manque d'exhaustivité sur la question. Des aspects sans doute importants n'ont pas été évoqués comme, à une échelle plus fine, les mécanismes élémentaires de la réaction, les processus et l'état de surface ou, à l'échelle des pores, la diffusion multiconstituants en présence d'un gradient de pression ou encore, plus

amusants et un peu anecdotiques, les instabilités et oscillations thermiques théoriques, ainsi que le problème de la représentation topologique du réseau des pores et la percolation dans ces systèmes.

3. MODELISATION DES REACTEURS

3.1. Objectifs

La modélisation des réacteurs dont nous parlerons ici est comprise au sens large : la modélisation mathématique proprement dite, c'est-à-dire la représentation des phénomènes par un ensemble d'équations mathématiques dont on pense qu'elles décrivent correctement ces phénomènes, les moyens mis en œuvre pour résoudre ces équations, en général un programme informatique, l'exploitation des résultats calculés à des fins de compréhension et d'optimisation, et la valorisation des efforts déployés, sous la forme plus aboutie d'un logiciel de simulation du réacteur ou du procédé.

L'intérêt de la démarche est, d'une part, de faire progresser dans la compréhension des phénomènes mis en jeu et, d'autre part, de construire un simulateur de procédé utilisable à des fins d'optimisation, de dimensionnement ou de redimensionnement des installations, de formation des opérateurs, comme le font les simulateurs de vol, ou d'aide à la conduite en ligne.

Le premier point, une meilleure compréhension des phénomènes, me paraît mériter quelques commentaires supplémentaires. Le calcul donne facilement accès aux valeurs d'un grand nombre de variables (températures, compositions, flux) et ce, en général, en tous points d'une installation. C'est là un résultat précieux et un avantage décisif de la modélisation sur d'autres méthodes d'analyse des procédés, qui vient pallier la difficulté de mesurer précisément ces variables, voire son impossibilité dans les atmosphères souvent corrosives de fours à très haute température. Bien sûr il faut pouvoir accorder crédit aux résultats calculés, ce qui suppose qu'ils, ou du moins que certains d'entre eux, aient été validés par comparaison à des mesures. Au moins quelques mesures, celles qu'il est possible d'entreprendre, demeurent donc indispensables. C'est pourquoi nous nous efforçons dans nos études de réaliser de telles mesures, quitte à concevoir des appareillages et des campagnes spécifiques pour la validation de nos modèles (cf. figure 1.1). La connaissance des variables locales calculées vient souvent conforter l'idée

qu'en avaient, par expérience, les opérateurs, mais elle conduit souvent aussi à de véritables surprises, même dans le cas de procédés existants et apparemment ou effectivement optimisés. C'est toujours pour nous une source de satisfaction que de mettre le doigt sur un comportement inattendu, dont l'analyse est toujours riche d'enseignements. Une fois les mécanismes élucidés, les solutions s'élaborent avec évidence... *a posteriori*.

Les réacteurs que j'ai eu l'occasion d'étudier sont quelques-uns de ceux employés dans les procédés de transformation de la matière par réactions gaz-solide :

- réacteurs à lit mobile sur grille traversés à courant croisé par les gaz : grille de type Dwight-Lloyd d'agglomération des minerais et grilles mobiles d'incinération des ordures ménagères,
- réacteurs à lit fixe traversé : pilotes des deux précédents,
- réacteur à lit mobile descendant et à contre-courant gazeux : four à lit coulant de production d' UF_4 ,
- réacteur à lit fixe balayé : thermobalance,
- réacteur à tube tournant incliné, solide et gaz à contre-courant : fours de pyrolyse du charbon, d'hydrofluoration d' UO_2 , de défluoration d'uranium appauvri, et de fabrication du combustible nucléaire.

On notera l'absence des lits fluidisés. Les caractéristiques communes de ces réacteurs sont, outre la présence des réactions gaz-solide, un fonctionnement à haute température (700-1300 °C), le traitement de solides divisés, souvent hétérogènes et mal définis, des phénomènes à décrire à plusieurs échelles, du mètre au micromètre, la recherche de propriétés du solide produit. Notons, et ceci distingue mes travaux de ceux de mes collègues du LSG2M, que ces solides ne sont pas des matériaux. Ils doivent cependant, comme les matériaux, satisfaire certaines propriétés : spécifications de composition, comme les produits du génie chimique mais aussi, et là ce sont des traits du génie des procédés d'élaboration des matériaux, spécification de propriétés mécaniques, chimiques ou granulométriques requises par le traitement aval.

3.2. Principes généraux

Une modélisation physicochimiste...

Un grand nombre d'approches de natures différentes peuvent se réclamer de la modélisation mathématique : modèles empiriques, de type boîte noire, modèles de connaissance, de type intelligence artificielle, modèles physicochimiques, fondés autant que possible sur la description des processus physiques réels. Celle que nous mettons en œuvre est du dernier type. On cherche à décrire au plus près, mais en se fixant une limite dans la complexité, les processus physiques identifiés. Ceci nous conduit d'une part à privilégier la démarche mécanique plutôt que la démarche systémique, moins précise, et d'autre part à rester dans le cadre de la mécanique des milieux continus, hormis quelques recours à la théorie cinétique des gaz, en excluant la dynamique moléculaire, les approches *ab initio*...

... des phénomènes de transport...

Les principaux processus à décrire sont la réaction chimique, le transport de matière par diffusion et convection, le transport de chaleur par conduction, convection et rayonnement. Ce sont donc les mêmes que ceux présentés au chapitre précédent, avec une plus grande part faite au transport convectif et au transfert de chaleur par rayonnement. Nous n'y reviendrons donc pas. Un phénomène qui n'apparaissait pas à l'échelle des particules doit également être pris en compte dans certains réacteurs : l'écoulement du solide.

La question est intéressante car la dynamique des milieux granulaires est un domaine objet d'une activité de recherche intense et très actuelle. Je regrette un peu de n'avoir pu m'y investir. Dans nos travaux, nous avons en général simplifié le problème, qui n'était pas du premier ordre dans les procédés étudiés, en supposant que le solide granulaire progressait en écoulement piston (lit circulant, lit coulant), ou que les particules étaient aéroportées par le gaz (poudre d' UO_2 , poussières d'aciérie), ou bien nous l'avons indirectement traité par une approche géométrique (four tournant).

L'ensemble des phénomènes de transport précédents, à l'exception du transport du solide, sont fortement couplés, la première source de couplage étant la vitesse de la réaction chimique.

... résolue numériquement

La description mathématique des phénomènes de transport précédents conduit à établir des bilans locaux de matière, de chaleur et de quantité de

mouvement, auxquels on ajoute quelques équations de fermeture. Le système d'équations obtenu ne peut être résolu que numériquement. J'ai connu et suivi en tant qu'utilisateur une évolution des méthodes numériques disponibles pour la discrétisation et la résolution de ce type d'équations aux dérivées partielles sur de grands domaines de calcul. Les différences finies ont vite succombé à leur manque de conservation. Les volumes finis se sont avérés robustes et pratiques. Les éléments finis fonctionnent tout aussi bien et sont mieux adaptés aux géométries irrégulières, mais sont mathématiquement plus lourds. N'ayant pas eu à traiter de géométries complexes, j'ai utilisé les volumes finis.

Une question à laquelle on n'échappe pas lorsque l'on débute une modélisation mathématique d'un procédé est celle de savoir si l'on va utiliser un code commercial polyvalent ou bien si l'on va écrire son propre code, qui sera dédié au problème à traiter. Nos premiers travaux, dans l'équipe de Denis Ablitzer, ont tous donné lieu à la mise au point de nos propres codes, il n'existait d'ailleurs pas de code commerciaux adaptés. La situation est différente aujourd'hui. Les progrès et la sophistication des codes de mécanique des fluides numérique, aptes à traiter aussi la thermique et le transport de matière, ont été considérables. Sous réserve qu'il soit possible d'y modéliser la physique du problème de la manière que l'on souhaite, il est sûr que les codes du commerce font gagner un temps précieux à toutes les étapes où la programmation, sans être complexe, est lourde : maillage, mise au point d'un solveur, post-traitement des résultats. En revanche, la nécessité de décrire avec précision des phénomènes physicochimiques complexes ou non standard, de savoir exactement quel traitement numérique est effectué sur chaque variable impose encore souvent, pour des raisons de fiabilité et parfois d'efficacité, de recourir à sa propre programmation. Pas de dogme mais un choix au cas par cas me semble ici la meilleure règle.

Le couplage modèle particulière / modèle de réacteur

Nous avons déjà évoqué l'aspect pluriscale du problème posé par la modélisation d'un réacteur siège de réactions gaz-solides divisés. Nous disposons d'outils pour décrire finement les phénomènes à l'échelle des particules (du μm au mm), au moyen de modèles particuliers ou modèles de grains (cf. Chapitre 2) comme le modèle Boulet, et nous en avons d'autres, les codes commerciaux ou dédiés, fondés sur les équations de conservation dans un volume élémentaire de réacteur, pour traiter cette échelle macroscopique (en gros du mm au m). Coupler, c'est-à-dire faire dialoguer ou bien intégrer totalement, ces deux types de modèles numériques pose la question théorique du volume élémentaire représentatif et celle pratique de la méthode de couplage.

A l'échelle macroscopique du procédé, on aimerait pouvoir modéliser le contenu (gaz+solide) du réacteur comme un milieu continu et homogène. Ce souhait, récurrent dans la plupart des domaines traitant de milieux hétérogènes, a donné naissance au concept de « volume élémentaire représentatif » (VER). On peut qualitativement définir celui-ci comme un volume suffisamment grand pour que l'on puisse y définir des propriétés physiques « équivalentes » à celles d'un milieu continu homogène, mais suffisamment petit devant les dimensions macroscopiques du milieu. Un grand nombre de travaux ont été consacrés au calcul de ces propriétés équivalentes, comme la conductivité thermique effective, la diffusivité effective ou la perméabilité, notamment à partir des méthodes de prise de moyenne sur le VER. Nous postulerons la validité de cette approche pour les réacteurs que nous allons étudier. Notons cependant que l'existence même d'un VER est parfois contestée, par exemple certaines structures de sols empêchent de définir des propriétés équivalentes satisfaisantes aussi grand que soit le domaine. Du point de vue quantitatif, la variabilité est totale, du $(\text{mm})^3$ au $(\text{km})^3$, à la fois selon les disciplines (mécanique des milieux poreux, mécanique des solides composites, géologie, statistique) et selon les propriétés étudiées, même dans un domaine bien précis[#]. Le concept de VER continue de susciter de nombreuses études, je citerai une récente approche statistique de la question (Kanit, 2003). Un autre point qui mérite d'être évoqué est le lien fait parfois entre le VER et le volume élémentaire de discrétisation requis par la méthode numérique de résolution du problème macroscopique. Employant les volumes finis par exemple, on a coutume de donner un sens physique à cette méthode numérique en expliquant que la discrétisation effectuée correspond à un véritable bilan sur le volume de contrôle. Dans cette vision physicienne, ce dernier doit logiquement être supérieur ou égal au VER. En pratique pour les numériciens le volume de contrôle est une maille, qui a intérêt pour la précision des calculs à être la plus petite possible et donc éventuellement bien plus petite que le VER. A mon avis, cette vue de la question est juste et ne souffre d'aucun biais conceptuel, il suffit de garder à l'esprit que la réalité du caractère local des résultats obtenus ne saurait descendre en dessous du VER.

Une fois admis que la notion de volume élémentaire représentatif avait du sens, on suppose que celui-ci referme un petit ensemble de grains placés dans les mêmes conditions physicochimiques et thermiques et dont on peut quantifier la transformation par le modèle particulaire. Se pose alors la question de la technique de couplage. Le moyen le plus simple pour coupler

[#] Par exemple Lachihab (2004) estime qu'il faut pour estimer les propriétés élastiques des bétons un VER qui referme au moins 19 grains pour bien calculer le module de cisaillement, mais au moins 150 grains pour une prédiction correcte du nombre de cycles avant rupture.

les modèles particuliers et de réacteur est « d'intégrer » le modèle particulier au modèle de réacteur, ce qui, en termes de programmation, revient à faire du modèle particulier une espèce de sous-programme du modèle de réacteur. Le couplage se fait par la vitesse de réaction. On exprime r_{V_r} , vitesse de réaction par unité de volume du réacteur, qui intervient dans presque toutes les équations de bilans locaux dans le réacteur, en fonction de la vitesse de réaction instantanée globale d'une particule

$$r_{V_r} = \frac{1}{b} c_{B_0} r_{X_B} \quad (3.1)$$

où c_{B_0} est la concentration molaire apparente initiale en B par unité de volume de réacteur et r_{X_B} la dérivée temporelle du taux de conversion moyen d'une particule. Cette dernière est fournie par le modèle particulier en fonction de l'état de la particule (profils internes de x_B , x_A , x_P , $T...$) à deux instants consécutifs et des conditions qui règnent autour de la particule (essentiellement composition, température et vitesse du gaz dans le réacteur). Pour calculer correctement r_{X_B} il faut donc, pour chaque volume élémentaire de réacteur, mémoriser deux états complets de la particule et faire s'exécuter le modèle particulier, qui nécessite une intégration spatiale selon le rayon de la particule (pour un modèle particulier monodimensionnel). On voit donc qu'un tel couplage nécessite, par rapport aux calculs qu'il faudrait faire avec une réaction homogène, un niveau d'intégration supplémentaire, équivalent à une quatrième dimension.

Le raisonnement qui précède est valable dans le cas où la vitesse de réaction locale dans la particule peut s'exprimer en fonction de la conversion locale et donc r_{X_B} en fonction de $x_B(r)$. Nous avons vu au § 2.2.1 que ce n'est plus vrai si les cinétiques de la germination et de la croissance interviennent simultanément. Dans une telle situation, il faut mémoriser, dans le modèle particulier, tous les états antérieurs et faire une intégration supplémentaire, du début à l'état actuel. Ce type de modélisation, lourde et inédite, avait été prévu dans le cadre du programme Infotherm (§ 3.3.4), mais n'a pu être réalisé.

Nous avons eu recours au type de couplage par intégration exposé plus haut pour deux études : la modélisation de la pyrolyse du charbon en four tournant (Patisson et coll., 2000a et b) et la modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium en four tournant (Nicole, 1996). Dans ces deux exemples, le couplage reste numériquement praticable, dans la mesure où le réacteur est divisé en tranches (1D, 2 zones : gaz et solide) et est traité en stationnaire. Pour des descriptions locales plus fines à l'échelle du réacteur (2D ou 3D), le temps de calcul peut devenir rédhibitoire.

C'est la raison pour laquelle nous avons, dans le cas de la modélisation du four à lit coulant pour la production d' UF_4 (§ 3.3.2), où l'on a dû décrire dans un modèle bidimensionnel six réactions différentes, préféré retenir l'approche utilisant la loi des temps caractéristiques additifs. En tout point du réacteur, la vitesse r_{XB} n'est plus calculée numériquement par un modèle particulaire, mais analytiquement par l'expression approchée (2.28), après avoir simplement calculé localement les trois temps caractéristiques en fonction des conditions gazeuses et de température locales. Le gain en temps de calcul est considérable, pour une perte de précision modeste. Dans le cas du four LC, pour tester la démarche, nous avons d'ailleurs comparé les résultats obtenus en calculant la vitesse d'hydrofluoruration par la loi des temps caractéristiques additifs (méthode retenue en standard dans ce modèle de réacteur) et en la calculant par appels au modèle Boulet (modèle particulaire pris comme référence). La figure 3.1, extraite de Dussoubs et coll. (2003b), compare les conversions calculées le long de deux verticales, au centre et près du bord extérieur. L'écart demeure faible en tous points. C'est à notre connaissance la seule validation – certes indirecte puisque fondée sur un autre modèle – de cette approche.

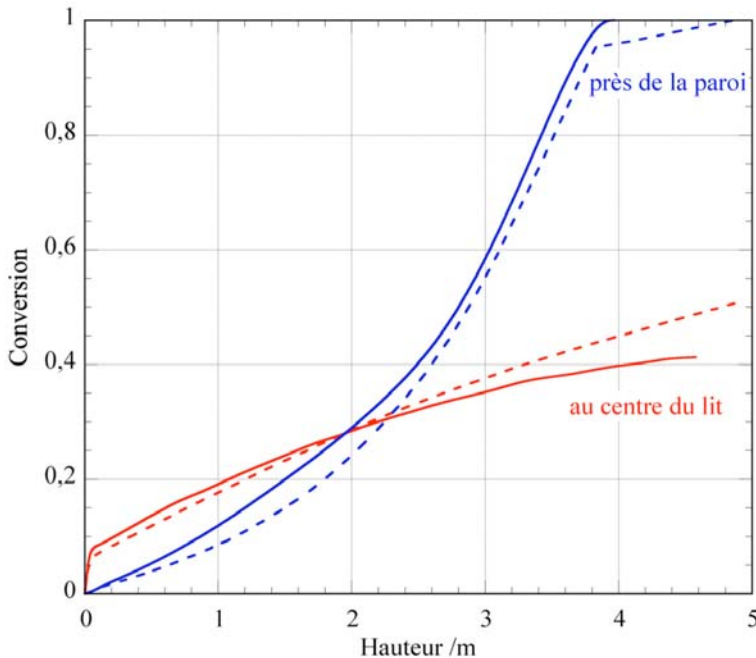


Figure 3.1 – Comparaison des conversions en zone d'hydrofluoruration calculées par la loi des temps caractéristiques additifs (traits pointillés) et par le modèle Boulet (traits continus)

3.3. Cas traités

Dans cette partie, je vais présenter, dans le très original ordre chronologique, quelques études de modélisation de réacteurs gaz-solide auxquelles j'ai participé. Pour éviter dans la mesure du possible d'être trop systématique, je n'en ferai pas une description in extenso à chaque fois, mais je m'efforcerai plutôt, après avoir expliqué succinctement le fonctionnement du procédé, de mettre l'accent sur les caractéristiques les plus originales de l'étude, en termes de démarche ou de résultats.

3.3.1. Pyrolyse du charbon en four tournant : la démarche complète

Le procédé de pyrolyse du charbon en four tournant produit du coke destiné à l'électrométallurgie, plus réactif et poreux que celui obtenu en four à coke classique. Les grains de charbon (1 à 2 cm de diamètre) enfournés à une extrémité du four tournant (3,2 m de diamètre sur 56 m de long) avancent sous l'effet de la légère inclinaison du tube et de sa rotation et sont balayés par le gaz à contre-courant. Le charbon sèche, est pyrolysé (il libère ses matières volatiles) et cokéfié. Le coke produit, qui a tendance à commencer à brûler, est éteint et refroidi par aspersion d'eau en bout de four, avant d'être défourné. L'air introduit coté coke se charge en matières volatiles tandis que son oxygène est consommé pour la combustion de celles-ci.

La modélisation de ce réacteur, entreprise à des fins d'optimisation du procédé en collaboration entre le Centre de Pyrolyse de Marienau, le LSGC et le LSG2M, a fait l'objet des thèses de François Hanrot (1992) et Etienne Lebas (1995) encadrées par Denis Ablitzer et Jean-Léon Houzelot. J'ai participé à l'étude pour le modèle de grain et la rédaction des publications (Patisson et coll., 2000a et b).

Le modèle particulaire spécifiquement développé décrit le séchage, la pyrolyse en incluant les cinétiques de dévolatilisation de 9 composés, et la combustion éventuelle du coke. Les cinétiques de pyrolyse et de séchage ont été déterminées par thermogravimétrie et analyse de gaz au LSG2M. Les paramètres thermophysiques, chaleur spécifique et conductivité thermique du solide, ont aussi été mesurés, avec une méthode originale pour la détermination de la chaleur spécifique du semi-coke, décrite dans Hanrot et

coll. (1994). Le modèle de grain a été validé par comparaison des conversions et températures calculées à celles mesurées en thermobalance (cf. figure 7 et 8 de Patisson et coll., 2000a).

Ce modèle particulaire a été complètement couplé et intégré au modèle de four tournant. Ce dernier découpe le four en tranches comportant trois zones, le lit de grains au fond du four, le gaz et la paroi du tube, qui échangent entre elles les flux thermiques identifiés sur la figure 3.2. Les flux de rayonnement sont calculés par la méthode de Manitiuss et coll. (1974). L'émissivité du gaz varie en fonction des concentrations en H_2O et CO_2 .

Une des caractéristiques intéressantes et complexes des fours tournants est l'écoulement du solide, décrit schématiquement sur la figure 3.3.

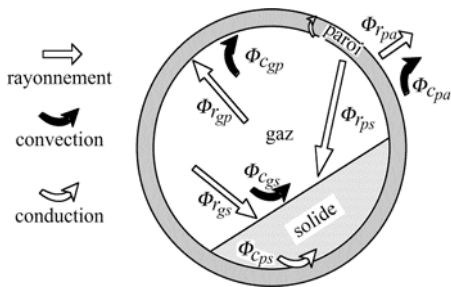


Figure 3.2 – Flux thermiques dans une section transversale de four tournant

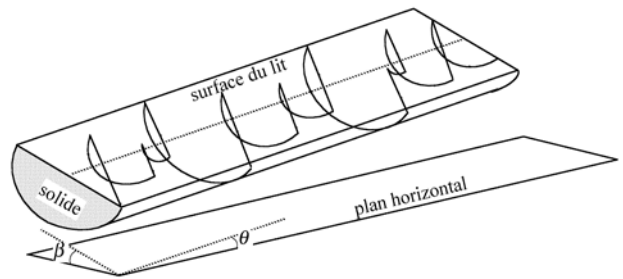


Figure 3.3 – Trajectoire d'un grain de solide dans un four tournant

Dans le mode dit de roulement (cf. la classification de Henein, 1983), un grain à la surface du talus dévale celui-ci le long de la ligne de plus grande pente sur une distance aléatoire au bout de laquelle il est immobilisé, réintégré au lit. Ce grain tourne alors solidement avec la paroi, sans progresser axialement. Nous reviendrons sur les descriptions possibles de cet écoulement au § 3.3.5. Dans le présent modèle, on schématise le comportement dynamique (et le comportement chimique qui en dépend) par une méthode dite du « grain témoin ». Pendant son passage dans une tranche de four, le grain témoin, image moyenne du comportement de toute la charge, va séjourner une fraction du temps en surface, une autre au sein du lit, une autre au contact de la paroi du tube. Le modèle du grain est appelé à chaque fois, pendant des durées et avec des conditions externes différentes, pour calculer les flux de matière et de chaleur échangés entre le grain et son environnement.

Des mesures spécifiques de température et des analyses de gaz, par piquage à travers la paroi et prélèvement ont pu être réalisées sur l'installation industrielle et ont permis la validation du modèle, comme en témoignent les figures 3.4 et 3.5.

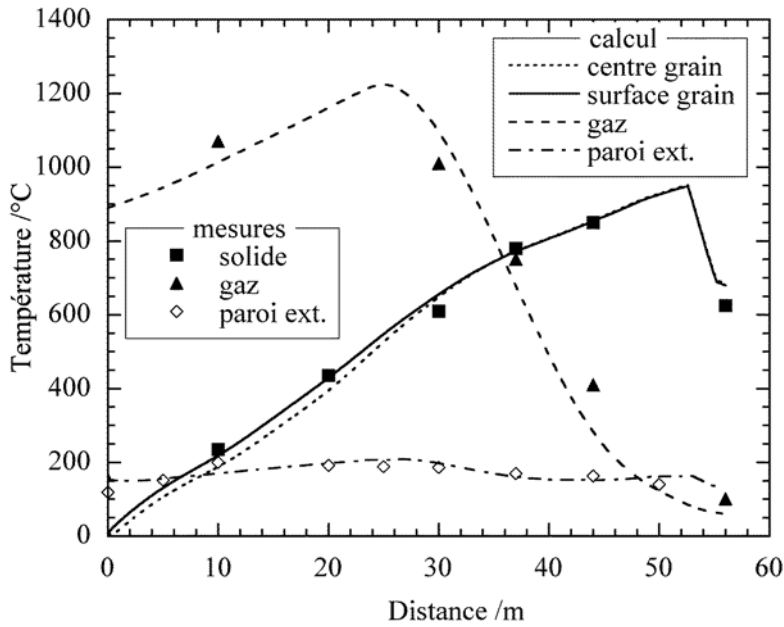


Figure 3.4 – Comparaison des températures calculées et mesurées dans un four tournant de pyrolyse du charbon

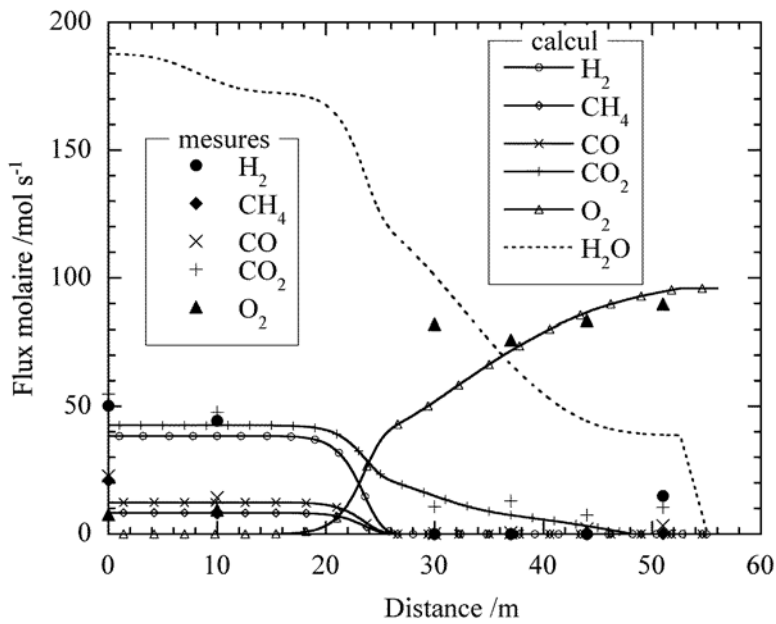


Figure 3.5 – Comparaison des flux gazeux calculés et mesurés dans un four tournant de pyrolyse du charbon

Le modèle complet a été utilisé pour quantifier l'influence de différents paramètres opératoires. On a ensuite cherché, et réussi, à optimiser le procédé en termes de coke brûlé. Nous avons montré que si la zone d'extinction, en bout de four côté coke, était légèrement modifiée (étendue, décalée vers l'amont et avec une aspersion moindre), on brûlait moins de coke produit. La figure 3.6 montre l'effet de la modification sur les profils thermiques. Le four industriel a alors effectivement été modifié et le gain de production s'est élevé à 0,75 %. Vu les tonnages produits, le bénéfice est considérable et largement supérieur à l'investissement consenti en finançant deux thèses universitaires...

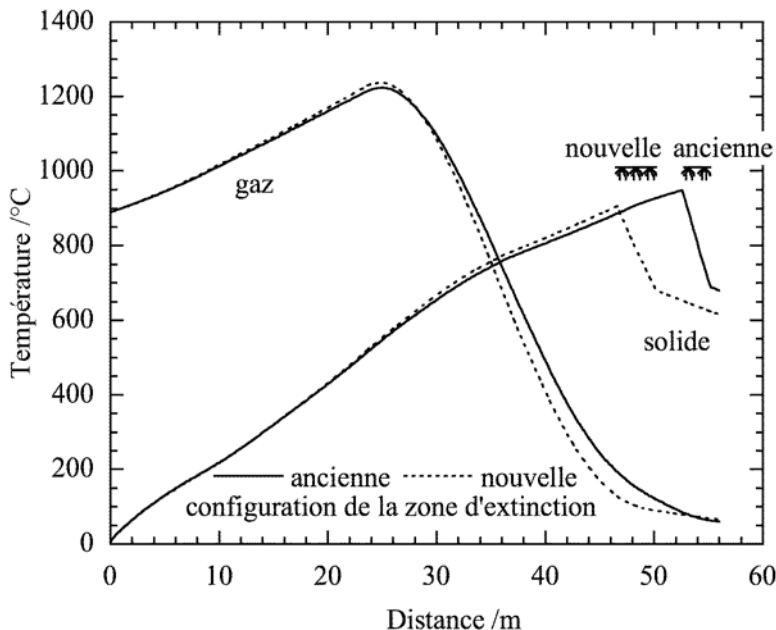


Figure 3.6 – Comparaison des profils thermiques calculés avant et après modification de la zone d'extinction d'un four tournant de pyrolyse du charbon

3.3.2. Le four à lit coulant : modéliser pour comprendre et optimiser un procédé

La modélisation du four à lit coulant pour la production du tétrafluorure d'uranium est une action de recherche que nous avons menée de 1995 à 2002, en collaboration avec Comurhex, aujourd'hui société du groupe Areva. Elle a fait l'objet, entre autres, du doctorat de Jean Jourde (2000) qui a été poursuivi par le travail post-doctoral de Bernard Dussoubs. L'objectif

initial, qui était de concevoir un modèle numérique capable de simuler le procédé dans sa complexité ayant été atteint, nous nous sommes ensuite intéressés aux possibilités d'optimisation du procédé que les résultats du modèle ont suggérées.

Le four à lit coulant convertit le trioxyde d'uranium en tétrafluorure. C'est une des nombreuses étapes du procédé de fabrication du combustible nucléaire qui, dans ce qu'il est convenu d'appeler le cycle du combustible, vient après la purification et avant l'enrichissement. La charge d' UO_3 , sous forme de boulets d'environ 2 cm de diamètre, de couleur orange, est introduite au sommet d'un réacteur tubulaire vertical (0,25 à 0,50 m de diamètre et 9 m de haut pour le four LC06) dans lequel elle descend par gravité avant d'être extraite horizontalement par une vis d'Archimède. Les solides recontrent les gaz à contre-courant dans deux parties du réacteur, l'une, la zone de réduction, étant alimentée en ammoniac partiellement craqué en hydrogène et azote, l'autre, la zone d'hydrofluoration, étant alimentée en fluorure d'hydrogène gazeux. Le schéma 3.7 montre le procédé et les différentes réactions mises en jeu.

Les principales difficultés rencontrées par les opérateurs concernent la conduite, délicate, de ces fours. Les réactions de réduction et celle d'hydrofluoration sont très exothermiques. Il faut éviter de trop hautes températures locales, susceptibles de ramollir les boulets et de provoquer des bouchages. La qualité chimique du produit (conversion en UF_4 maximale, le moins d' UO_2 et d' UO_2F_2 possible) est l'objectif à atteindre. L'usine de Malvési dispose de quatre petits fours et d'un cinquième, de plus gros diamètre, qui fournit un tétrafluorure de moins bonne qualité.

Le problème est d'une complexité physico-chimique certaine et plusieurs études ont été entreprises (LSG2M+LSGC+Comurhex) pour alimenter la modélisation :

- établissement des bilans matières et thermiques de l'installation à partir de campagnes de mesures spécifiques (Sabatier, 1994),
- conception d'une maquette froide pour l'étude de l'écoulement du solide et du gaz (Félis, 1993),
- étude du craquage de l'ammoniac (Sabatier, 1994),
- étude de la calcination d' UO_3 et de la réduction d' UO_3 et d' U_3O_8 (Sabatier, 1994 ; Aublet, 1995),
- étude de l'hydrofluoration d' UO_2 (Nicole, 1996 ; Nicole et coll., 1996 ; Sbaffo, 1998 ; Sbaffo et coll., 2000).

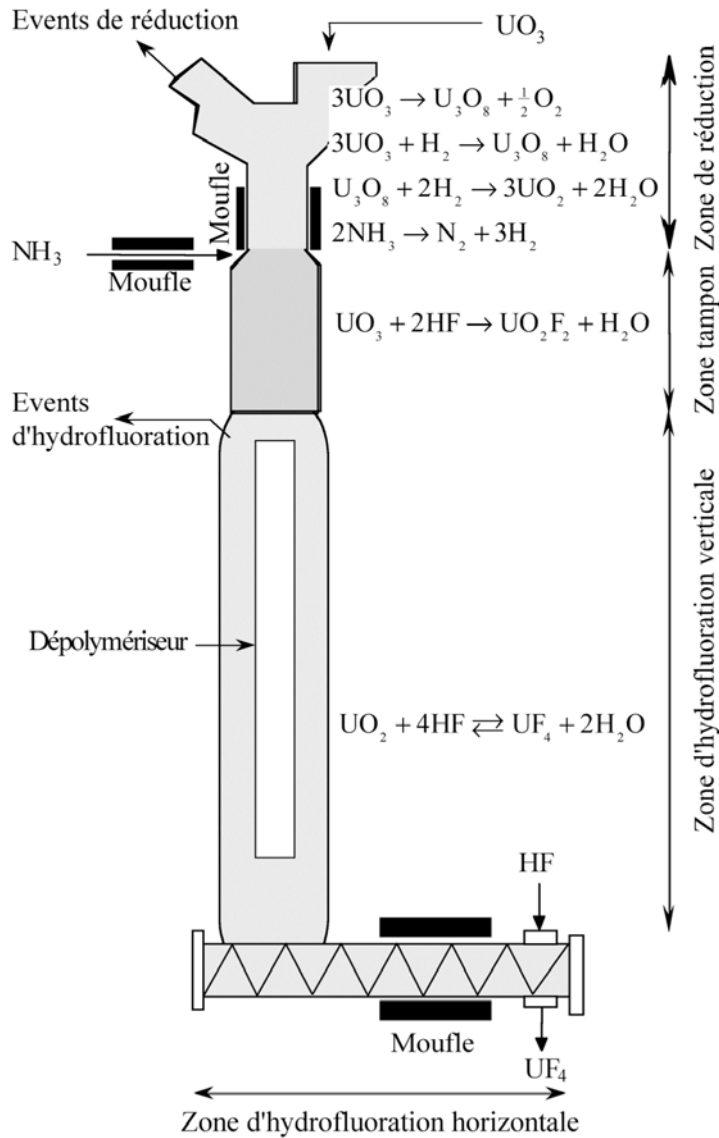


Figure 3.7 – Schéma de principe du four dit à lit coulant

En parallèle à nos travaux, nous avons également pu bénéficier des résultats de Brun (1997) et Perrin (2002) à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sur la cinétique de réduction d' U_3O_8 . On peut aujourd'hui considérer disposer d'une très bonne description des réactions de réduction d' U_3O_8 et d'hydrofluoruration d' UO_2 et, dans une moindre mesure, de la réduction d' UO_3 et du craquage de NH_3 , qui sont les réactions principales. Pour les autres, nous avons dû sélectionner des données thermodynamiques et cinétiques parmi les rares disponibles dans la littérature. Le tableau 3.1 récapitule les enthalpies et les lois cinétiques retenues.

Tableau 3.1 – Les réactions et les lois cinétiques introduites dans le modèle du four à lit coulant

	Réaction	Enthalpie de réaction, J mol ⁻¹ (298 K)	Expression de la vitesse, mol m ⁻³ s ⁻¹
Zone de réduction	Craquage $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ (1a)	161100	$r_{cr} = k_{cr} \exp\left(-\frac{E_{cr}}{RT}\right) c_{\text{NH}_3}$ (1b) $k_{cr} = 8,4 \times 10^8$ (Sabatier, 1994) $E_{cr} = 1,611 \times 10^5$ (Sabatier, 1994)
	Calcination $3\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (2a)	83680	$r_{cal} = k_{cal} \exp\left(-\frac{E_{cal}}{RT}\right) \rho_{\text{UO}_3}^*$ (2b) $k_{cal} = 4000$ $E_{cal} = 44000$
	Réduction 1 $3\text{UO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ (3a)	-156330	$r_{red1} = \frac{\rho_{\text{UO}_3,e}^*}{3} \left[\tau_{ch,red1} + 2\tau_{diff,red1} \left((1 - X_{\text{UO}_3})^{-1/3} - 1 \right) + \tau_{ext,red1} \right]^{-1}$ (3b)
	Réduction 2 $\text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (4a)	-163440	$r_{red2} = \rho_{\text{U}_3\text{O}_8,e}^* \left[\frac{\tau_{ch,red2}}{3(1-Z)^{1/3}} (1-(1-Z)X_{\text{U}_3\text{O}_8})^{-2/3} + 2\tau_{diff,red2} \left((1 - X_{\text{U}_3\text{O}_8})^{-1/3} - 1 \right) + \tau_{ext,red2} \right]^{-1}$ (4b)
	Hydrofluoruration secondaire $\text{UO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (5a)	-113640	$r_{hf} = k_{hf} \exp\left(-\frac{E_{hf}}{RT}\right) \rho_{\text{UO}_3}^* c_{\text{HF}}$ (5b) $k_{hf} = 6,4 \times 10^{-3}$ $E_{hf} = 4560$ (Kulhman, 1948)
Zone d'hydrofluoruration	Hydrofluoruration $\text{UO}_2 + 4\text{HF} = \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (6a)	-164000	$r_f = \rho_{\text{UO}_2,e}^* \left[\frac{\tau_{ch,f}}{3} (1 - X_{\text{UO}_2})^{-2/3} + 2\tau_{diff,f} \left((1 - X_{\text{UO}_2})^{-1/3} - 1 \right) + \tau_{ext,f} \right]^{-1}$ (6b)

Les principales caractéristiques du modèle que nous avons développé sont un traitement pluriscale, recourant à la loi des temps caractéristiques additifs pour modéliser les réactions à l'échelle des boulets (cf. § 2.3.2 et équations 3b, 4b et 6b du tableau 3.1), et à la combinaison de deux approches : une approche mécanique numérique (par une méthode de volumes finis en deux dimensions) pour traiter la partie verticale et une approche systémique (à l'aide de réacteurs parfaitement agités) pour traiter la partie horizontale traversée par une vis d'extraction du solide. Je renvoie le lecteur aux références (Jourde et coll., 1996 ; Jourde, 2000 ; Dussoubs et coll., 2000, 2001a, 2001b, 2002, 2003a, 2003b) pour une description plus détaillée de ce modèle. Les résultats calculés sont en bon accord avec les mesures expérimentales disponibles, notamment les profils axiaux de température dans les conditions nominales de fonctionnement.

Au-delà des cartographies calculées du réacteur (température, composition, etc.), les résultats ont fourni des renseignements sur le fonctionnement interne du four que des mesures en ligne n'auraient pas permis de connaître : par exemple, la conversion en zone d'hydrofluoruration verticale est favorisée au contact des parois les plus froides (cf. figure 3.8). Elle est en revanche limitée par l'équilibre thermodynamique qu'atteint la réaction d'hydrofluoruration dans de larges zones du réacteur (ibid.). Ces résultats, inconnus empiriquement et révélés par le modèle, nous ont permis :

- d'expliquer les moindres performances du plus gros four : la zone la plus chaude de la partie hydrofluoruration verticale, où la réaction est pratiquement nulle, y est plus étendue ;
- de proposer des pistes pour l'optimisation du procédé : en injectant une partie du fluorure d'hydrogène dans les zones les plus chaudes, on abaisse leur température, favorisant ainsi localement la réaction et la production de tétrafluorure. Ceci constitue une avancée importante en vue de l'utilisation envisagée de fluorure d'hydrogène dilué, moins réactif, dans les fours industriels. Par simulation prédictive, nous avons montré qu'à condition de localiser judicieusement les points d'injection, cette substitution de réactif était tout à fait envisageable tout en conservant la qualité finale du produit.

Nous avons également cherché à accélérer la conversion en zone d'hydrofluoruration au moyen d'une Progression Optimale de Température (POT). Pour ce type de réaction, réversible et exothermique, il existe en effet théoriquement, pour un avancement donné, une température qui maximise la vitesse de réaction (Villermaux, 1993). L'approche classique de la POT a cependant dû être ici adaptée pour tenir compte du contre-courant. Nous avons déterminé cette POT (figure 3.9), qui s'est révélée nettement inférieure aux niveaux de température rencontrés en pratique dans le four.

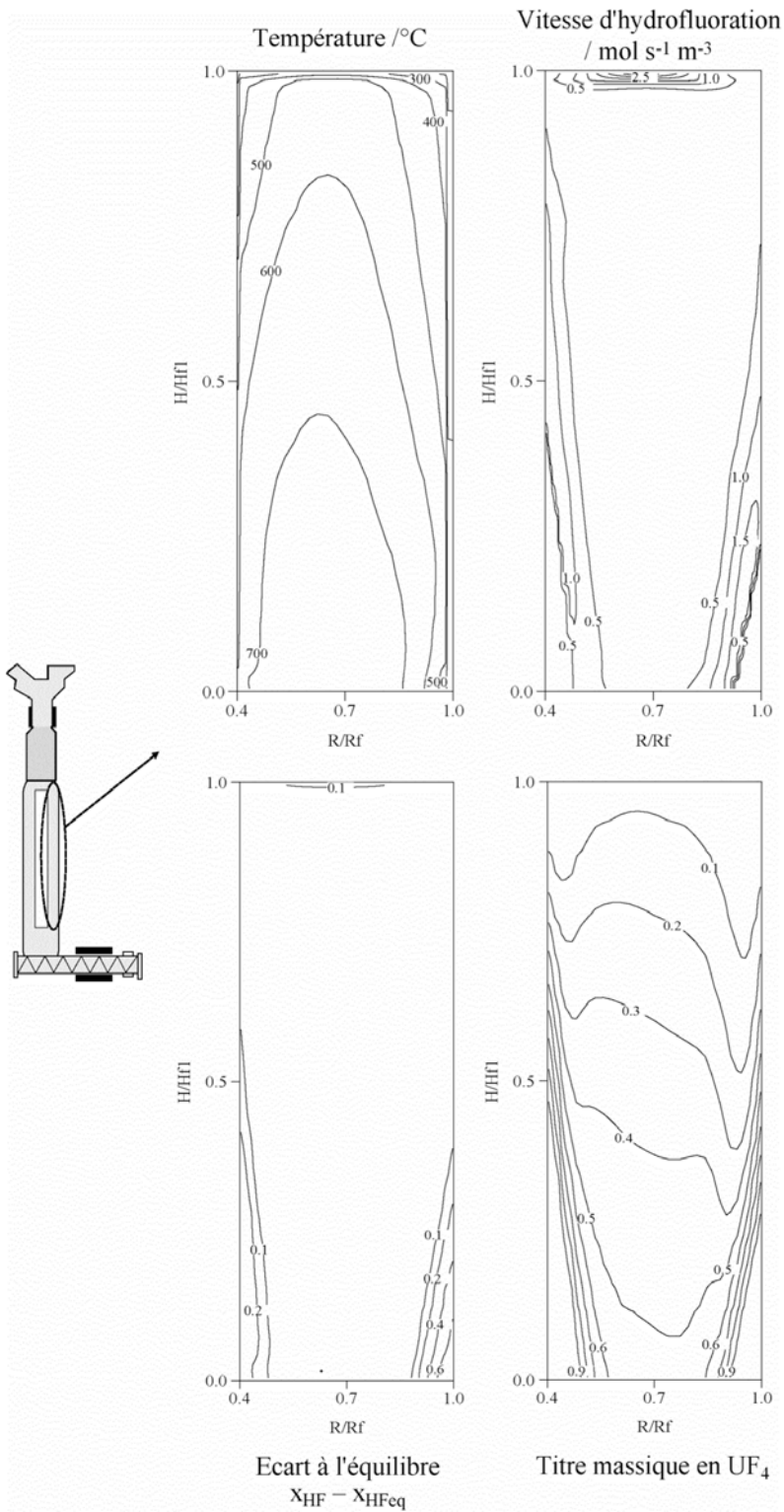


Figure 3.8 – Cartes d'isovaleurs calculées en zone d'hydrofluoration verticale

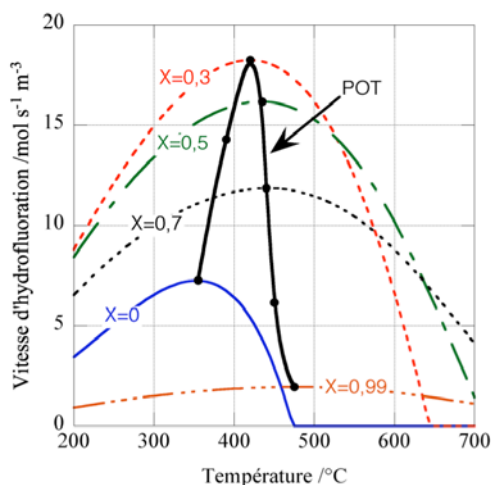


Figure 3.9 – Vitesse d'hydrofluorination en fonction de la température et, en trait gras, progression optimale de température

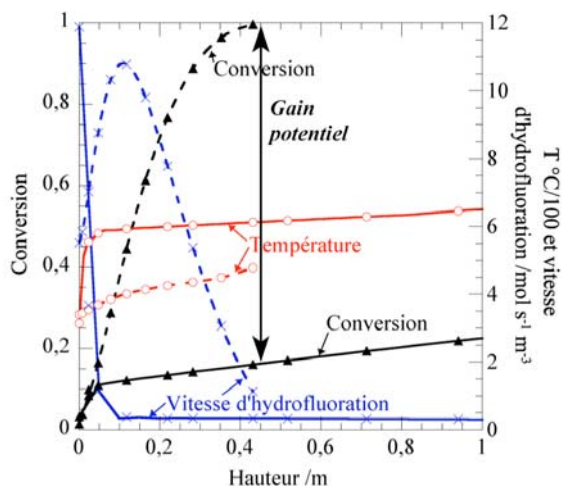


Figure 3.10 – Comparaison entre la POT (traits pointillés) et les conditions usuelles (traits continus)

Si le profil axial de température suivait la POT, la conversion du dioxyde serait totale sur une hauteur de 0,5 m au lieu de plusieurs mètres dans le réacteur industriel (cf. figure 3.10). Mettre en œuvre cette POT théorique suppose cependant que l'on puisse mieux évacuer la chaleur produite par la réaction d'hydrofluorination. Parmi les solutions explorées pour se rapprocher de la POT dans le four industriel, les plus prometteuses sont une diminution de l'épaisseur radiale du lit, mais ceci nécessite un nouveau réacteur, ou une injection étagée du réactif gazeux, ce qui rejoint les observations précédentes relatives aux nouveaux réactifs.

Enfin, la faisabilité du remplacement de l'ammoniac partiellement craqué en zone de réduction par un mélange hydrogène-azote a été étudiée. D'après nos calculs, ce remplacement de l'ammoniac est possible à condition d'introduire suffisamment d'hydrogène pour assurer la réduction complète du trioxyde d'uranium. Il faut par ailleurs compenser l'augmentation de la température dans la zone de réduction du fait de l'absence de craquage, endothermique. Un accroissement du débit molaire gazeux total peut permettre d'atteindre ce but. L'avantage serait de supprimer l'ammoniac des événements gazeux de la zone de réduction.

Cette étude est maintenant terminée au LSG2M. Sa poursuite est surtout une affaire de valorisation des résultats et du logiciel développé. Nous avons d'ailleurs contribué à cette valorisation par l'intermédiaire des études précédentes et en ayant transféré le code à Comurhex, qui peut l'employer directement pour ses besoins propres puisque deux de ses ingénieurs ont été formés par Bernard Dussoubs et moi-même à son utilisation.

3.3.3. L'incinération des ordures ménagères : un couplage entre codes

Le contexte environnemental de l'incinération des ordures ménagères et le contexte scientifique dans lequel je me suis intéressé à ce procédé seront décrits au § 4.1.2. Mentionnons simplement ici qu'avant de pouvoir prédire le comportement des métaux lourds contenus dans les ordures ménagères lors de leur incinération, notre objectif final, il nous est rapidement apparu nécessaire de connaître les conditions physicochimiques et thermiques locales qui règnent en tous points de l'installation d'incinération. Ces données étant inaccessibles à la mesure, nous avons cherché à les déterminer par simulation numérique. Ce travail a été l'objet de la thèse de Yannick Ménard (2003), que j'ai co-encadrée avec Philippe Sessieq et Denis Ablitzer.

Nous nous sommes limités à n'étudier qu'un seul type de four, le four à grille où la charge de déchets est transportée sur une grille inclinée à travers laquelle est aspiré l'air de combustion primaire, et une seule installation, celle de l'usine de Strasbourg (figure 3.11).

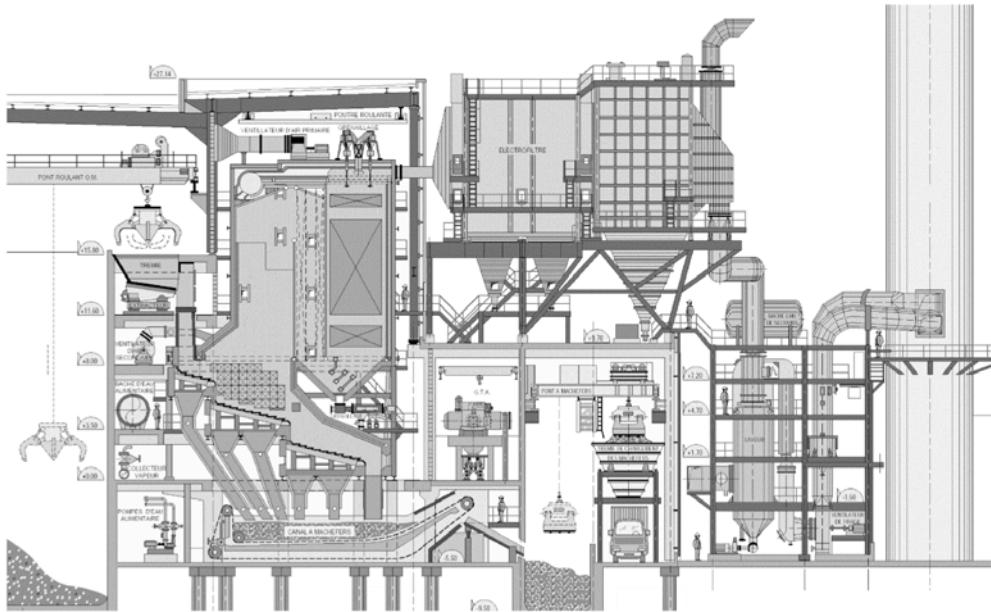


Figure 3.11 – Schéma de l'usine d'incinération de Strasbourg

Pour la modélisation, nous avons procédé de la manière suivante :

- le code de mécanique des fluides numérique Fluent a été utilisé pour simuler la phase gazeuse du four d'incinération qui comprend, au-dessus

du lit de déchets, la chambre de post-combustion et, en aval, la chaudière,

- nous avons développé un modèle spécifique pour décrire le comportement du lit d'ordures ménagères en combustion sur la grille. Les résultats de ce modèle de lit, et en particulier la vitesse, la température et la composition de la phase gazeuse sortant du lit, servent de conditions limites d'entrée pour les simulations par Fluent du reste de l'installation,
- pour prédire le devenir des métaux lourds, nous avons effectué de manière découplée des calculs thermodynamiques de la spéciation des métaux lourds en un certain nombre de points représentatifs du lit et du four.

D'autres équipes s'étaient lancées avant nous dans la simulation de l'incinération des ordures ménagères. La partie four a le plus souvent été simulée en 2D ou en 3D en employant des codes numériques commerciaux, Fidap en éléments finis (Chen et coll., 1999) ou Fluent en volumes finis (Shin et coll., 1998), avec comme objectif d'optimiser le fonctionnement d'installations données du point de vue de la combustion par des modifications géométriques, par exemple en déplaçant les injecteurs d'air secondaire. Dans ces études, l'aérodynamique avec sa turbulence, la thermique et notamment les échanges radiatifs, ainsi que la combustion sont décrits précisément, mais le lit de déchets n'est pas traité, on suppose qu'il est instantanément transformé en un gaz combustible, le plus souvent du méthane. Les modèles de combustion du lit, quant à eux, du type monodimensionnel et en régime transitoire, se sont attachés à décrire avec une finesse croissante, de Behrendt et coll. (1992) à Shin et Choi (2000), les processus physicochimiques mis en jeu. Ayant connaissance de ces travaux, nous avons naturellement cherché à aller plus loin. C'est ainsi que notre modèle de lit, qui utilise des cinétiques de pyrolyse issues de l'expérience et qui tient compte de la gazéification du carbone résiduel, est sans doute plus détaillé que ceux de la littérature. Mais l'originalité de notre démarche réside surtout dans le couplage entre un modèle de lit et un modèle de four, ce qui n'avait pas été réalisé auparavant. Le bénéfice en est une description fine des conditions à la surface du lit, là où sont justement émis les métaux lourds (cf. § 4.2.1).

Le modèle de combustion sur grille d'un lit de déchets a été écrit en deux versions. L'une, bidimensionnelle et en régime transitoire, simule la combustion d'une charge placée dans une cuve, cas du réacteur pilote Kleaa de Karlsruhe, l'autre, bidimensionnelle en régime permanent, est conçue pour représenter une charge d'ordures ménagères brûlant sur la grille mobile d'un incinérateur industriel. Dans les deux cas sont décrits les mêmes

phénomènes physicochimiques : écoulement du gaz à travers la charge, séchage puis pyrolyse des solides, combustion homogène des gaz de pyrolyse, oxydation ou gazéification du résidu carboné de la pyrolyse, réduction de volume du lit, etc. C'est cette multiplicité de phénomènes assez spécifiques qui nous a conduits à développer notre propre modèle de lit, plutôt que de chercher à intégrer cette partie dans la simulation de l'incinérateur avec Fluent. Nous avons par ailleurs, pour développer ce modèle, pu tirer parti de mes travaux antérieurs sur l'agglomération des minerais, puisque les deux procédés partagent de nombreuses caractéristiques (lit sur grille mobile avec courant croisé de gaz, réactions de combustion, séchage...). Le code numérique est du type volumes finis. Les données cinétiques pour la pyrolyse sont issues de nos expériences et celles des autres réactions de la littérature.

Les résultats de ce modèle ont été comparés à des mesures que Yannick Ménard a effectuées sur le réacteur pilote du laboratoire ITC-TAB de Karlsruhe (équipe H. Seifert, J. Vehlow). Ce dernier est une petite cuve cylindrique dans laquelle on place une charge d'environ 5 kg de déchets sur une grille fixe, l'air étant aspiré de bas en haut à travers la grille et le lit. On suit la combustion grâce à des thermocouples placés dans la charge ainsi qu'au moyen d'analyses de gaz en aval. Je commenterai brièvement la figure suivante (figure 3.12 page suivante) pour montrer comment, à l'occasion d'une entreprise de validation, on tire parti de calculs pour comprendre les phénomènes. La brusque élévation de température pour chaque thermocouple correspond à l'arrivée du front de combustion qui se déplace de haut en bas, à contre-courant des gaz, par transport de chaleur conductif et radiatif et non convectif.[#] A ce moment, les gaz de pyrolyse qui viennent d'être dégagés brûlent violemment et consomment (le calcul et les analyses de gaz le montrent) tout l'oxygène disponible. Le résidu carboné ne peut donc être oxydé, il est par contre légèrement consommé par gazéification par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Ce n'est qu'après que la pyrolyse est complètement terminée ($t > 1650\text{s}$) que l'oxygène aspiré redevient disponible. Le carbone résiduel s'enflamme alors brutalement, c'est l'explication de l'embrasement final de l'ensemble de la charge.

Les simulations du four de l'incinérateur à l'aide du logiciel Fluent fournissent la température et la composition du gaz (figure 3.13) en tous points de l'installation. Elles nous serviront de base pour l'étude thermodynamique du comportement des métaux lourds. On peut aussi les

[#] C'est ici un comportement très différent de celui de la propagation du front de flamme dans les procédés d'agglomération des minerais.

utiliser pour vérifier, par exemple, la conformité de l'installation aux normes réglementaires. Le temps de séjour des gaz à partir des injecteurs d'air secondaire doit ainsi être d'au moins 2 s à une température supérieure à 850 °C (Arrêté du 20 septembre 2002). Les simulations, sous réserve que les calculs soient fiables, ce qui suppose leur validation, permettent de répondre – alors même que les organismes certificateurs sont incapables de savoir, compte tenu des fortes variations locales, comment effectuer des mesures valables pour vérifier cette norme réglementaire ! On notera enfin à propos de cette figure l'hétérogénéité de la composition gazeuse au-dessus du lit, avec une large zone réductrice là où tout l'oxygène a été consommé dans le lit par les gaz de pyrolyse. Cette zone correspond aux calculs par le modèle de lit et elle n'aurait pu être prédite sans celui-ci.

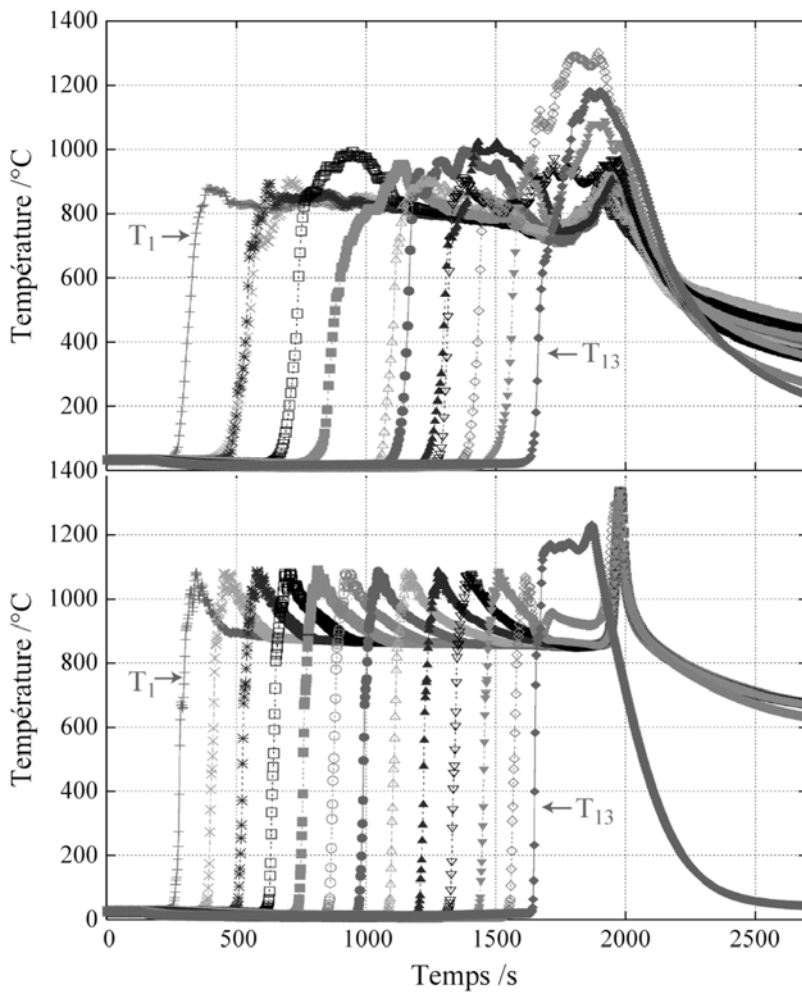


Figure 3.12 – Evolution des températures mesurées (en haut) et calculées (en bas) lors de la combustion d'un lit de copeaux de bois

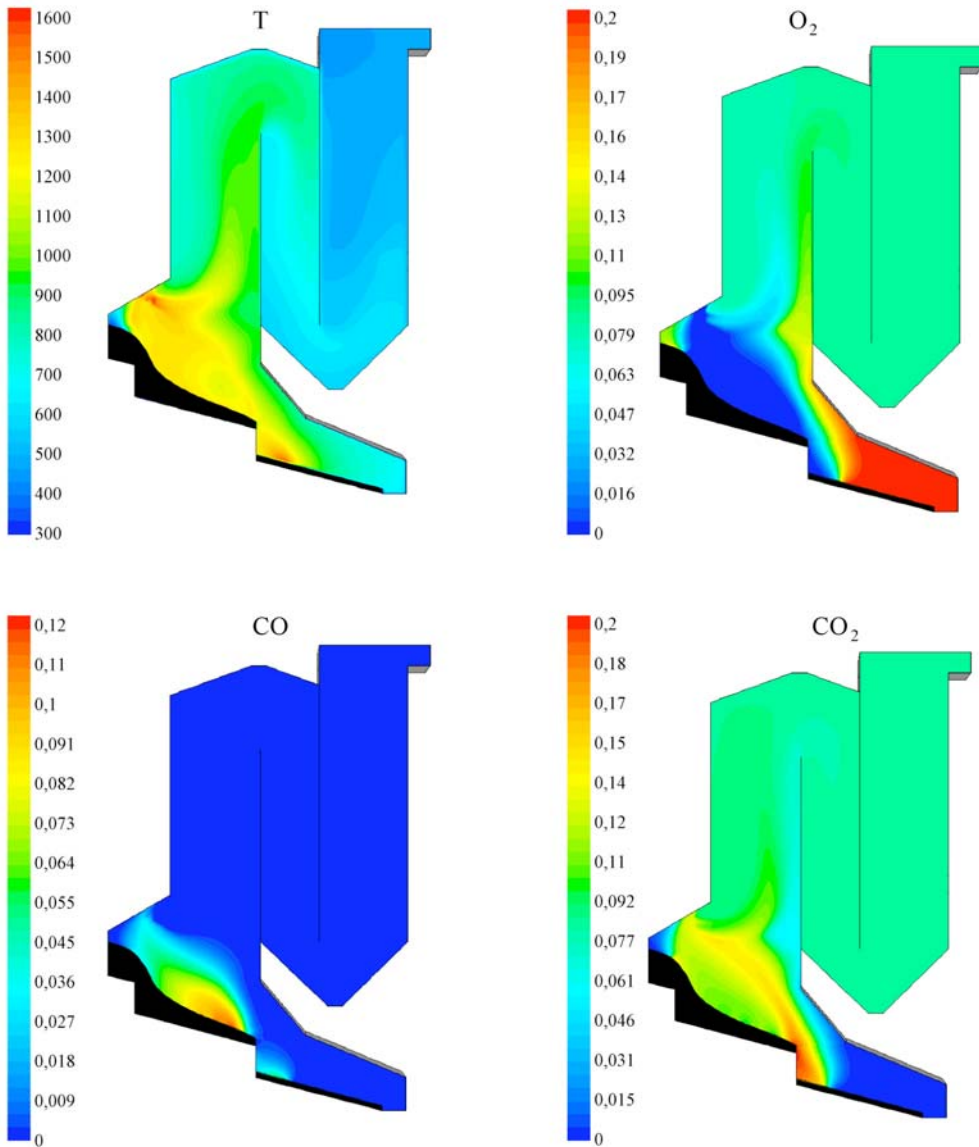


Figure 3.13 – Cartes des températures (°C) et des titres en O₂, CO et CO₂ calculés dans le plan médian du four de l'UIOM de Strasbourg. Les données d'entrée sont fournies par le modèle de lit, ce dernier figurant en noir.

Cette étude se poursuit aujourd'hui avec la thèse d'Abhishek Asthana, soutenue par l'Ademe et le Ministère de la Recherche.

3.3.4. Modélisation d'une thermobalance : l'expérience assistée par le calcul

Une thermobalance, outil expérimental de précision, n'est certes pas un procédé industriel. On peut cependant la voir comme un réacteur siège d'une réaction chimique hétérogène et la modéliser comme telle. L'intérêt de cette démarche est de déterminer précisément, par le calcul, l'environnement thermique et chimique de l'échantillon. C'est un peu la même idée que dans le cas de l'incinération. Même si ici des mesures locales sont possibles, elles ne le seront que ponctuellement. Cette recherche a été motivée par notre expérience de la technique d'analyse thermogravimétrique : on connaît mal les valeurs de la température et de la composition du gaz dans et autour de l'échantillon lors d'un essai, alors même que celles-ci sont de première importance pour l'interprétation des résultats cinétiques.

Quelques années après le travail préliminaire de Jérôme Carré (1996), le programme Infotherm[#] a été l'occasion de mener à bien cette étude, objet de la thèse d'Arnaud Génin (2004).

Nous avons considéré la situation la plus standard d'une réaction du type (2.1) prenant place dans un petit lit de poudre placé dans un creuset cylindrique au centre du tube laboratoire de la thermobalance. Les phénomènes physiques pris en compte sont : l'écoulement gazeux dans le tube laboratoire et dans le creuset, y compris dans le lit de poudre, les transferts thermiques convectifs, conductifs et radiatifs, le transport de matière par convection et diffusion, y compris dans le lit de poudre, et la réaction chimique au niveau des grains de poudre. On a supposé que la vitesse de réaction pouvait s'écrire (cf. équation 2.4) :

$$r_v = f(T, p, x_A, x_P, x_B \dots) \quad (3.2)$$

Pour la résolution numérique, on a employé le code Fluent, bien adapté à la simulation de l'écoulement et de la thermique dans ce problème. Il a cependant fallu écrire des fonctions-utilisateur spécifiques pour calculer la vitesse de réaction ainsi qu'un certain nombre de paramètres de transport.

La température de la paroi du tube laboratoire est une donnée pour les calculs. Elle a été mesurée au moyen d'un dispositif spécialement mis au point. Nous avons constaté que cette température variait axialement suivant

[#] Infotherm est le nom d'un programme de recherches pré-compétitives initié par M. Soustelle et qui a associé, de 1999 à 2003, deux équipes de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et la nôtre à Nancy sur le thème des réactions gaz-solide, avec le soutien d'un groupe d'industriels (Comurhex, CEA, Péchiney).

approximativement une gaussienne et qu'il n'existait pas à proprement parler de zone isotherme au centre du four, contrairement aux indications du constructeur. Quelques essais thermogravimétriques d'oxydation de poudre de sulfure de zinc sous air reconstitué à 600 et 800 °C, complétés par des mesures de température dans la poudre et dans le creuset et des analyses du SO_2 émis, ont été réalisés afin de disposer de données de validation des calculs.

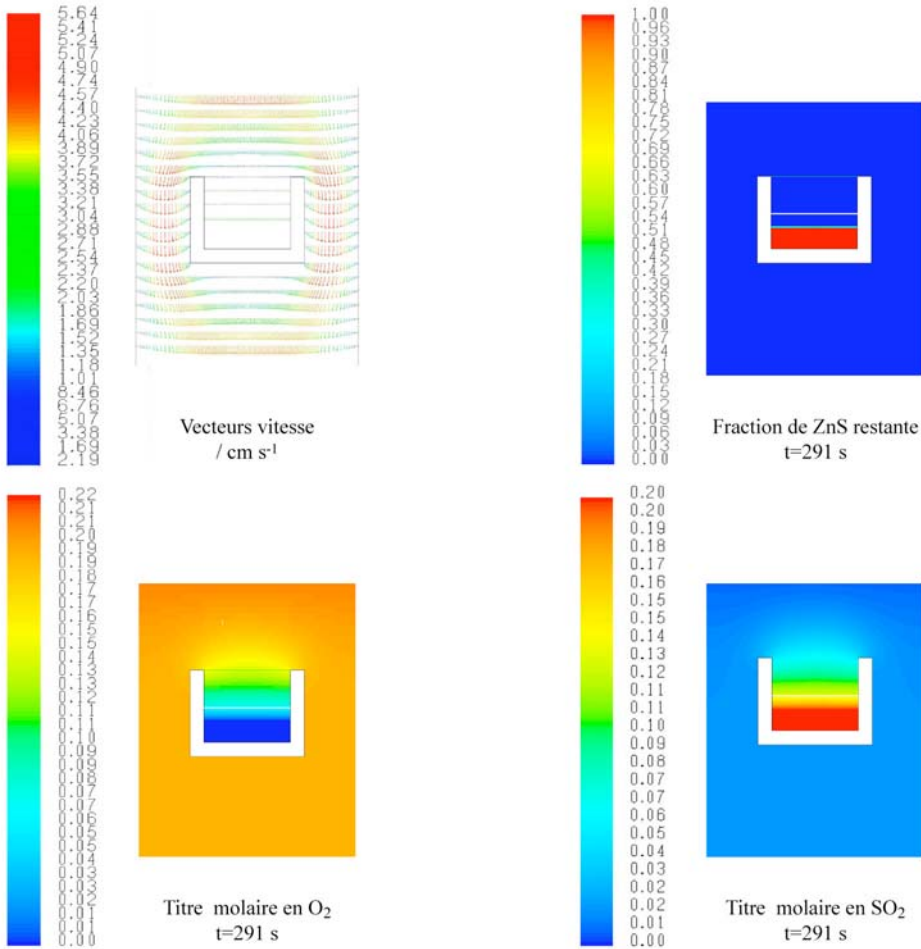


Figure 3.14 – Simulation de l'oxydation d'une poudre de ZnS dans une thermobalance, à 800 °C sous air reconstitué. Le creuset est à moitié rempli (trait blanc).

Les principaux résultats de ce travail sont illustrés par la figure 3.14 ci-dessus. Le creuset représente un obstacle pour l'écoulement et le gaz du creuset est pratiquement immobile, ce qui impose un transport uniquement diffusif des gaz réactif et produit, qui se traduit par des gradients de concentrations verticaux et une stratification horizontale sur les cartes des titres en O_2 et SO_2 . La réaction étudiée étant plus rapide que ce transport

par diffusion, elle est localisée au niveau du lit de poudre sur un front qui sépare une couche non convertie d'une couche complètement convertie. Cela signifie que la vitesse apparente de la transformation, et donc la vitesse mesurée par thermogravimétrie, est commandée par les phénomènes de diffusion gazeuse dans le creuset et non par la réaction chimique. Il n'est donc pas licite, ni guère possible, de déduire des renseignements cinétiques sur la réaction à partir de l'essai thermogravimétrique en question. Ce sera le cas, avec la configuration et le creuset utilisé, pour toutes les réactions trop rapides.

En faisant varier les différents paramètres caractéristiques du transfert externe (qui comprend l'arrivée du gaz jusqu'au creuset par convection, le transfert à travers la couche limite au-dessus du creuset, la diffusion dans le gaz du creuset et celle dans le lit de poudre) nous avons pu hiérarchiser, en les quantifiant par un temps caractéristique, ces différentes étapes (figure 3.15). La diffusion dans le lit de poudre représente près de 90 % de la résistance totale dans le cas étudié.

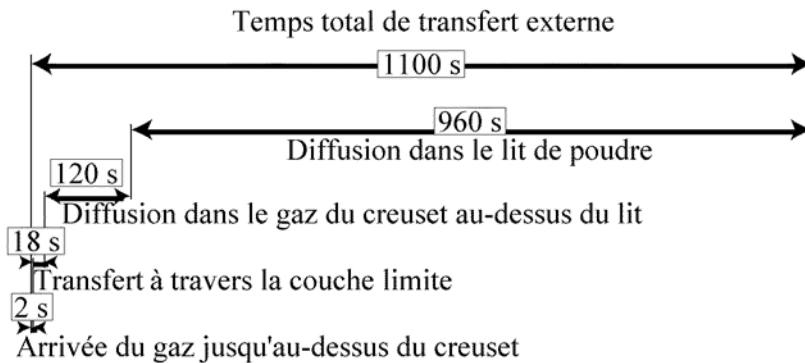


Figure 3. 15 – Quantification du transfert externe dans le cas d'un essai isotherme d'oxydation de ZnS à $600\text{ }^{\circ}C$ sous air. Hauteur du creuset : 6,5 mm, du lit : 2,5 mm.

Il serait intéressant de poursuivre ce travail dans deux directions. Premièrement, quelques calculs complémentaires pour différents creusets, différents gaz et différents débits gazeux permettraient d'établir des relations simples, du type corrélation $Sh = f(Re, Sc)$, fort utiles pour évaluer a priori les différentes résistances au transfert externe pour une expérience thermogravimétrique donnée. Deuxièmement, en suivant une démarche presque opposée, on pourrait concevoir un logiciel de dépouillement d'essais thermogravimétriques qui intégrerait un calcul complet des phénomènes de transport pour « soustraire » le transfert externe de la mesure globale.

3.3.5. La fabrication d'UO₂ : prédire une granulométrie grâce aux bilans de population

Le combustible classique des centrales nucléaires est fait de pastilles d'UO₂ empilées dans des crayons gainés de zirconium. Avant d'être pressé et fritté sous cette forme, le dioxyde d'uranium est préparé sous forme pulvérulente par pyrohydrolyse réductrice du difluorure d'uranyle suivant la réaction globale



Celle-ci est mise en œuvre en France dans les fours tournants de la société FBFC (maintenant Framatome AMP) à Romans-sur-Isère. C'est le procédé dit « en voie sèche » (figure 3.16). La poudre d'UO₂F₂ provient du réacteur d'hydrolyse de l'hexafluorure d'uranium gazeux enrichi.

Signalons ici que la société Cogema emploie le même type de four pour défluorer l'hexafluorure d'uranium appauvri et produire non pas UO₂ mais U₃O₈ destiné à l'entreposage (usine W de Pierrelatte). Hormis cette différence sur le degré d'oxydation visé, les fours et les phénomènes mis en jeu sont analogues. Marie Debacq a d'ailleurs modélisé avec la même approche les deux types de four lors de sa thèse (Debacq, 2001). Ce travail était le fruit d'une collaboration LSG2M-LSGC (J.L. Houzelot) et d'un partenariat avec FBFC et Cogema.

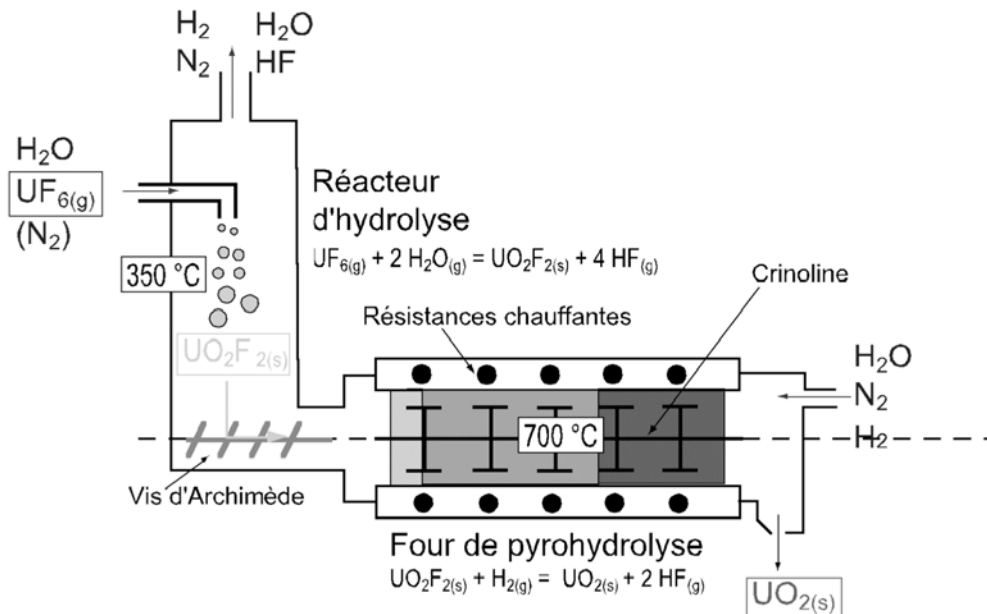


Figure 3.16 – Schéma de principe du procédé de conversion par voie sèche

Pour revenir à la poudre d' UO_2 , l'enjeu industriel actuel est d'améliorer ses propriétés d'écoulement et de mise en forme de façon à la rendre utilisable pour la fabrication d'autres combustibles, notamment le Mox (U+Pu). Dans le cadre de la thèse de Stéphane Hébrard (2004) soutenue par le CEA, nous avons ainsi cherché à développer un modèle décrivant l'évolution morphologique de la poudre dans le four tournant – la comparaison des clichés MEB de la figure 3.17 donne une idée de cette évolution – qui puisse s'intégrer à un modèle global de simulation du four de conversion. Le but est d'obtenir un outil de prédiction des caractéristiques morphologiques et granulométriques de la poudre en fonction de ses conditions d'élaboration. Cette orientation vers la prédiction d'une morphologie par modélisation n'avait jamais été abordée pour ce type de réacteur, et elle a représenté pour notre équipe une acquisition de compétences nouvelles.

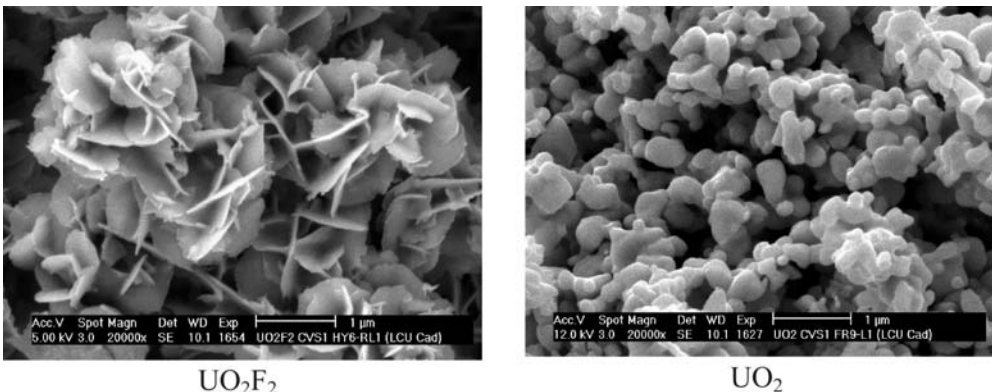


Figure 3.17 – Morphologie des poudres initiale et finale

La démarche adoptée pour cette étude a comporté quatre volets : (1) un point bibliographique qui a permis à la fois de trancher sur la description à utiliser pour une modélisation morphologique (la poudre est considérée comme une distribution d'agglomérats fractals) et de dresser l'inventaire des mécanismes d'évolution morphologique influents, (2) une modélisation détaillée du transport de la poudre dans le four tournant, (3) une modélisation de l'évolution morphologique et (4) des campagnes expérimentales destinées à étudier séparément l'influence des phénomènes mécaniques, thermiques et chimiques sur l'évolution morphologique des poudres formées.

La connaissance d'un certain nombre de variables (taux de chargement, rétention solide, débits massiques) est indispensable à la modélisation de l'évolution morphologique. Pour déterminer ces variables et leur évolution le long du four, un nouveau modèle dynamique, plus puissant et détaillé que ceux que nous avons mis au point jusqu'ici, a été développé. Il faut préciser que les fours industriels sont ici équipés de dispositifs, chicanes et releveurs,

qui modifient grandement l'écoulement de la poudre et rendent en partie caducs les modèles classiques d'écoulement du solide dans les fours tournants dépourvus de releveurs. Ce modèle, de nature géométrique, est dérivé des travaux de Sherritt et Caple (1993, 1994). On considère que la poudre se répartit entre phase dispersée (pluie chutant des releveurs) et phase dense (poudre dans les releveurs et au fond du four tournant) (figure 3.18). Le flux de poudre chutant des releveurs est une fonction du taux de remplissage à l'abscisse considérée. Son calcul sert de base à celui des rétentions solides et des débits massiques des phases denses et dispersées en tout point. L'intérêt de la méthode réside dans la prise en compte fine du rôle des releveurs dans le calcul de ces variables.

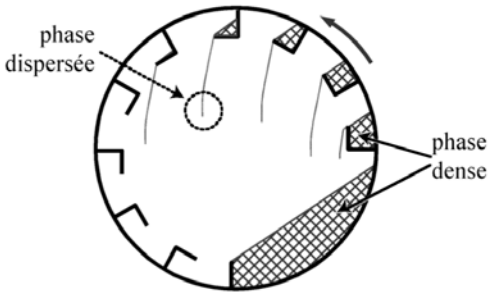


Figure 3.18 – Section transversale d'un four tournant muni de releveurs

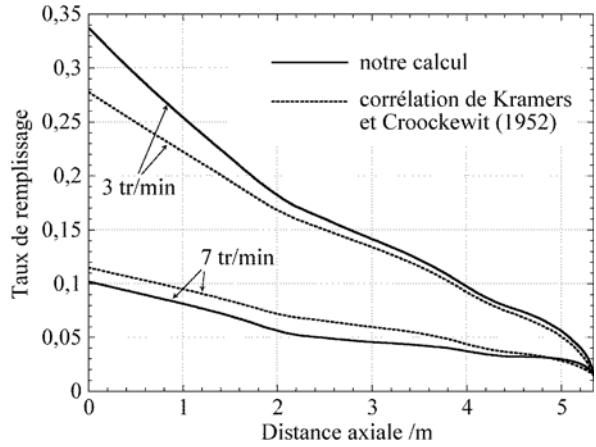


Figure 3.19 – Profils de remplissage calculés dans le four FBFC pour deux vitesses de rotation

La figure 3.19 présente deux profils de remplissage calculés pour deux vitesses de rotation du four FBFC par le modèle dynamique, ainsi que les profils correspondants obtenus grâce à la relation de Kramers et Croockewit (1952), relation classiquement utilisée pour les fours dépourvus de releveurs. Ces résultats illustrent l'influence des releveurs et montrent que, suivant les conditions opératoires, les corrélations utilisées pour les fours sans releveurs peuvent sur- ou sous-estimer le taux de chargement d'un four avec releveurs.

La modélisation de l'évolution morphologique des poudres dans le four tournant a été réalisée grâce à un bilan de population qui permet de rendre compte de tous les processus susceptibles de générer ou d'éliminer des particules. On tient compte de l'évolution granulométrique liée à l'agglomération en phase dispersée, par agglomération brownienne et par sédimentation différentielle, à l'agglomération en phase dense, induite par les gradients de vitesse dans la couche de particules qui roulent en surface du lit, et de la fragmentation éventuelle. On tient aussi compte de l'évolution

morphologique d'origine thermique, par frittage des particules, et d'origine chimique, du fait des changements de volume molaire et du processus d'exnucléation (figure 3.20). Ce dernier, mis en évidence par Chaillot (2000), est déterminant puisqu'il entraîne l'apparition d'une population granulométrique complètement nouvelle, les germes d' $\text{UO}_{2,9}$ ex-nucléés, sans filiation avec les particules d' UO_2F_2 de départ.

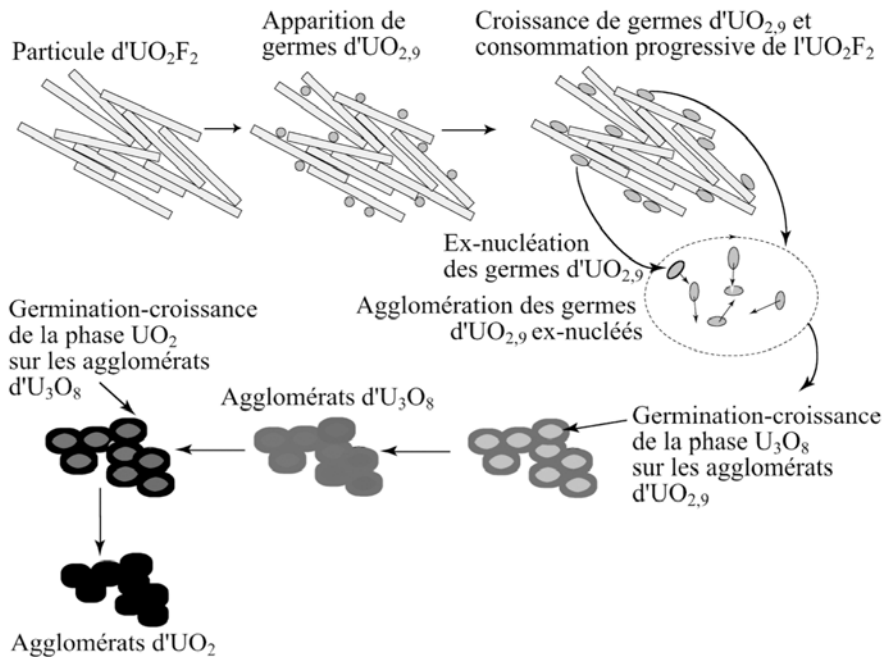


Figure 3.20 – Evolution morphologique des composés lors des réactions chimiques successives

Un modèle à sections (Kumar et Ramkrishna, 1996a, 1996b, 1997) est employé pour discrétiser la distribution de taille et fournir le système d'équations différentielles issues du bilan de population. La méthode numérique a été partiellement validée en comparant l'évolution granulométrique prédite par le modèle pour une simple agglomération à noyau constant à la solution analytique de Scott (1968). Le modèle complet est, pour reprendre les termes un peu ironiques de Stéphane Hébrard, « un beau modèle » dont le principal point faible est la difficulté de déterminer les valeurs des paramètres physiques qui y interviennent. Des facteurs comme l'efficacité de collision, le nombre de fragments après fragmentation, le temps caractéristique du frittage, pour n'en citer que quelques-uns, sont à la fois influents et très difficiles à estimer. C'est un problème auquel se heurtent souvent les modélisateurs. Ici, en dépit d'un programme expérimental fourni, destiné tant à obtenir certains de ces paramètres qu'à valider le modèle, nous n'avons pu avancer comme nous l'aurions souhaité dans cette voie.

Tel qu'il est, le modèle peut cependant tout à fait prédire l'évolution granulométrique résultante, pour des valeurs supposées de ces paramètres. La figure 3.21 en donne une illustration. En début de four, on note une apparition continue de petits germes (50 nm de diamètre) jusqu'à la fin du phénomène d'exnucléation (vers $z \approx 0,85$ m). La distribution de tailles évolue ensuite par agglomération vers des diamètres de quelques micromètres. Je ne détaillerai pas ici l'effet spécifique de chacun des phénomènes d'évolution morphologique pris en compte. Je souligne tout de même l'influence particulière de l'agglomération par sédimentation, qui provoque un étalement de la distribution vers les plus grosses particules, partiellement compensé par la fragmentation.

La distribution finale calculée est relativement proche d'une distribution log-normale. Le diamètre moyen des agglomérats, compris entre 2 et 3,5 μm , est conforme aux diamètres obtenus expérimentalement. De plus, l'effet qualitatif d'étalement de la distribution vers les grosses particules est également observé sur les distributions mesurées par granulométrie en voie humide, même s'il est plus fort pour les distributions calculées.

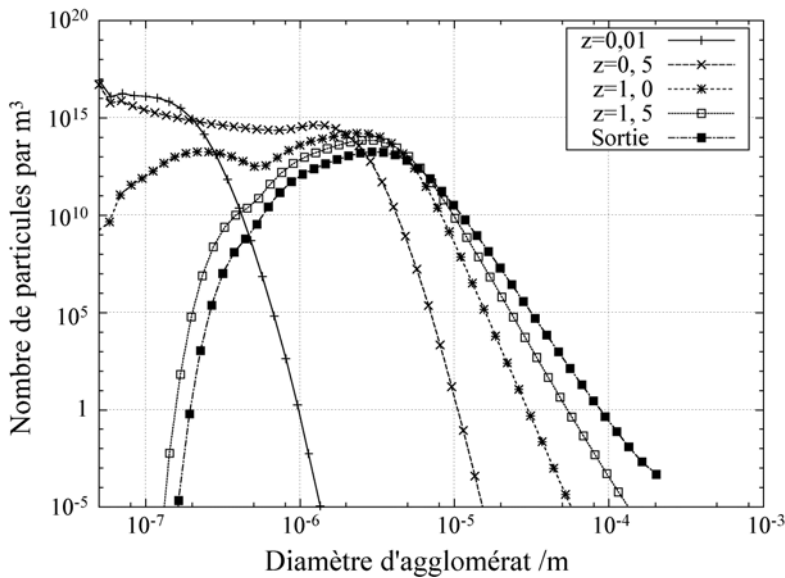


Figure 3.21 – Evolution simulée de la distribution des agglomérats (UO_x), l'ensemble des mécanismes d'évolution morphologique étant pris en compte. z désigne l'abscisse le long du four, en m.

Si ce travail ne sera pas poursuivi pour ce qui est de la formation d' UO_2 , la modélisation d'évolution granulométrique par bilan de population développée par Stéphane Hébrard représente pour l'équipe un acquis que nous avons déjà commencé à « réutiliser ». C'est ainsi que, dans un tout

autre domaine, Anne-Gwénaëlle Guézennec a pu reprendre les grandes lignes de ce modèle pour étudier l'agglomération des poussières d'aciérie.

3.4. Conclusion

Au travers des exemples de procédés auxquels je me suis intéressé, j'ai voulu à la fois montrer le socle commun de l'approche de modélisation suivie (la description des phénomènes physicochimiques, les différentes échelles, l'effort de validation) mais aussi les différentes facettes dont doit se parer cette modélisation des réacteurs gaz-solide pour s'adapter à une réalité multiple et changeant d'un procédé à l'autre (rôle de l'écoulement granulaire, réactions en phase gazeuse, évolution morphologique, approche systémique, approximations analytiques).

Si je devais tirer quelques enseignements de ces travaux de recherche, ce serait en premier lieu de ne pas hésiter à se lancer dans une nouvelle étude. La nouveauté est toujours motivante et l'expérience montre que l'on arrive généralement à ses fins, ce qui est également appréciable. Les résultats apparaissent à plusieurs niveaux : la compréhension des phénomènes, la capacité à décrire ce qui ne l'avait pas été auparavant et, assez souvent, des améliorations concrètes du procédé industriel. Les principales difficultés sont de trouver le juste niveau de complexité dans la description de la physique, d'être capable de réaliser les mesures indispensables, que ce soit pour déterminer des paramètres ou valider les modèles, et de maintenir l'effort pendant le nombre d'années nécessaires. C'est ici un message à destination de nos partenaires industriels. Les études les plus abouties, et je ne parle pas ici uniquement des travaux auxquels j'ai participé, celles qui ont eu des retombées tout à fait quantifiables, sont aussi celles qui se sont inscrites dans la durée, avec un soutien récurrent, parfois sur plusieurs thèses.

Pour revenir à la modélisation des réacteurs un autre point que je souhaite mentionner est la possibilité d'utiliser la modélisation mathématique comme outil de conception. Je n'ai étudié jusqu'ici que des procédés existants. Mais le modèle peut être mis au point avant le procédé et devenir un outil de développement d'un procédé nouveau. Nous avons commencé un travail en ce sens sur la réduction des minerais de fer par l'hydrogène, c'est évidemment très engageant.

4. LA FORMATION DES POLLUANTS

4.1. Introduction

Les recherches présentées jusqu'ici forment, je pense, un ensemble thématiquement cohérent auquel on peut aussi ajouter, en tant que contribution première, mon travail de thèse.

A partir du milieu des années 1990, j'ai souhaité et eu l'occasion d'aborder de nouveaux sujets, marqués par leur composante environnementale. Le côté finalisé des recherches menées jusqu'alors concernait le procédé et son optimisation, en vue d'améliorer la qualité du produit ou de diminuer les coûts d'opération. Avec une démarche analogue, il est tout à fait possible, et intéressant, et prometteur, d'optimiser un procédé en vue de réduire ses impacts négatifs sur l'environnement. C'est d'ailleurs ce qu'enseignent Philippe Sessiecq et Denis Ablitzer dans l'option « Environnement » et dans le département « Energie et procédés » à l'Ecole des Mines de Nancy. En recherche au LSG2M cette thématique, que nous dénommons « Procédés propres », est principalement celle de Philippe Sessiecq et je m'y suis également impliqué parce que c'est un domaine qui me tient à cœur. Pour être plus précis et introduire ce qui va suivre, nos travaux dans ce domaine ont consisté à *étudier et à quantifier la formation de polluants en fonction des conditions physicochimiques et thermiques locales*. Je traiterai de deux exemples : l'évolution des métaux lourds lors de l'incinération des ordures ménagères et la formation des poussières de four électrique d'aciérie.

4.2. L'évolution des métaux lourds lors de l'incinération des ordures ménagères

Notre but dans cette étude était de tenter de prédire le devenir des métaux lourds initialement contenus dans les ordures lors de

l'incinération de celles-ci. Nous avons cherché à déterminer quelles espèces sont volatilisées et quelles espèces restent dans les solides résiduels (les mâchefers) en fonction des conditions opératoires locales. Ces dernières étant pour la plupart impossibles à mesurer in situ, c'est ici encore par la modélisation mathématique du réacteur que nous avons cherché à les déterminer, comme expliqué au § 3.3.3.

La température et la composition du gaz étant connues en tous points d'un incinérateur, il est alors théoriquement possible de calculer les flux de volatilisation et de condensation des composés de métaux lourds. Encore faut-il savoir desquels il s'agit. Nous avons donc commencé par une étude uniquement thermodynamique de la question, destinée à nous fournir la spéciation (c'est-à-dire la distribution qualitative et quantitative entre composés chimiques) des métaux lourds étudiés (Cd, Zn, Pb, Cr). Les calculs sont effectués par le logiciel thermodynamique Gemini (Thermodata, Grenoble) basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système que constitue une cellule (gaz+solides) du modèle de lit ou du modèle de four. Je ne détaillerai pas davantage ici ce travail, le lecteur intéressé pourra se reporter à Ménard (2003) et Ménard et coll. (2001, 2002, 2004). Je signalerai simplement que l'originalité de notre approche est son caractère local : connaissant précisément les conditions physicochimiques et thermiques qui règnent, on peut prédire la présence (ou l'absence) de composés qui ne seraient pas (resp. seraient) prévus par un calcul global. A titre d'exemple, la figure 4.1 qui suit montre la spéciation du zinc dans le lit, telle qu'issue de ces calculs thermodynamiques locaux à partir des résultats du modèle de combustion du lit.

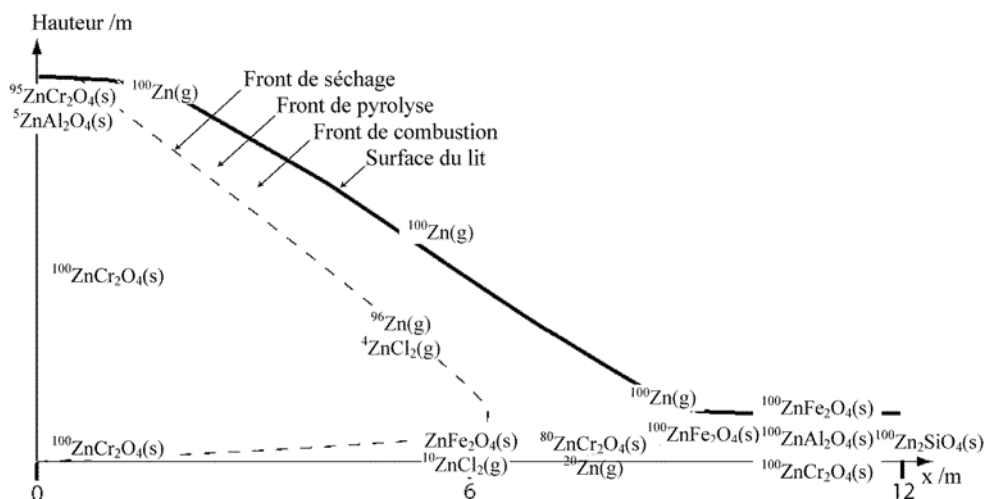


Figure 4.1 – Spéciation du zinc dans un lit d'ordures ménagères en combustion

On en conclut que le zinc est volatilisé sous forme de vapeur métallique élémentaire et, dans une moindre mesure, de dichlorure, phases stables dans une grande zone chaude du lit. Le dichlorure n'apparaît qu'au voisinage de la grille et du front de pyrolyse. Au-dessus, les hautes températures associées à des conditions réductrices favorisent $Zn_{(g)}$. En aval du point de percée du front de pyrolyse, le gaz ne contient plus de chlore. Par ailleurs, une fraction importante du zinc, correspondant aux couches inférieures de la charge pour lesquelles différentes phases solides sont les phases stables, reste dans les mâchefers.

Cet exemple a mis l'accent sur le rôle des conditions physicochimiques et thermiques locales. L'autre point essentiel est la connaissance des mécanismes physiques et chimiques qui sont à l'origine de la formation des polluants. Ce n'est qu'après les avoir identifiés, compris et quantifiés que l'on pourra agir sur les paramètres de procédé en vue de réduire l'émission de ces polluants. Nous allons maintenant détailler cet aspect dans le cas des poussières d'aciérie.

4.3. La formation des poussières de four électrique d'aciérie

La production d'acier par recyclage de ferraille tend à être aujourd'hui privilégiée aux dépens de la filière classique de production à partir de minerai. Le four électrique à arc est le réacteur le mieux adapté pour cette production. D'un point de vue environnemental, son principal inconvénient est de co-produire 15 à 20 kg de poussières par tonne d'acier. Ces poussières, qui présentent des teneurs parfois élevées en zinc, plomb ou cadmium, doivent être mises en décharge de classe 1, mais pourraient pour une part être valorisées dans la filière d'élaboration du zinc. Nous avons entrepris, en collaboration avec l'IRSID (Arcelor Research), d'étudier les mécanismes fins de la genèse des poussières au four électrique. Nous verrons que la connaissance et la quantification des mécanismes aident à définir des stratégies de conduite du four visant soit à minimiser la quantité de poussières produite, soit à améliorer la part valorisable de ces poussières. Ce travail a fait l'objet des thèses de Jean-Christophe Huber (2000) et d'Anne-Gwénaëlle Guézennec (2004).

4.3.1. Les mécanismes de formation des poussières dans un four électrique à arc

Une analyse critique de la bibliographie, complétée par des essais sur le four pilote 6 tonnes de l'IRSID en exploitant la technique des traceurs (métal, laitier et volatils), a permis d'identifier les principaux mécanismes de formation des poussières au four à arc électrique (Huber et coll., 2001 et figure 4.2).

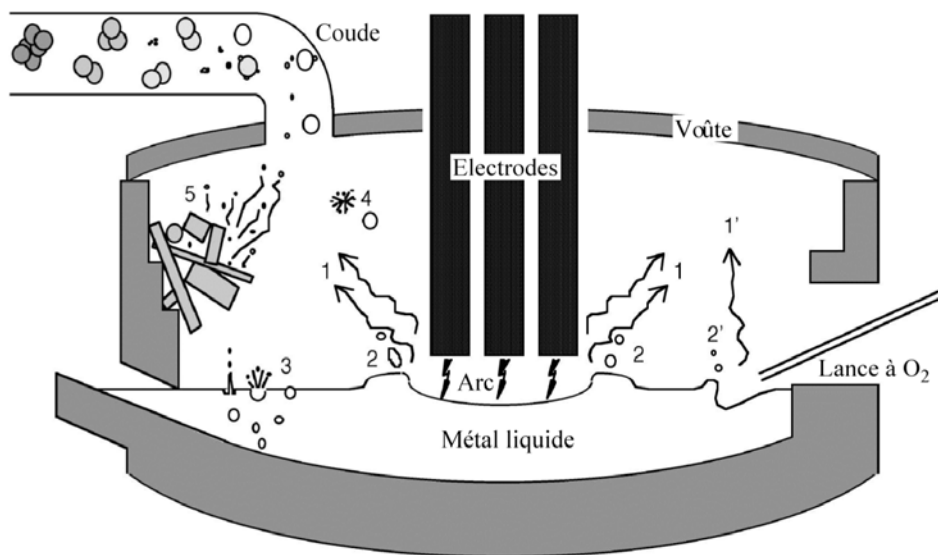


Figure 4.2 – Principaux mécanismes d'émission de poussières au four électrique à arc ;
 1 et 1' : volatilisation ; 2 et 2' : projections à l'impact de l'arc et du jet d'oxygène ;
 3 : éclatement de bulles ; 4 : explosion de gouttes ; 5 : envol de produits pulvérulents

On peut ainsi distinguer deux étapes : dans un premier temps, on observe l'émission de précurseurs de poussières qui correspondent à la formation, dans l'enceinte du four, de vapeurs, gouttes liquides et particules solides ; dans un deuxième temps, ces précurseurs se transforment en poussières par agglomération et transformations physicochimiques tout au long du circuit de captage. Parmi les différentes sources de précurseurs, seules la volatilisation des solutés contenus dans le bain (mécanismes 1 et 1') et les projections fines provoquées par l'éclatement des bulles de monoxyde de carbone issues de la décarburation du bain d'acier (mécanisme 3, qui sera détaillé ci-après) participent de façon majeure à la formation des poussières.

Par la suite, les précurseurs peuvent se transformer physiquement : condensation des vapeurs, solidification rapide des fines projections au

contact d'une atmosphère plus froide, agglomération-coalescence de particules solides ou liquides pour former des particules plus grosses. L'étude de ce dernier phénomène initiée par Jean-Christophe Huber a été reprise par Anne-Gwénaëlle Guézennec en intégrant la description développée par Stéphane Hébrard (§ 3.3.5). Les particules fines issues de la vaporisation croissent rapidement dans l'enceinte du four par agglomération brownienne et coalescent, formant des sphères d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Par la suite, dans le circuit de captage, les particules issues de l'éclatement des bulles s'agglomèrent sous l'effet de la turbulence pour former de gros agglomérats fractals qui ne coalescent ni ne frittent. Ces résultats montrent qu'en modifiant les conditions de captage il est possible, dans une certaine mesure, de contrôler la morphologie des poussières, les gros agglomérats étant à rechercher car ils facilitent les manipulations ultérieures.[#]

Les précurseurs peuvent aussi évoluer par réaction chimique (par exemple par oxydation) avec le gaz porteur dont la composition et la température varient. Pour quantifier ce phénomène, nous avons cherché à déterminer la partition du zinc, le principal élément valorisable des poussières, entre la phase zincite ZnO , facilement traitable par hydrométallurgie, et la phase spinelle $(\text{Zn,Fe})\text{OFe}_2\text{O}_3$, plus difficilement valorisable. Pour cela, nous avons dû développer une nouvelle description thermodynamique du ternaire Fe-Zn-O qui rende compte correctement des solutions solides (wüstite et spinelle) (Rocabois et coll., 2000). Se rendre compte qu'un tel travail était nécessaire pour un système aussi peu exotique fut pour nous une surprise. Le diagramme de stabilité obtenu, quand on y porte différents points représentatifs du fonctionnement d'un four (cf. figure 4.3), montre que le chemin thermodynamique suivi par les fumées est globalement favorable à la formation de spinelle et de zincite. La part de zincite augmente quand $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ diminue. Pour accroître la fraction valorisable des poussières (ZnO), il vaudrait donc mieux, à la différence de la pratique usuelle, refroidir les fumées en conditions réductrices pour que tout le zinc soit sous forme zincite avant d'entrer dans le domaine de stabilité du spinelle, comme indiqué par la grande flèche sur la figure. Ceci est tout à fait réalisable en fonctionnant en four étanche.

[#] Ce modèle d'agglomération des poussières peut intéresser d'autres procédés. Par exemple, appliqué au convertisseur d'aciérie, il nous a permis d'expliquer pourquoi la granulométrie des poussières de convertisseur différerait sensiblement de celle des poussières de four électrique.

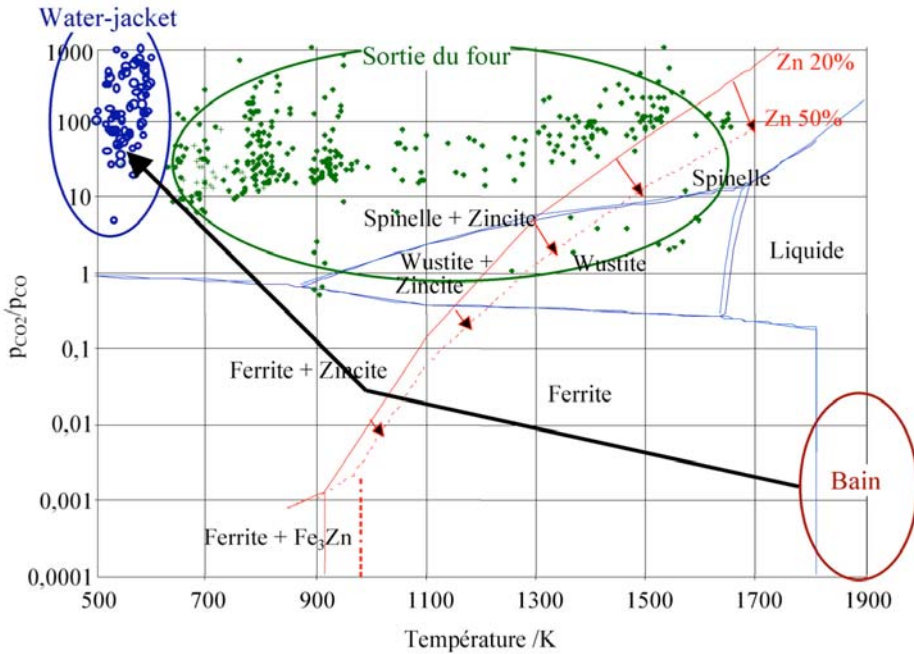


Figure 4.3 – Diagramme Fe-Zn-O, points de fonctionnement du four électrique et chemin thermodynamique favorable à la formation de zincite

4.3.2. L'éclatement de bulles de gaz à la surface d'un liquide

Après avoir étudié les mécanismes généraux intervenant dans la formation des poussières, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'émission de fines particules par éclatement de bulles de CO à la surface de l'acier liquide. Il s'agit d'un phénomène prépondérant puisque plus de 60% des poussières émises en sont issues (Birat et coll., 1998).

L'éclatement d'une bulle de gaz à la surface d'un liquide, abondamment étudié dans le cas du système air-eau, a lieu en trois étapes (figure 4.4). A l'approche de la surface, la bulle soulève un film de liquide qui s'amincit progressivement sous l'effet de l'ascension de la bulle puis par drainage, quand la bulle a atteint sa position d'équilibre. Lorsque le film liquide atteint une épaisseur critique, la rupture se produit ce qui entraîne la désintégration du film en fines gouttelettes appelées gouttes de film. Après la rupture du film, la cavité restant à la surface du liquide se referme, provoquant l'impulsion d'un jet susceptible de donner naissance, par désintégration, à des gouttes de jet.

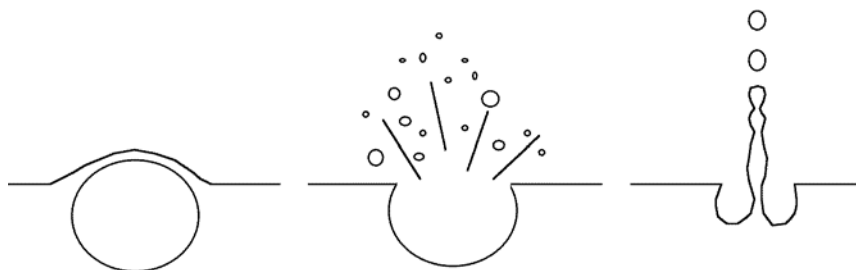


Figure 4.4 – Les étapes de l'éclatement d'une bulle de gaz

Pour étudier ce phénomène, nous avons développé un dispositif expérimental original (figure 4.5) sur la base d'un four à induction (Leybold) du laboratoire. Celui-ci chauffe un suscepteur en graphite dans lequel est inséré un creuset en alumine qui contient le métal. Un tube en alumine, terminé par de petits capillaires de même nature, traverse le creuset et injecte de l'argon au sein du métal liquide. Ce système permet de former des bulles dont la taille varie entre 5 et 12 mm. Sa mise au point a été délicate. Il faut fondre la charge tout en évitant les fuites et le bris des capillaires, dont le plus fin a un diamètre extérieur de 0,5 mm. L'éclatement des bulles et la formation consécutive de gouttelettes sont visualisés par vidéo rapide (jusqu'à 90 000 images s^{-1}). L'aérosol est ensuite aspiré et caractérisé en nombre et en taille soit en ligne par un compteur de particules, soit après recueil sur filtre.

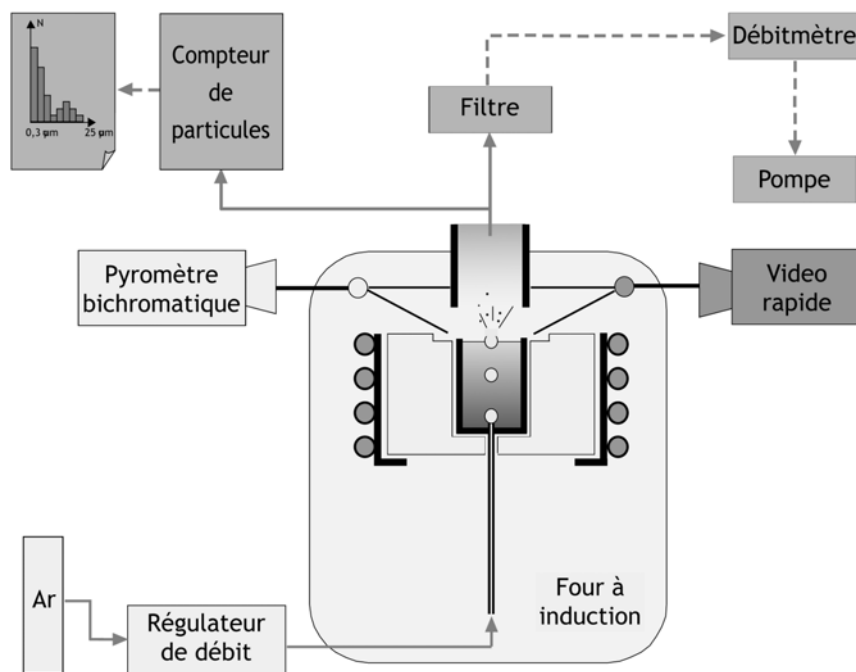


Figure 4.5 – Schéma du dispositif expérimental

Rupture du film — L'observation par vidéo rapide de la rupture du film a montré que celle-ci s'amorçait soit en un seul point du film liquide, soit en plusieurs points simultanément (figure 4.6). Ce résultat est d'importance compte-tenu de la controverse qui anime la littérature entre les tenants du premier mode de rupture (Spiel, 1998) et ceux du second (Resch et coll., 1986). Ces images sont les premières de ce type obtenues avec un métal liquide.

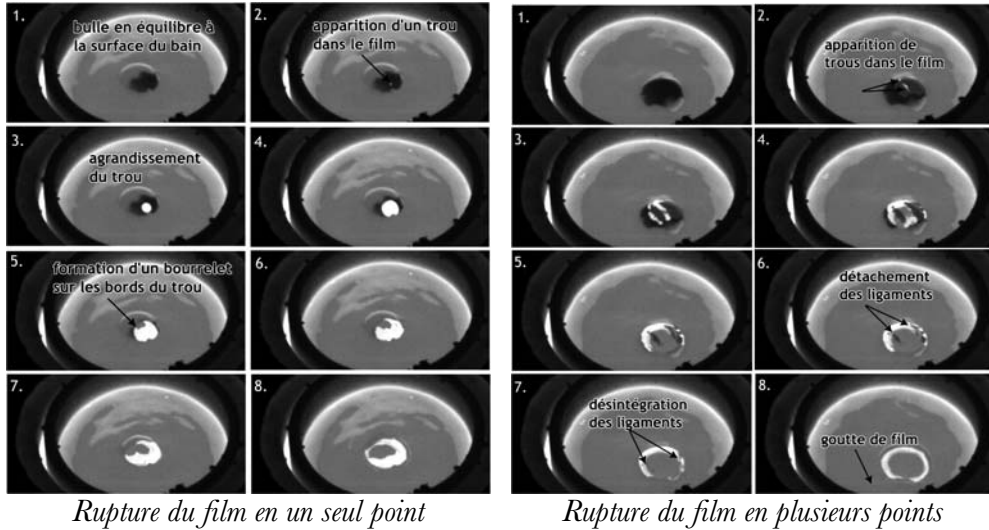


Figure 4.6 – Images issues de 2 séquences vidéo filmées à $24500 \text{ images s}^{-1}$, durée totale de chaque séquence : environ $0,5 \text{ ms}$

Les gouttes de jet — Nous avons montré que la taille de ces gouttes représente entre 10 et 18 % de la taille de la bulle mère, ce qui correspond aux résultats présentés dans la littérature dans le cas du système air-eau. De telles gouttes millimétriques sont trop grosses pour être aspirées par le système de captage des fumées. Cette constatation est confirmée par l'observation des images vidéo qui montrent que l'ensemble des gouttes de jet observées retombent dans le bain ou à proximité du creuset. Les gouttes de jet ne participent donc que de façon marginale à la formation des poussières par éclatement de bulles à la surface de l'acier liquide. Il en va de même dans le cas d'un four électrique industriel, par similitude des vitesses d'aspiration.

Les gouttes de film — Les gouttes de film ont été détectées et quantifiées par le compteur de particules ou, après recueil sur filtre, par granulométrie en voie humide ou par observation au microscope électronique. Leur taille va typiquement de $0,5$ à $20 \mu\text{m}$. Un résultat remarquable d'Anne-Gwénaëlle Guézennec est illustré par la figure 4.7, qui révèle que la quantité de matière

émise correspondant aux gouttes de film est effectivement proportionnelle à l'aire de la surface du film. L'abscisse non nulle à l'origine sur la figure confirme l'existence d'une taille de bulle critique en dessous de laquelle on ne forme plus de gouttes de film et fournit sa valeur dans le cas de l'acier liquide, soit 4,6 mm. Notons que ce résultat, observé dans le cas de l'eau et prédit par la théorie de Spiel (1998) qui suppose une rupture en un seul point, subsiste ici alors que nous avons observé qu'intervenait également un autre mode de rupture, en plusieurs points du film.

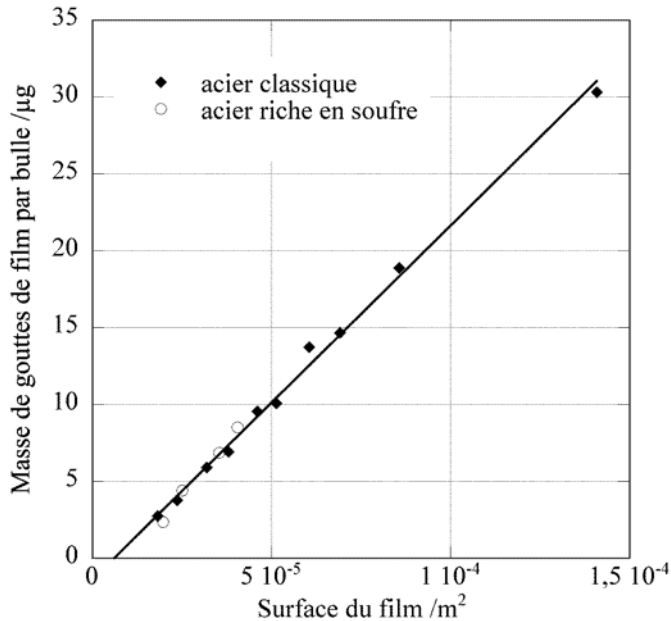


Figure 4.7 – Relation entre la masse de gouttes de film projetée par une bulle et la surface émergée de cette bulle

Ce dernier résultat est riche d'implications pour la formation des poussières dans un four électrique industriel. Puisque les gouttes de film sont la principale source de poussières et qu'elles ne se forment que si les bulles font plus de 4,6 mm, il « suffirait » donc de ne former que des bulles de CO petites (entre 1 et 4 mm, au lieu de 2 à 20 mm) pour réduire drastiquement la formation de poussières. En pratique, cela impose de maîtriser le processus de décarburation qui produit ces bulles de CO. Une idée est de favoriser la germination de ces bulles aux dépens de leur croissance, soit par un excellent contrôle de l'injection d'oxygène, soit par ensemencement du bain.

Cette généralisation des résultats de l'expérience de laboratoire à petite échelle à celle des fours industriels de 300 t peut paraître audacieuse. Elle me semble justifiée dans la mesure où nous avons identifié le mécanisme principal. Ainsi, nous avons montré qu'en extrapolant les résultats de la figure 4.7 sur la quantité de gouttes de film, on retrouvait bien la quantité de

poussières issue des projections typique d'un four électrique (16 à 28 g par m³ de gaz formé). La principale réserve est plutôt liée à la présence de laitier moussant que nous n'avons pu étudier expérimentalement, le laitier non-moussant s'étant quant à lui révélé dans nos essais être d'un comportement très voisin de celui de l'acier pour ce qui est des bulles et des projections.

4.4. Conclusion

Ce court chapitre a montré comment nous avons abordé la question de la formation de polluants, dans deux cas très différents et avec des approches également différentes. En fait, ces démarches sont complémentaires et pourraient converger à l'occasion de futures études. Pour le devenir des métaux lourds pendant l'incinération des ordures ménagères, nous avons jusqu'ici mis en œuvre une approche exclusivement fondée sur la modélisation. Pour aller plus loin dans la description du devenir des métaux lourds, il est nécessaire de préciser la spéciation initiale (formes chimiques et physiques) des métaux lourds dans les ordures, de connaître les mécanismes et les cinétiques d'émission en s'appuyant sur des mesures telles que les réalisent nos collègues d'Odeillo (Abanades et coll., 2002). A l'inverse, dans le cas des poussières d'aciérie, connaissant maintenant bien les mécanismes d'émission et de transformation, il serait intéressant de disposer d'un modèle mathématique du procédé de fusion et d'affinage au four à arc électrique. La prédiction de la formation des poussières – entre autres – en serait facilitée.

Si les conclusions relatives aux métaux lourds, hormis la détermination des espèces stables et le classement des volatilités (Cd>Pb>Zn>Cr), sont encore parcellaires, il n'en est pas de même à propos de l'émission des poussières d'aciérie. Un certain nombre de conclusions porteuses d'implications pour le procédé industriel se dégagent clairement : on peut favoriser la zincite plutôt que le ferite de zinc dans les poussières, ce qui permet de mieux valoriser le zinc ultérieurement, en fonctionnant en four étanche ; on peut favoriser l'agglomération dans le circuit de captage pour grossir la taille des poussières et faciliter leur capture et leur manipulation ; enfin et surtout, on pourrait réduire drastiquement la quantité de poussières formées si l'on savait contraindre la taille des bulles de CO entre 1 et 4 mm. Il faut pour cela maîtriser la décarburation, des pistes ont été proposées.

5. CONCLUSION GENERALE

Les réactions chimiques hétérogènes gaz-solide font intervenir pour leur déroulement toute une série de processus physicochimiques (transport d'espèces, notamment par diffusion en phase gazeuse et en phase solide, adsorption et désorption, réaction chimique proprement dite, germination et croissance d'une nouvelle phase solide, évolution de la porosité, etc.), auxquels peuvent s'ajouter des processus thermiques (dégagement ou consommation de chaleur par la réaction, conduction thermique, voire convection et rayonnement, dans un solide poreux).

Pour simuler le comportement d'une particule de solide siège d'une réaction de ce type, il faut donc décrire mathématiquement ces processus le plus justement possible, c'est-à-dire avec une finesse proportionnelle à leur influence réelle, puis résoudre numériquement les équations correspondantes. La littérature scientifique est riche de nombreux modèles cinétiques particuliers répondant à ces critères. Si j'ai développé le modèle « Boulet », ce n'était donc pas simplement pour en ajouter un à la panoplie, mais plutôt parce nous avions ressenti le besoin de disposer d'un outil mieux adapté à certaines des réactions que nous étudions. En particulier, les caractéristiques les plus distinctives de ce modèle sont la possibilité qu'il offre de pouvoir simuler des réactions avec fort effet thermique et de décrire l'évolution de porosité qui résulte de la réaction elle-même. L'application de ce modèle à l'oxydation du sulfure de zinc, d'une part, et à l'hydrofluoruration du dioxyde d'uranium, d'autre part, a illustré ces possibilités.

Au-delà de la modélisation mathématique d'une particule unique en réaction avec un gaz, il est tentant de s'attaquer à celle d'un réacteur multiparticulaire. C'est là que nos travaux rejoignent des problématiques industrielles concrètes. A l'échelle d'un réacteur, les phénomènes physiques à décrire sont essentiellement similaires (phénomènes de transport de matière et de chaleur) si ce n'est que s'y ajoutent ceux liés au transport de quantité de mouvement (écoulement du gaz et du solide granulaire). L'approche que j'ai présentée et retenue pour presque tous mes travaux peut être qualifiée d'approche mécanique, on écrit et on résout les équations de conservation des extensités transportées, à l'échelle locale. La grandeur déterminante pour la modélisation de ces réacteurs gaz-solide est la vitesse de réaction par unité de volume de réacteur, terme source de la plupart des équations et source de leur couplage. Nous avons vu deux moyens de la calculer : faire appel à un

modèle particulière, avec l'avantage de la précision et l'inconvénient du temps de calcul, ou bien employer une relation analytique approchée, dite loi des temps caractéristiques additifs.

Avec mes collègues, j'ai eu l'occasion d'étudier un certain nombre de procédés et, tout en les passant en revue, j'ai tenté de montrer différents aspects de leur modélisation.

Pour le four tournant de pyrolyse du charbon, nous avons couplé un modèle de grain, qui décrit le séchage, la pyrolyse et la combustion, au modèle de four. Un grain témoin, image moyenne de toute la charge, est transformé en tenant compte de sa trajectoire réelle et de son environnement local. Le modèle complet a permis d'optimiser le procédé industriel grâce à une modification de la zone d'extinction.

Le four à lit coulant pour la production de tétrafluorure d'uranium est un réacteur complexe, siège d'une série de réactions gaz-solide, pour la plupart exothermiques. Nous avons eu recours à la loi des temps caractéristiques additifs pour calculer leurs vitesses et nous avons à cette occasion montré la validité de l'approche par comparaison avec l'emploi du modèle Boulet. Par ailleurs, nous avons combiné une description mécanique d'une partie du four, là où des calculs précis sont indispensables, notamment compte tenu des gradients locaux, à une description systémique d'une autre partie, plus complexe géométriquement avec sa vis d'Archimède et moins critique pour ce qui est des transformations. Au niveau des résultats, nous avons mis en évidence une limitation thermodynamique à haute température, qui explique le moins bon fonctionnement du plus gros des fours industriels, et proposé différentes améliorations du procédé (injection étagée de réactifs, redimensionnement des fours pour mieux refroidir et mieux convertir).

L'incinérateur d'une usine d'incinération d'ordures ménagères a été modélisé à l'aide du code de mécanique des fluides numérique Fluent couplé à un modèle de combustion du lit de déchets spécifiquement écrit. Cette approche présente l'avantage de déterminer précisément les conditions physicochimiques et thermiques qui règnent en tous points et qui gouvernent la formation de différents polluants. Une large zone réductrice apparaît à la surface du lit, conséquence de la combustion très vive des gaz de pyrolyse.

Nous avons modélisé mathématiquement les phénomènes de transport qui interviennent lors d'une expérience thermogravimétrique typique. Le calcul donne ici aussi accès aux conditions locales qui prévalent au niveau de l'échantillon (vitesse, composition du gaz et température) et qui ne sont généralement pas connues avec précision alors même qu'elles conditionnent l'interprétation des résultats cinétiques. Nous avons notamment montré

comment, dans le cas d'une réaction rapide, les phénomènes de transport externes pouvaient devenir limitants.

Nous nous sommes intéressés à la fabrication du combustible nucléaire UO_2 par voie sèche en four tournant avec l'objectif de prédire sa granulométrie. Un modèle dynamique de l'écoulement de la poudre, tenant compte de la présence de releveurs et fondé sur une description géométrique du système a été tout d'abord développé. Nous avons montré que l'évolution granulométrique et morphologique dans le four résultait à la fois de phénomènes mécaniques (agglomération en phase dispersée et en phase dense), thermiques (frittage) et chimiques (germination, croissance, ex-nucléation). La poudre a été décrite comme un ensemble d'agglomérats fractals et le formalisme des bilans de population a été utilisé pour calculer l'évolution de la distribution granulométrique. Cette modélisation fine requiert la connaissance d'un grand nombre de paramètres physiques qui n'ont pu être tous déterminés. Les distributions finales calculées sont cependant très réalistes.

Deux autres procédés ont été étudiés sous un angle un peu différent, celui de leur impact environnemental. La prédiction du devenir des métaux lourds dans le procédé d'incinération sur grille des ordures ménagères a été abordée en associant des calculs thermodynamiques locaux aux résultats des simulations de l'incinérateur. Nous avons ainsi pu préciser la spéciation des 4 métaux lourds étudiés (Cd, Pb, Zn, Cr) et hiérarchiser leur volatilité. Cette approche demanderait à être complétée par la prise en compte des aspects cinétiques de la volatilisation.

Le cas du four électrique d'aciérie, enfin, a été analysé avec l'objectif de préciser les mécanismes de formation des poussières. Nous avons distingué l'émission des précurseurs, dominée par les phénomènes de volatilisation et de projection par éclatement de bulles, et la transformation, physique et chimique, des précurseurs en poussières. Des conclusions de portée industrielle (cf. § 4.4) ont pu être dégagées à partir de chacun des volets étudiés : calculs thermodynamiques de l'évolution des fumées, modélisation de l'agglomération-coalescence, étude expérimentale de l'éclatement de bulles gazeuses à la surface d'acier liquide. Sur un plan plus scientifique, cette dernière étude a révélé les similitudes de processus avec les observations sur les systèmes air-eau, a montré que les quantités projetées étaient proportionnelles à la surface du film qui coiffe la bulle avant son éclatement et, enfin, a fourni des séquences complètes d'éclatement de bulles jamais observées auparavant.

Pour conclure tout à fait, en revenant au titre de ce mémoire, j'espère que les pages que vous venez de lire auront contribué à préciser ce que

pouvait être une approche de modélisation des réacteurs gaz-solide et ce qu'elle pouvait apporter.

6. PERSPECTIVES

L'exercice prospectif est véritablement devenu partie intégrante de tout rapport scientifique. L'évaluation scientifique telle qu'elle est actuellement pratiquée, que ce soit au niveau des recrutements, du suivi des chercheurs ou des laboratoires, accorde d'ailleurs une place croissante à l'évaluation a priori des projets de recherche au détriment de celle effectuée a posteriori sur les travaux réalisés. Je ne suis nullement convaincu de la pertinence d'une telle vision. De très bonnes idées peuvent avoir été longtemps imprévisibles. Des projets séduisants peuvent relever davantage de modes scientifiques que présenter un caractère réellement novateur. Cela dit, je pense que la réflexion prospective est évidemment utile, mais dissociée de l'évaluation.

Pour revenir aux réactions gaz-solide, je crois que leur avenir industriel est très lié à la « propreté » des procédés[#]. Ceux-ci souffrent de produire des gaz nocifs, que ces derniers soient directement issus des réactions (SO₂ pour le grillage des minerais sulfurés, CO₂ pour la réduction des oxydes de fer) ou qu'ils soient liés aux conditions opératoires du procédé (HCl, NO_x, dioxines de l'incinération ou d'autres procédés). La viabilité économique des usines européennes est une chose, mais elle n'est rien sans leur acceptation sociale. Les rejets gazeux doivent absolument être maîtrisés. Cet impératif environnemental sera sans nul doute pour les années à venir source de nombreuses études, nécessitant des travaux de recherche amont.

Un exemple emblématique qui me concerne directement est le projet européen ULCOS. Dans le contexte de la lutte contre le réchauffement climatique de l'après-Kyoto, les émissions de dioxyde de carbone de la sidérurgie, qui représentent 5 % des émissions mondiales d'origine anthropique, sont facilement montrées du doigt. Près de 2 t de CO₂ sont émises pour 1 t d'acier produite. Les principaux groupes sidérurgiques européens se sont associés à une quarantaine d'autres partenaires (industriels de l'énergie, laboratoires publics ou privés) pour mettre sur pied le

[#] Un triste et fameux contre-exemple est celui de l'usine de production de zinc et de plomb de Noyelles-Godault, dont la marche devenait inacceptable du point de vue de l'environnement (même si ce facteur n'est pas à l'origine de sa fermeture) et dont l'arrêt l'est presque autant, rien n'ayant été prévu pour la remédiation du site.

programme ULCOS (Ultra-Low CO₂ Steelmaking, programme intégré européen du 6^e PCRD, budget de 40 M€) dont l'objectif est de mener les recherches nécessaires à la définition de nouvelles filières sidérurgiques susceptibles de diminuer de 50 % les émissions de CO₂ de la sidérurgie à l'horizon 2020. Pour atteindre un tel niveau de réduction, améliorer les procédés existants, déjà largement optimisés sur d'autres critères, ne suffit pas. Il faut remanier profondément les méthodes actuelles de production de l'acier et explorer des pistes radicalement novatrices, comme la production électrolytique de fer à partir de minerai, la réduction des minerais par l'hydrogène, l'emploi de biomasse renouvelable comme source de carbone. Ce genre de projet est extrêmement motivant. J'ai participé à la réflexion prospective dans la phase de définition de ce programme et je participe à son déroulement en étant responsable du sous-projet « Hydrogen ». J'encadre actuellement la thèse de Damien Wagner sur la réduction des minerais de fer par l'hydrogène. Notre équipe est également engagée dans ce programme par une seconde étude, sur l'éco-conception des filières fondée sur l'analyse du cycle de vie des procédés. Si je parle ici, au chapitre « Perspectives », d'un programme déjà en cours, c'est parce qu'il a débuté il y a seulement un an et surtout parce qu'il est pour moi un modèle de ce qui pourrait être fait dans d'autres domaines où des procédés existants doivent être repensés pour réduire leur impact sur l'environnement.

Le concept de procédé propre, cherchant à limiter ses effluents, fait une large part au recyclage, interne ou externe au procédé, de produits intermédiaires. Là aussi beaucoup de travaux sont à mener, dont certains impliquent des réactions gaz-solide. Dans les procédés à haute température, on transfère souvent des polluants de la phase solide à la phase gazeuse et la connaissance de la thermodynamique et de la cinétique de volatilisation est déterminante.

Il y a sans doute d'autres domaines, moins traditionnels, où les réactions gaz-solide sont à mon avis appelées à jouer un grand rôle. Je pense par exemple au stockage thermochimique de l'énergie par réactions réversibles endo-exo-thermiques, ou à l'usage des cycles thermochimiques, impliquant une ou plusieurs réactions gaz-solide, pour la production d'hydrogène à partir d'eau.

Une analyse prospective plus approfondie déboucherait très certainement sur d'autres pistes intéressantes. J'avoue ne pas l'avoir faite, car elle ne me semblait pas nécessaire dans le cadre de ce travail, conformément à mes remarques liminaires. Je ne me hasarderai donc pas ici à prédire ce que je ferai dans 10 ans.

Par contre, il m'est plus facile de définir les thèmes sur lesquels j'aimerais travailler. Il s'agit bien sûr des réactions gaz-solide mises en jeu dans des

procédés, améliorés ou nouveaux, respectueux de l'environnement. Dans les 5 ans à venir, il est même tout à fait possible d'identifier des problématiques scientifiques précises que je souhaiterais étudier. J'en citerai deux.

La première est la prédiction de la morphologie de la nouvelle phase solide produite par une réaction gaz-solide. Pouvoir déterminer par le calcul la forme géométrique et la taille des grains en fonction des conditions opératoires locales serait d'un intérêt certain dans nombre d'applications. Je pense en particulier aux cycles thermochimiques qui butent sur la baisse de réactivité des solides lorsqu'on renverse la réaction un certain nombre de fois.

La seconde est la description de la dynamique des solides granulaires dans les procédés. Comme je l'ai signalé dans le texte ce domaine est l'objet d'une recherche active, notamment de la part des physiciens, mais il y a un travail d'inventaire et de transposition des résultats sous une forme exploitable en génie des procédés tout à fait intéressant à réaliser.

Pour terminer sur des perspectives beaucoup plus larges, l'avenir de la recherche repose sur les plus jeunes, mais dépend des conditions que les plus anciens leur préparent. Je souhaite pour ma part qu'ils puissent s'engager dans un métier formidable, en nombre et avec de vrais postes !

REFERENCES

- Abanades S., Flamant G., Gauthier D., (2002), "Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in a fluidized bed", *Environmental Science & Technology*, 36, 17, 3879-3884.
- Allay A., (1982), "Contribution à l'étude de la cinétique d'oxydation du sulfure de zinc dans un mélange N_2-O_2 ", Thèse de Docteur-ingénieur, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Alvfors P., Svedberg G., (1988), "Modelling of the sulphation of calcined limestone and dolomite — a gas-solid reaction with structural changes in the presence of inert solids", *Chem. Engng. Sci.*, 43, 5, 1183-1193.
- Anderson J. B., (1963), "A criterion for isothermal behaviour of a catalyst pellet", *Chem. Engng. Sci.*, 18, 147-148.
- Aublet S., (1995), "Etude de la réactivité des oxydes d'uranium lors de la calcination/réduction", DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Behrendt T., Dittrich H., Lubecki A., (1992), "Modellansätze zum Betriebsverhalten einer Rostfeuerung am Beispiel TAMARA", Symposium 25 years of LIT, 5 years of TAMARA, Research and development at the Karlsruhe Nuclear Research Center on Municipal Waste Incineration, Karlsruhe.
- Beveridge G. S. G., Goldie P. J., (1968), "Effectiveness factors and instability in non-catalytic gas-solid reactions: the effect of solid heat capacity", *Chem. Engng. Sci.*, 23, 913-929.
- Bhatia S. K., Perlmutter D. D., (1980), "A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control", *AIChE J.*, 26, 3, 379-386.
- Bhatia S. K., Perlmutter D. D., (1981), "A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects", *AIChE J.*, 27, 2, 247-254.
- Bhatia S. K., Perlmutter D. D., (1983), "Unified treatment of structural effects in fluid solid-reactions", *AIChE J.*, 19, 2, 281-289.
- Bhatia S. K., (1985a), "On the pseudo steady state hypothesis for fluid solid reactions", *Chem. Engng. Sci.*, 40, 5, 868-872.

- Bhatia S. K., (1985b), "Analysis of distributed pore closure in gas-solid reactions", *AIChEJ.*, 31, 4, 642-648.
- Birat J.-P., Dez A., Faral M., Gonthier S., Huber J. C., Aubry B., (1998), "Dust generation and recycling in the EAF, co-recycling of zinc and steel", *Journées Sidérurgiques Internationales ATS*, Paris.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., (1960), "Transport phenomena", John Wiley & Sons, New York.
- Bischoff K. G., (1963), "Accuracy of the pseudo steady-state approximation for moving boundary diffusion problems", *Chem. Engng. Sci.*, 18, 711-713.
- Boldyrev V. V., Bulens M., Delmon B., (1979), "The control of the reactivity of solids", Elsevier, Amsterdam, 195-196.
- Brun C., (1997), "Modélisation de la cinétique de réduction des oxydes d'uranium par l'hydrogène. Réactivité de germination et de croissance", Doctorat, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.
- Buren J.-P., (1985), "Mise au point de techniques de mesure de la diffusivité d'un gaz dans un solide poreux et de la perméabilité du solide", Diplôme d'études supérieures, Université de Nancy I, Nancy.
- Calvelo A., Smith J. M., (1970), "Intrapellet transport in gas-solid non-catalytic reactions", *Chemeca '70*, Melbourne and Sydney, Australia, édité par Australia I., Butterworths, 3, 1-24.
- Cannon K. J., Denbigh K. G., (1957), "Studies on gas-solid reactions — II. Causes of thermal instability", *Chem. Engng. Sci.*, 6, 4/5, 155-159.
- Chaillot D., (2000), "Etude du mécanisme de réduction du difluorure d'uranyne par le dihydrogène en présence de vapeur d'eau", Doctorat, Université d'Aix-Marseille I, Marseille.
- Chen K. S., Tsai Y. J., Lou J. C., (1999), "Three-dimensional combustion modeling in municipal solid-waste incinerator", *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 125, 2, 166-174.
- Cui C. L., Authelin J. R., Schweich D., Villiermaux J., (1990), "Consequence of distributed properties on effective diffusivities in porous solids", *Chem. Engng. Sci.*, 45, 8, 2611-2617.
- Dam-Johansen K., Hansen P. B. F., Ostergaard K., (1991), "High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone — III. A grain-micrograin model and its verification", *Chem. Engng. Sci.*, 46, 3, 847-853.

- Debacq M., (2001), "Etude et modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Debacq M., Feugier A., Hartmann D., Patisson F., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2003), "Modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle", 9e Congrès francophone de génie des procédés, Saint-Nazaire, Lavoisier, Récents progrès en génie des procédés, 90, 3-8.
- Dussoubs B., Jourde J., Patisson F., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2000), "Steady-state numerical simulation of a moving bed furnace", The Brimacombe memorial symposium, Vancouver, Canada, édité par Poole W. J., Met. Soc. CIM, 193-204.
- Dussoubs B., Jourde J., Patisson F., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2001a), "Modélisation mathématique de la conversion de l'oxyde d'uranium dans un four à lit coulant", 3e Colloque science et technologie des poudres, Nancy, Lavoisier, Récents progrès en génie des procédés, 15, n°77, 551-556.
- Dussoubs B., Patisson F., Jourde J., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2001b), "Simulation d'un four à lit coulant pour la production de tétrafluorure d'uranium", 8e Congrès francophone de génie des procédés, Nancy, Lavoisier, Récents progrès en génie des procédés, 15, n°82, 211-218.
- Dussoubs B., Jourde J., Patisson F., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2002), "Mathematical modelling of uranium dioxide conversion in a moving bed furnace", Powder Tech., 128, 2-3, 168-177.
- Dussoubs B., Jourde J., Patisson F., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2003a), "Modelling of a moving bed furnace for the production of uranium tetrafluoride. Part 1: Formulation of the model", Chem. Engng. Sci., 58, 12, 2617-2627.
- Dussoubs B., Jourde J., Patisson F., Houzelot J.-L., Ablitzer D., (2003b), "Modelling of a moving bed furnace for the production of uranium tetrafluoride. Part 2: Application of the model", Chem. Engng. Sci., 58, 12, 2629-2642.
- Efthimiadis E. A., Sotirchos S. V., (1993), "A partially overlapping grain model for gas-solid reactions", Chem. Engng. Sci., 48, 7, 1201-1212.
- Félis V., (1993), "Hydrodynamique du four à lit coulant pour la production de tétrafluorure d'uranium", DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

- Froidefond J.-J., (1992), "Une approche méthodologique utilisant le réacteur tubulaire à mono-empilement de particules pour l'obtention de paramètres caractéristiques de la diffusion gazeuse dans les milieux poreux granulaires", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Gaballah I., Bert P., Dufour L.-C., Gleitzer C., (1972), "Kinetics of the reduction of wustite by hydrogen and carbon monoxide+hydrogen mixture. Observation of trichites", *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 69, 7-8, 523-530.
- Galant François M., (1995), "Etude cinétique de la réaction exothermique d'oxydation du sulfure de zinc", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Gavalas G. R., (1980), "A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates", *AIChEJ.*, 26, 4, 577-585.
- Gavalas G. R., (1981), "Analysis of char combustion including the effect of pore enlargement", *Combust. Sci. Technol.*, 24, 197-210.
- Génin A., (2004), "Modélisation des phénomènes de transport dans une thermobalance", Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.
- Georgakis C., Chang C. W., Szekely J., (1979), "A changing grain size model for gas-solid reactions", *Chem. Engng. Sci.*, 34, 1072-1075.
- Grzesik M., (1991), "Influence of mass transport mechanism in a porous product layer on gas-solid chemical processes with initially nonporous solid", *Chem. Engng. Sci.*, 46, 12, 3225-3233.
- Guézennec A.-G., (2004), "La formation des poussières de four électrique d'aciérie : de la genèse des particules à leur évolution morphologique", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Hanrot F., (1992), "Analyse physico-chimique et modélisation de la pyrolyse de grains de charbon en four tournant", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Hanrot F., Ablitzer D., Houzelot J. L., Dirand M., (1994), "Experimental measurement of the true specific heat capacity of coal and semicoke during carbonization", *Fuel*, 73, 2, 305-309.
- Hébrard S., (2004), "Etude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplés à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réductrice du difluorure d'uranyle", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

- Heesink A. B. M., Prins W., van Swaaij W. P. M., (1993), "A grain size distribution model for non-catalytic gas-solid reactions", *Chem. Engng. J.*, 53, 25-37.
- Heesink A. B. M., Brilman D. W. F., van Swaaij W. P. M., (1998), "Model for the sulfidation of calcined limestone and its use in reactor models", *AIChE J.*, 44, 7, 1657-1666.
- Henein H., Brimacombe J. K., Watkinson A. P., (1983), "The modelling of transverse solid motion in rotary kilns", *Metall. Trans.*, 14B, 207-220.
- Hindmarsh A. C., Johnson S. H., (1988), "Dynamic simulation of reversible solid-fluid reactions in nonisothermal porous spheres with Stefan-Maxwell diffusion", *Chem. Engng. Sci.*, 43, 12, 3235-3258.
- Hindmarsh A. C., Johnson S. H., (1991), "Dynamic simulation of multispecies reaction/diffusion in nonisothermal porous spheres", *Chem. Engng. Sci.*, 46, 5/6, 1445-1463.
- Huber J.-C., (2000), "La formation des poussières dans un four électrique d'aciérie", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Huber J.-C., Rocabois P., Faral M., Birat J.-P., Patisson F., Ablitzer D., (2001), "La formation des poussières dans un réacteur sidérurgique", *Revue de Métallurgie*, 4, 399-410.
- Ishida M., Wen C. Y., (1968a), "Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions", *AIChE J.*, 14, 2, 311-317.
- Ishida M., Wen C. Y., (1968b), "Effectiveness factors and instability in solid-gas reactions", *Chem. Engng. Sci.*, 23, 125-137.
- Ishida M., Wen C. Y., Shirai T., (1971), "Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions — II. Non-isothermal analysis", *Chem. Engng. Sci.*, 26, 1043-1048.
- Johnson M. F. L., Stewart W. E., (1965), "Pore structure and gaseous diffusion in solid catalysis", *J. Catal.*, 4, 248-252.
- Jourde J., Patisson F., Ablitzer D., Houzelot J.-L., (1996), "Numerical modeling of the vertical hydrofluorination zone in the moving bed furnace for the production of UF₄", 3rd Colloquium on process simulation, Helsinki, Finlande, édité par Jokilaakso A., Helsinki University of Technology, 251-270.
- Jourde J., (2000), "Modélisation numérique du four à lit coulant réalisant la conversion du trioxyde d'uranium en tétrafluorure", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

- Kanit T., (2003), "Notion de volume élémentaire représentatif pour les matériaux hétérogènes: approche statistique et numérique", Doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, Paris.
- Kimura S., Nakagawa J.-I., Tone S., Otake T., (1981a), "The volume reaction model based on a second order reaction rate equation and its application to a gas-solid reaction", *J. Chem. Engng. Japan*, 14, 3, 190-195.
- Kimura S., Morita T., Tone S., Otake T., (1981b), "Sulfurization of sintered reduced iron with hydrogen sulfide and its overall rate description by volume reaction model", *J. Chem. Engng. Japan*, 14, 5, 389-394.
- Kimura S., Tone S., Otake T., (1981c), "Reaction order in the grain model with grain size distribution", *J. Chem. Engng. Japan*, 14, 6, 491-493.
- Kimura S., Nakagawa J.-I., Tone S., Otake T., (1982), "Non-isothermal behavior of gas-solid reactions based on the volume reaction model", *J. Chem. Engng. Japan*, 15, 2, 115-121.
- Kohl H. K., Engell H. J., (1963), "Über die Reduktion von Wüstite mit Wasserstoff", *Archiv. Eisenh.*, 34, 411-418.
- Kramers H., Croockewit P., (1952), "The passage of granular solid through inclined rotary kilns", *Chemical Engineering Science*, 1, 6, 259-265.
- Kulhman C. W., (1948), "Reaction rates of the dry hydrofluorination of uranium dioxide at high temperatures", USA E.C., report MCW 100.
- Kumar S., Ramkrishna D., (1996a), "On the solution of population balance equations by discretization –I. A fixed pivot technique", *Chem. Engng. Sci.*, 51, 8, 1311-1332.
- Kumar S., Ramkrishna D., (1996b), "On the solution of population balance equations by discretization –II. A moving pivot technique", *Chem. Engng. Sci.*, 51, 8, 1333-1342.
- Kumar S., Ramkrishna D., (1997), "On the solution of population balance equations by discretization. III– Nucleation, growth and aggregation of particles", *Chem. Engng. Sci.*, 52, 24, 4659–4679.
- Lachihab A., (2004), "Un modèle numérique pour les composites biphasés matrice-inclusions rigides : Application à la détermination des propriétés élastiques et en fatigue des enrobés bitumineux", Doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Landler P. F. J., Komarek K. L., (1966), "Reduction of wustite within the wustite phase in H₂-H₂O mixtures", *AIME Met. Soc. Trans.*, 236, 2, 138-149.

- Le Page A. H., Fane A. G., (1974), "The kinetics of hydrogen reduction of UO_3 and U_3O_8 derived from ammonium diuranate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 87-92.
- Lebas E., (1995), "Etude et modélisation de la pyrolyse du charbon en four tournant", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Levenspiel O., (1979), "The chemical reactor omnibook", OSU Book Stores, Corvallis, Oregon.
- Luss D., Amundson N. R., (1969), "Maximum temperature rise in gas-solid reactions", *AIChE J.*, 15, 2, 194-199.
- Mampel K. L., (1940), "Time versus amount of reaction formulas for heterogeneous reactions at the phase boundaries of solids" *Z. Phys. Chem.*, 187, A, 43-57 et 235-249.
- Manitius A., Kurcysz E., Kawecki W., (1974), "Mathematical model of the aluminum oxide rotary kiln", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 2, 2, 132-142.
- Mason E. A., Malinauskas A. P., (1983), "Gas transport in porous media: the dusty-gas model", Elsevier, Amsterdam.
- Ménard Y., Patisson F., Sessieq P., Ablitzer D., (2001), "Etude expérimentale de la combustion d'ordures ménagères et modélisation d'un four d'incinération", 8e Congrès francophone de génie des procédés, Nancy, Lavoisier, Récents progrès en génie des procédés, 15, n°86, 385-392.
- Ménard Y., Patisson F., Sessieq P., Ablitzer D., Merz A., Seifert H., (2002), "Transient combustion of municipal solid waste in a grate furnace : modelling and experiments", European Conference "The future of waste management in Europe", Strasbourg, VDI, 239-242.
- Ménard Y., (2003), "Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Ménard Y., Sessieq P., Patisson F., Ablitzer D., (2004), "Mathematical modelling of municipal solid waste incineration and thermodynamic study of the behaviour of heavy metals", REWAS'2004, Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, Madrid, édité par Gaballah I. et coll., TMS/INASMET, 2, 1577-1586.

- Miura K., Silveston P. L., (1989), "Analysis of gas-solid reactions by use of a temperature-programmed reaction technique", *Energy Fuels*, 3, 2, 243-249.
- Nicole C., (1996), "Etude et modélisation de l'hydrofluoruration du dioxyde d'uranium en four tournant", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Nicole C., Patisson F., Ablitzer D., Houzelot J.-L., (1996), "A thermogravimetric study of the kinetics of hydrofluorination of uranium dioxide", *Chemical Engineering Science*, 51, 23, 5213-5222.
- Patankar S. V., (1980), "Numerical heat transfer and fluid flow", Hemisphere Publishing Corp., New York.
- Patisson F., (1987), "Modélisation physico-chimique et thermique de l'opération d'agglomération des minerais de fer", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Patisson F., Ablitzer D., (1998), "Boulet", logiciel déposé à l'Agence pour la protection des programmes, Paris, France, n° IDN.FR.001.520010.00.R.P.1998.000.31235.
- Patisson F., Galant François M., Ablitzer D., (1998), "A non-isothermal, non-equimolar transient kinetic model for gas-solid reactions", *Chemical Engineering Science*, 53, 4, 697-708.
- Patisson F., Ablitzer D., (2000), "Boulet2", logiciel déposé à l'Agence pour la protection des programmes, Paris, France, n° IDN.FR.001.420018.00.R.P.2000.000.31235.
- Patisson F., Lebas E., Hanrot F., Ablitzer D., Houzelot J.-L., (2000a), "Coal pyrolysis in rotary kiln – Part I: Grain model", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B, 381-390.
- Patisson F., Lebas E., Hanrot F., Ablitzer D., Houzelot J.-L., (2000b), "Coal pyrolysis in rotary kiln – Part II: Furnace model", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31B, 391-402.
- Perrin S., (2002), "Modélisation de la cinétique de transformations non isotherme et (ou) non isobare. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène", Doctorat, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.
- Pilling N. B., Bedworth R. E., (1923), "The oxidation of metals in high temperature", *Journal of the Institute of Metals*, 29, 530-591.
- Ramachandran P. A., Smith J. M., (1977), "A single-pore model for gas-solid noncatalytic reactions", *AIChE J.*, 23, 3, 353-361.

- Ranade P. V., Harrison D. P., (1979), "The grain model applied to porous solids with varying structural properties", *Chem. Engng. Sci.*, 34, 427-432.
- Resch F. J., Darrozes J. S., Afeti G. M., (1986), "Marine liquid aerosol production from bursting of air bubbles", *J. Geophys. Research*, 91, C1, 1019-1029.
- Rocabois P., Huber J.-C., Lectard E., Patisson F., (2000), "Thermodynamic assessment of the oxide phases in the Fe-Zn-O system – Application to dust formation in electric arc furnace", 10th International IUPAC conference on high temperature materials chemistry, Jülich, Allemagne, édité par Hilpert K. et coll., *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Energy Technology Series*, vol. 15, part 1, 249-252.
- Russel H. W., (1935), "Principles of heat flow in porous insulators", *J. Am. Ceram. soc.*, 18, 1-5.
- Sabatier L., (1994), "Le four à lit coulant réalisant la transformation du trioxyde d'uranium en tétrafluorure d'uranium. Etude et modélisation cinétique", Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Sahimi M., Gavalas G. R., Tsotsis T. T., (1990), "Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media", *Chem. Engng. Sci.*, 45, 6, 1443-1502.
- Sampath B. S., Ramachandran P. A., Hughes R., (1975), "Modelling of non-catalytic gas-solid reactions—I. Transient analysis of the particle-pellet model", *Chem. Engng. Sci.*, 30, 125-134.
- Sbaffo F., (1998), "Cinétique et modélisation d'une réaction gaz-solide avec évolution de porosité: l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium", DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Sbaffo F., Patisson F., Ablitzer D., Houzelot J.-L., (2000), "Modélisation d'une réaction gaz-solide poreux avec évolution de la porosité", *Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 12, 1463-1470.
- Scott W. T., (1968), "Analytic studies of cloud droplet coalescence I." *Journal of the Atmospheric Sciences*, 25, 1, 54-65.
- Shen J., Smith J. M., (1965), "Diffusional effects in gas-solid reactions", *I & EC Fund.*, 4, 3, 293-301.
- Sherritt R., Caple R., (1993), "The movements of solids through flighted rotating drums. Part I: Model formulation", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, 337-346.

- Sherritt R., Caple R., (1994), "The movements of solids through flighted rotating drums. Part II: Solids-gas interaction and model validation", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, 240-248.
- Shin D., Ryu C. K., Choi S., (1998), "Computational fluid dynamics evaluation of good combustion performance in waste incinerators", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, 4, 345-351.
- Shin D., Choi S., (2000), "The combustion of simulated waste particles in a fixed bed", *Combustion and Flame*, 121, 167-180.
- Sohn H. Y., (1978), "The law of additive reaction times in fluid-solid reactions", *Metall. Trans.*, 9B, March, 89-96.
- Sohn H. Y., Sohn H. J., (1980), "The effect of bulk flow due to volume change in the gas phase on gas-solid reactions: initially nonporous solids", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 2, 237-242.
- Sohn H. Y., Bascur O. A., (1982), "Effect of bulk flow due to volume change in the gas phase on gas-solid reactions: initially porous solids", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 4, 658-663.
- Sotirchos S. V., Zarkanitis S., (1993), "A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity", *Chem. Engng. Sci.*, 48, 8, 1487-1502.
- Spiel D. E., (1998), "On the births of film drops from bubbles bursting on seawater surfaces", *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 103, C11, 24907-24918.
- Szekely J., Evans J. W., Sohn H. Y., (1976), "Gas-solid reactions", Academic Press, New York.
- Ulrichson D. L., Mahoney D. J., (1980), "Pore closure models for gas-solid reactions", *Chem. Engng. Sci.*, 35, 567-575.
- Valdivieso F., (2001), "Etude expérimentale et modélisation de l'évolution des systèmes hétérogènes à haute température", *Habilitation à diriger des recherches*, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.
- Vallet P., (1972), "Thermogravimétrie : étude critique et théorique, utilisation, principaux usages", Gauthier-Villars, Paris.
- Villiermaux J., (1993), "Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs", Lavoisier, Paris.
- Wakao N., Kagei S., (1982), "Heat and mass transfer in packed beds", Gordon and Breach, New York.
- Wen C. Y., Wang S. C., (1970), "Thermal and diffusional effects in solid gas reactions", *Ind. Engng. Chem.*, 62, 8, 30-51.

- Yagi S., Kunii D., (1955), "Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds", 5th Symposium (Int.) on Combustion, Reinhold, New York, 231-244.
- Zehner P., Schlünder E. U., (1970), "Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen", *Chemie-Ing. Tech.*, 42, 933-941.
- Zehner P., Schlünder E. U., (1972), "Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen", *Chemie-Ing. Tech.*, 44, 1303-1308.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DU DIPLOME
D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pierre GUIGON, Professeur, Université de Technologie de Compiègne

Monsieur Jean-Bernard GUILLOT, Professeur, Ecole Centrale Paris, LGPM, Châtenay-Malabry

Monsieur Michel SOUSTELLE, Professeur, Ecole des Mines, Saint-Etienne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PATISSON Fabrice

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,

le : DIPLOME D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : "Science et ingénierie des matériaux"

Fait à Vandœuvre, le 25 août 2003

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER





Résumé

Les réactions gaz-solide sont à la base de nombreux procédés industriels de transformation de la matière d'importance économique majeure, dont elles conditionnent les performances. Je tente de montrer dans ce mémoire l'apport de la modélisation mathématique pour aider à comprendre les phénomènes et à optimiser les installations. Après une présentation détaillée des processus physiques mis en jeu lors d'une réaction gaz-solide à l'échelle d'une seule particule de solide et des modèles cinétiques susceptibles d'en rendre compte, une deuxième partie est consacrée à la modélisation des réacteurs multiparticulaires. Différentes démarches, notamment pour le couplage des modèles particuliers et des modèles de réacteurs, sont illustrées au travers d'une série d'exemples : pyrolyse du charbon en four tournant, production de tétrafluorure d'uranium en four à lit coulant, incinération des ordures ménagères, thermogravimétrie, fabrication du combustible nucléaire, four électrique d'aciérie.

Mots clés : réactions gaz-solide ; modélisation mathématique ; phénomènes de transport ; simulation numérique ; métallurgie ; procédés ; particules.

Abstract

Gas-solid reactions control a great number of major industrial processes involving matter transformation. This dissertation aims at showing that mathematical modelling is a useful tool for both understanding phenomena and optimising processes. First, the physical processes associated with a gas-solid reaction are presented in detail for a single particle, together with the corresponding available kinetic grain models. A second part is devoted to the modelling of multiparticle reactors. Different approaches, notably for coupling grain models and reactor models, are illustrated through various case studies: coal pyrolysis in a rotary kiln, production of uranium tetrafluoride in a moving bed furnace, on-grate incineration of municipal solid wastes, thermogravimetric apparatus, nuclear fuel making, steelmaking electric arc furnace.

Keywords: gas-solid reactions; mathematical modelling; transport phenomena; numerical simulation; metallurgy; processes; particles.