



**HAL**  
open science

# Etude cinétique et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium

Simon Pagès

► **To cite this version:**

Simon Pagès. Etude cinétique et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014EMSE0771 . tel-01148978

**HAL Id: tel-01148978**

**<https://theses.hal.science/tel-01148978v1>**

Submitted on 6 May 2015

**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.

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

## Thèse

présentée par

Simon PAGES

pour obtenir le grade de  
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

## ETUDE CINETIQUE ET MODELISATION DE L'HYDROFLUORATION DU DIOXYDE D'URANIUM

soutenue à Marcoule le 17 décembre 2014

### Membres du jury

Rapporteurs :	Fabrice PATISSON	Professeur, Ecole des Mines, Nancy
	Nicolas DACHEUX	Professeur, Université Montpellier 2, Montpellier
Examineurs :	Carine ABLITZER	Chercheur, CEA, Cadarache
	Renaud DENOYEL	Directeur de recherche, CNRS, Marseille
	Bertrand MOREL	Chef de service R&D, AREVA NC, Pierrelatte
Directeur de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
Co-directeur de thèse :	Loic FAVERGEON	Enseignant chercheur, ENSM, Saint-Etienne
Encadrant de thèse :	Olivier DUGNE	Chef de service, CEA, Cadarache
Invité :	Mehdi ARAB	Ingénieur de recherche, AREVA NC, Pierrelatte

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX MECANIQUE ET INGENIERIE GENIE DES PROCEDES SCIENCES DE LA TERRE SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	K. Wolski Directeur de recherche S. Drapier, professeur F. Gruy, Maître de recherche B. Guy, Directeur de recherche D. Graillot, Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES INFORMATIQUE IMAGE, VISION, SIGNAL GENIE INDUSTRIEL MICROELECTRONIQUE	O. Roustant, Maître-assistant O. Boissier, Professeur J.C. Pinoli, Professeur A. Dolgui, Professeur S. Dauzere Peres, Professeur

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

ABSI	Nabil	CR		CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2		FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR		SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2		FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FEVOTTE	Gilles	PR1	Génie des Procédés	SPIN
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre			CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno			CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)		CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
ROUX	Christian	PR		CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

**ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

# Remerciements

---

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Michèle PIJOLAT pour avoir dirigé cette thèse. Les échanges scientifiques et techniques que nous avons eus ont toujours été source de questionnements, de débats, et m'ont permis d'avancer dans mon travail. Je remercie aussi Mr Loic FAVERGEON pour l'encadrement de qualité, sa simplicité et sa gentillesse, sans oublier les bons moments passés durant les congrès.

Merci à Mr Nicolas DACHEUX et Mr Fabrice PATISSON d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, et merci à tous les membres du jury pour avoir lu ce manuscrit : vos remarques et critiques offrent une perspective nouvelle et montrent que le chemin est encore long pour aboutir à une excellente modélisation.

Je suis très fier d'avoir été encadré par Mr Olivier DUGNE, toujours enthousiaste et plein d'énergie. Il a été un moteur dans ma thèse, et m'a fait découvrir et aimer la science des matériaux en me faisant profiter de son large réseau. Ce fut un vrai plaisir de travailler à ses côtés.

Je voudrais aussi remercier Mr Mehdi ARAB et Mr Bertrand Morel ainsi que toute l'équipe du HRP de Pierrelatte pour m'avoir accueilli au sein de cette unité de recherche. L'aide des techniciens et la volonté d'avancer des membres du service a été précieuse pour mener à bien mes expérimentations impliquant le super mélange uranium, HF, hydrogène !!

Si on compte mon année de stage, j'ai passé 4 ans au sein du LMAC de Marcoule, et je tiens à dire à l'ensemble des membres du labo l'amitié que j'éprouve pour eux. Evoluer dans un environnement où la bonne humeur et l'humour font partie du quotidien est apaisant, motivant voire réconfortant pour un thésard. Merci à Manu, Jojo, Mat, Véro, Pat, Régine et tous les autres pour l'accueil sympathique que je n'oublierai pas.

J'ai une pensée toute particulière pour Agus, ma petite Agus avec qui j'ai partagé tant de bons moments. Assurément, ces 3 ans n'auraient pas eu la même saveur sans toi. Entre les chevauchées à Saint-Etienne, les délires en congrès, les petites bouffe sur Marcoule et les soirées Avignonnaises, on en aura passé du bon temps !!

En vrac, je voudrai remercier tous les gens qui ont participé, de près ou de loin à ce travail de thèse : tous les étudiants et membres du centre SPIN, les membres de Nuclab, les thésards de marcoule, en particulier mon pote Simon, Martianne pour sa disponibilité sur le FIB, et tous ceux que j'oublie...



Merci aussi à mes parents, ma famille et mes amis qui font mon quotidien : Cheval, Many, Gigi, Le harpiste et les autres. Votre soutien est sans faille, c'est vraiment cool !

Enfin je voudrais terminer ces remerciements par celle qui partage mon petit déj tous les matins depuis deux ans. Aurélie merci de m'avoir supporté, d'avoir écouté mes histoire de vannes et de code de calcul, d'être présente dans les moments difficiles où mon humeur est changeante.

Merci à tous

# Table des matières

---

<b>Table des matières .....</b>	<b>3</b>
<b>Nomenclature .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique et objectifs.....</b>	<b>6</b>
<b>A. Procédé Comurhex dans le cycle du combustible.....</b>	<b>6</b>
A.1 Calcination du diuranate d'ammonium.....	9
A.2 Réduction du trioxyde d'uranium.....	10
<b>B. Propriétés des oxydes et fluorures d'uranium intervenant dans le procédé .....</b>	<b>12</b>
B.1 Trioxyde d'uranium $UO_3$ et ses hydrates .....	12
B.2 Octooxyde de triuranium $U_3O_8$ .....	14
B.3 Dioxyde d'uranium $UO_2$ .....	15
B.4 Tétrafluorure d'uranium $UF_4$ et ses hydrates .....	16
B.5 Fluorure d'uranyle $UO_2F_2$ .....	18
<b>C. Modélisation cinétique de la transformation de grains denses .....</b>	<b>19</b>
C.1 Transformation de grains denses .....	19
C.2 Approche expérimentale et méthodologie .....	24
<b>D. Modélisation des réactions solide-gaz dans les milieux poreux.....</b>	<b>26</b>
D.1 Description des milieux poreux .....	27
D.1.1 Structure de la poudre .....	27
D.1.2 Structure poreuse.....	27
D.2 Les modèles de grains.....	28
D.3 Les modèles de pores .....	30
<b>E. Hydrofluoration du dioxyde d'uranium .....</b>	<b>35</b>
E.1 Aspects thermodynamiques.....	35
E.2 Etudes cinétiques.....	36
E.2.1 Réactivité du dioxyde d'uranium .....	37
E.2.2 Effet de la température.....	37
E.2.3 Effet de la pression.....	38
E.2.4 Modèle géométrique .....	38
E.2.5 Aspects mécanistiques .....	39
E.2.6 Modélisation de la réaction dans les milieux poreux.....	40
E.3 Conclusion .....	44
<b>F. Le code de calcul CIN4.....</b>	<b>45</b>
F.1 Les trois échelles de modélisation.....	45

F.1.1	Echelle micro .....	45
F.1.2	Echelle méso.....	46
F.1.3	Echelle macro .....	47
F.2	Déshydroxylation de la kaolinite .....	47
F.3	Carbonatation de l'oxyde de calcium .....	49
F.4	Oxydation sèche de nanoparticules de cuivre.....	51

**G. Conclusion de l'étude bibliographique ..... 52**

**Chapitre 2 Etude cinétique et modélisation à l'échelle des grains denses .....53**

**A. Etude expérimentale ..... 53**

A.1	Caractérisation des poudres initiales .....	53
A.1.1	Récapitulatif des techniques de caractérisation .....	53
A.1.2	Choix du solide initial .....	54
A.1.3	Etude par microscopie électronique à transmission.....	55
A.1.4	Etude par microscopie électronique à balayage .....	55
A.1.5	Etude diffractométrique.....	58
A.1.6	Isothermes d'adsorption d'azote .....	59
A.1.7	Etude granulométrique .....	62
A.1.8	Conclusion .....	64
A.2	Etude thermogravimétrique.....	65
A.2.1	Définition du protocole expérimental.....	65
A.2.2	Influence de l'épaisseur du lit de poudre.....	67
A.2.3	Répétabilité des expériences et forme des courbes cinétiques .....	68
A.2.4	Etude de l'influence de la température .....	69
A.2.5	Etude de l'influence de la pression .....	73
A.3	Caractérisation des poudres en cours de réaction.....	75
A.3.1	Evolution des phases par diffraction des rayons X.....	75
A.3.2	Evolution des interfaces réactionnelles .....	77
A.3.3	Evolution de la surface spécifique.....	79
A.3.4	Evolution de la porosité .....	80

**B. Modélisation cinétique de la réaction ..... 82**

B.1	Les tests de cinétiques hétérogènes .....	82
B.1.1	Test de pseudo-stationnarité .....	82
B.1.2	Test du $\Phi$ -Sm .....	83
B.1.3	Test du cas limite.....	86
B.2	Choix du modèle géométrique .....	87
B.2.1	Forme et dimension des grains denses.....	87
B.2.2	Germination et croissance .....	88
B.2.3	Sens de développement.....	88
B.2.4	Etape limitant la vitesse de croissance.....	89
B.2.5	Conclusion sur le modèle géométrique .....	91
B.3	Modélisation physico-chimique .....	91
B.3.1	Obtention des valeurs de $\Phi$ par optimisation.....	92
B.3.2	Variation de $\Phi$ avec la pression en HF .....	92

B.3.3	Evolution de $\Phi$ avec la température .....	93
B.1	Simulation à l'échelle micro des courbes cinétiques.....	95
B.1.1	Influence de la distribution granulométrique .....	95
B.1.2	Simulation dans différentes conditions de température et de pression partielle d'HF 96	
B.1.3	Prise en compte du remplissage de la thermobalance .....	99
B.1.4	Proposition d'un mécanisme réactionnel de croissance d'UF <sub>4</sub> .....	101
B.2	Expression de la vitesse .....	105
<b>C.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>107</b>
<b>Chapitre 3 Modélisation à l'échelle de l'agglomérat et de la thermobalance</b>		
.....		<b>109</b>
<b>A.</b>	<b>Couplage à l'échelle de l'agglomérat .....</b>	<b>110</b>
A.1	Calcul du coefficient de diffusion des gaz .....	110
A.2	Calcul de la conductivité thermique de l'agglomérat.....	112
A.3	Résultats .....	115
A.3.1	Simulation du comportement d'un agglomérat de référence.....	115
A.3.2	Etude de la sensibilité de la vitesse aux paramètres de l'agglomérat .....	121
A.4	Conclusion .....	127
<b>B.</b>	<b>Couplage avec l'échelle de la thermobalance .....</b>	<b>128</b>
B.1	Etude expérimentale .....	128
B.1.1	Transformation des tas de poudre.....	128
B.1.2	Transformation des pastilles .....	131
B.2	Modélisation des transformations .....	135
B.2.1	Transformation des tas de poudre.....	136
B.2.2	Transformation des pastilles .....	143
B.3	Conclusion .....	147
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>149</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>152</b>
<b>A.</b>	<b>Etude thermodynamique de la réaction .....</b>	<b>152</b>
A.1	Equation bilan et données thermodynamiques.....	152
A.2	Calcul de la variation d'enthalpie libre standard et de la constante d'équilibre de la réaction.....	153
<b>B.</b>	<b>Caractérisation des poudres par microscopie couplée à l'analyse d'image .....</b>	<b>155</b>
B.1	Caractérisation 2D sur coupe polie .....	156
B.1.1	Préparation des coupes polies .....	156
B.1.2	Acquisition et reconstruction des images.....	156
B.1.3	Transformation et analyse d'image .....	157
B.2	Caractérisation 3D par tomographie FIB-SEM couplé à l'analyse d'image .....	159
B.2.1	Principe du FIB-SEM .....	159
B.2.2	Procédure expérimentale et application aux poudres de dioxyde d'uranium .....	161

B.2.3	Reconstruction du volume 3D.....	161
<b>C.</b>	<b>Démonstration de la loi de Carter-Valensi [89, 90] .....</b>	<b>163</b>
<b>D.</b>	<b>Résultats de simulation à l'échelle macro.....</b>	<b>167</b>
D.1	Simulation sur tas de poudre.....	167
D.1.1	Influence de la hauteur du tas à 400°C et 340 mbar d'HF .....	167
D.1.2	Influence de la température pour un tas de 2,4 mm sous 340 mbar d'HF .....	170
D.1.3	Influence de la pression d'HF pour un tas de 2,4 mm à 400°C .....	172
<b>E.</b>	<b>Calcul des propriétés de transport des gaz .....</b>	<b>173</b>
E.1	Calcul des coefficients de diffusion moléculaire des mélanges gazeux .....	173
E.2	Calcul de la viscosité des gaz purs .....	174
E.3	Calcul de la conductivité thermique des gaz purs .....	175
	<b><i>Liste des figures.....</i></b>	<b><i>177</i></b>
	<b><i>Liste des tableaux.....</i></b>	<b><i>182</i></b>
	<b><i>Liste des références bibliographiques.....</i></b>	<b><i>184</i></b>

# Nomenclature

---

## Abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse thermique différentielle
BET	Méthode de calcul de la surface spécifique
BJH	Méthode de distribution de taille des mésopores
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Spectroscopie de dispersion en énergie
FIB	Faisceau d'ions focalisés
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission

## Lettres

$C_p$	Capacité thermique massique ( $J. kg^{-1}. K^{-1}$ )
$D_m$	Coefficient de diffusion moléculaire ( $m^2. s^{-1}$ )
$D_{Kn}$	Coefficient de diffusion de Knudsen ( $m^2. s^{-1}$ )
$D_{eff}$	Coefficient de diffusion effectif ( $m^2. s^{-1}$ )
$E_{app}$	Energie d'activation apparente ( $kJ. mol^{-1}$ )
$E_a$	Energie d'activation du processus élémentaire ( $kJ. mol^{-1}$ )
$k$	Facteur préexponentiel de la loi de vitesse
$K_i$	Constante d'équilibre de l'étape élémentaire i
$m_i$	Masse de l'espèce i ( $kg$ )
$M_i$	Masse molaire de l'espèce i ( $kg. mol^{-1}$ )
$r_0$	Rayon initiale des grains de dioxyde d'uranium ( $m$ )
$R$	Constante des gaz parfaits ( $J. mol^{-1}. K^{-1}$ )
$S_{BET}$	Surface spécifique déterminée par la méthode BET ( $m^2. g^{-1}$ )
$S_m$	Fonction d'espace ( $m^2. mol^{-1}$ )
$t$	Temps ( $sec$ )
$T$	Température ( $K$ )
$q_t$	Densité de sources thermiques ( $W. m^{-3}$ )
$q_p$	Densité de sources de pressions partielles ( $mol. m^{-3}. s^{-1}$ )
$P$	Pression totale ( $Pa$ )
$P_i$	Pression partielle du gaz i ( $Pa$ )
$V_{M_i}$	Volume molaire de l'espèce i ( $m^3. mol^{-1}$ )
$Z$	Coefficient de Pilling et Bedworth

### Lettres grecques

$\alpha$	Degré d'avancement de la réaction
$\Phi$	Réactivité surfacique de croissance ( $mol. m^{-2}. s^{-1}$ )
$\nu_i$	Coefficient stoechiométrique de l'espèce i
$\Delta_m$	Variation de masse de l'échantillon ( $kg$ )
$\rho_i$	Masse volumique de l'espèce i ( $kg. m^{-3}$ )
$\varepsilon$	Porosité
$\tau$	Tortuosité du milieu poreux
$\eta_i$	Viscosité dynamique du gaz i ( $Pa. s$ )
$\lambda_i$	Conductivité thermique de l'espèce i ( $W. m^{-1}. K^{-1}$ )

# Introduction générale

Malgré la nécessité d'une transition vers des énergies renouvelables, et la volatilité des décisions politiques successives concernant son avenir, la part de production électrique d'origine nucléaire reste en France d'environ 80%. Le combustible nucléaire nécessaire au fonctionnement des centrales subit un cycle de fabrication en trois grandes étapes schématisées par la Figure 1 : l'amont, le réacteur et l'aval du cycle [1]. L'amont du cycle concerne les phases d'extraction du minerai, de conversion et d'enrichissement isotopique, puis de fabrication du combustible. Après passage en réacteur, le combustible utilisé est en partie recyclé en combustible MOX. Les déchets radioactifs ultimes (actinides mineurs et produits de fission) sont confinés dans une matrice en verre afin d'être stockés. De nombreuses études sont mises en place afin de mieux recycler les combustibles usés et réduire la radiotoxicité des déchets.

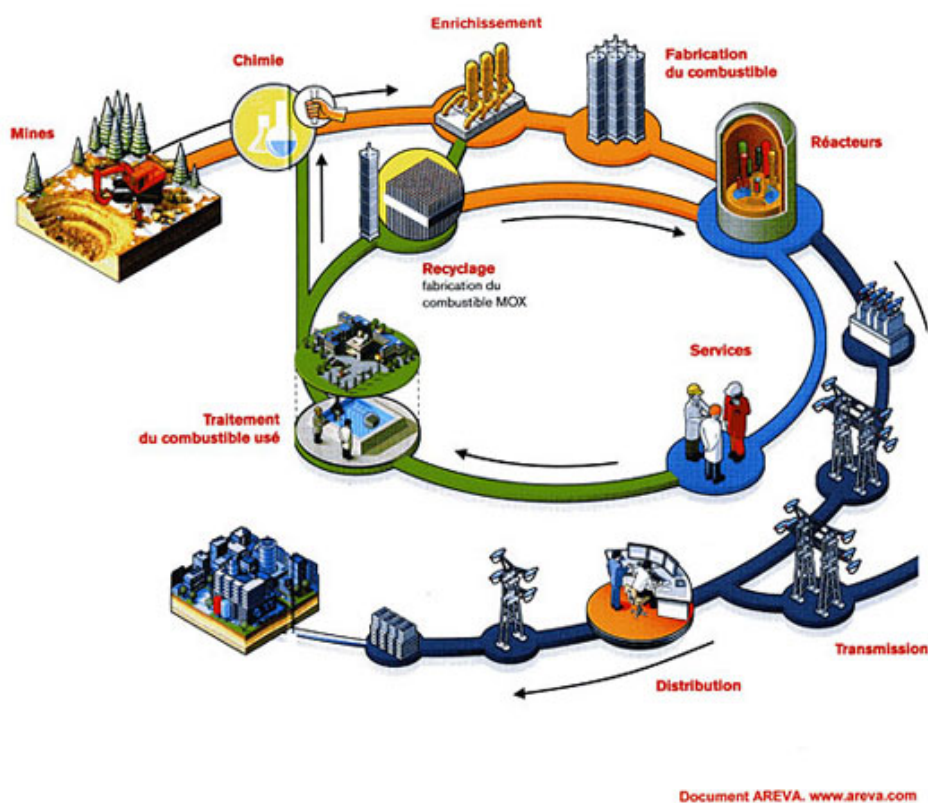
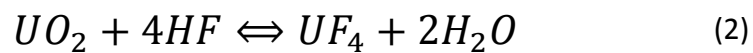
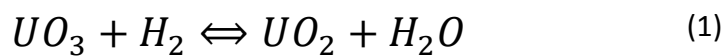


Figure 1. Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire en France.

Cependant, les procédés de l'amont du cycle du combustible nucléaire font aussi l'objet d'un regain d'intérêt par le lancement de nouvelles unités de production, associé à des actions de recherche et développement permettant d'optimiser leurs performances. L'usine Comurhex II devrait être mise en service en 2015 sur le site de Pierrelatte afin de moderniser



l'outil de production d'UF<sub>6</sub>. De la même manière, l'usine de Malvési va mettre en place un procédé de dénitrification thermique nommé Isoflash afin de remplacer les étapes de précipitation et calcination du diuranate d'ammonium. Le changement d'un procédé impacte toute la chaîne de transformation de l'uranium, c'est pourquoi la maîtrise de chacune des étapes est primordiale pour la bonne intégration des nouveaux procédés. Au sein des procédés de l'amont, l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium est une étape importante de la transformation des concentrés miniers à des fins d'enrichissement. Cette étape se déroule dans un four à lit coulant (Figure 3) où le trioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium via deux réactions successives que sont la réduction de l'UO<sub>3</sub> (1) et l'hydrofluoration de l'UO<sub>2</sub> (2) :



Des études ont déjà été menées et des modélisations réalisées à l'échelle du four industriel pour ces deux réactions [2, 3]. A l'échelle du grain de poudre, la cinétique réactionnelle de réduction a été étudiée [4, 5].

Concernant l'hydrofluoration, la cinétique réactionnelle et les mécanismes sont moins bien connus. Or la maîtrise industrielle de ce procédé nécessite une connaissance approfondie des aspects thermodynamiques et cinétiques des phénomènes mis en jeu. En effet, ils influencent fortement la consommation des gaz, et compte tenu de l'exothermicité de la réaction, influencent aussi fortement la thermique du four. Ils sont essentiels pour assurer une bonne conduite du procédé et l'obtention d'un produit de pureté requise.

La réactivité chimique intrinsèque d'un solide dépend des processus mis en jeu dans la réaction, notamment les phénomènes de germination et croissance. La modélisation isotherme et isobare constitue la première étape de modélisation d'une réaction entre un solide et un gaz, et a pour but de déterminer la loi cinétique qui gouverne la vitesse de la transformation en fonction des variables intensives de la réaction telles que la température et les pressions partielles de gaz, mais aussi en fonction des caractéristiques physiques du solide. L'obtention de la loi de vitesse constitue donc le premier objectif de cette thèse.

A l'échelle industrielle, les solides sont transformés sous forme de boulet à base d'uranium, c'est-à-dire des pastilles de poudre compactées. Ainsi le second objectif de ce travail est donc de modéliser les cinétiques de la transformation d'un comprimé. Comme elle possède une certaine porosité, il est nécessaire de prendre en compte les transferts de matière et de chaleur au sein du milieu poreux. Les phénomènes de diffusion gazeuse engendrent des gradients de pression partielle dans le milieu poreux ; de même, les phénomènes

thermiques liés à la réaction provoquent des gradients de température, et impactent la vitesse locale.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration tripartite entre le CEA, AREVA et l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées au HRP AREVA de Pierrelatte qui possède des installations permettant la manipulation de fluorure d'hydrogène gazeux. L'ensemble des caractérisations de poudre ont été développées et effectuées dans le Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques du CEA de Marcoule. Enfin pour modéliser la réaction se déroulant dans un milieu poreux à l'échelle de la poudre compactée, le centre SPIN de l'Ecole des Mines a mis à disposition CIN4, un code de calcul qui permet de résoudre les équations bilans de transferts thermiques et de matière. Ce code a déjà été utilisé avec succès pour modéliser des réactions se déroulant dans des tas de poudre [6]. Certaines réactions solide-gaz, dont l'hydrofluoration fait partie, provoquent des changements structuraux importants qui proviennent de volumes molaires différents entre réactifs et produits solides. Il n'existe pas encore de modèle dans CIN4 qui tienne compte de l'évolution de la porosité, et la programmation de ces changements constitue le dernier objectif de ce travail.

Le premier chapitre de ce manuscrit fera l'état de l'art sur la modélisation des réactions solide-gaz, d'abord à l'échelle d'une population de grains en conditions isothermes et isobares, puis à l'échelle d'un agglomérat de poudre poreux en tenant compte des phénomènes de transport. Nous aborderons aussi l'ensemble des étapes du procédé de conversion qui peuvent influencer la réactivité en hydrofluoration : la calcination du diuranate d'ammonium puis la réduction des oxydes d'uranium. Enfin une synthèse sera faite sur les propriétés physico-chimiques des phases impliquées ou susceptibles de se former durant la réaction.

Le second chapitre sera consacré à la recherche de la loi de vitesse. Une étude expérimentale par thermogravimétrie couplée à une caractérisation approfondie des poudres tout au long de la réaction permettront de déterminer la dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la température, de la pression partielle des gaz impliqués, et des propriétés morphologiques de la poudre.

Le dernier chapitre traitera de la modélisation à l'échelle d'un milieu poreux, que ce soit un agglomérat de poudre, ou une pastille de poudre compactée qui constitue un système plus proche de la réalité industrielle. Dans les deux cas, les phénomènes de transport seront pris en compte, ainsi que l'évolution de la structure poreuse du solide au cours de la réaction. Le logiciel CIN4 ainsi que le développement mathématique du modèle seront explicités. Les résultats expérimentaux sur des tas de poudre et des pastilles de différentes épaisseurs seront enfin comparés aux simulations pour juger de la validité du modèle cinétique.

# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique et objectifs

---

Ce chapitre fait l'objet d'une synthèse de l'état de l'art au sujet de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium. Dans une première partie, le contexte industriel et les procédés de conversion des minerais d'uranium seront présentés, ainsi que les propriétés physico-chimiques et structurales des différentes phases impliquées dans le procédé.

Les aspects théoriques relatifs à la modélisation en cinétique hétérogène seront présentés dans un second temps, d'abord à l'échelle d'un ensemble de grains denses de poudre, puis à l'échelle d'un agglomérat de grains denses.

La réaction d'hydrofluoration ayant été étudiée à de nombreuses reprises par le passé, les résultats thermodynamiques et cinétiques seront développés dans une troisième partie, autant du point de vue expérimental qu'en termes de modélisation.

Une dernière partie sera dédiée à la présentation du code de calcul CIN4 qui sera utilisé dans cette étude pour modéliser la cinétique d'hydrofluoration. Quelques exemples d'applications seront mis en avant pour illustrer les capacités et les limitations actuelles de CIN4.

## A. Procédé Comurhex dans le cycle du combustible

L'usine Comurhex de Malvézi transforme les concentrés en provenance de la mine en tétrafluorure d'uranium. La production annuelle est de l'ordre de 15000 tonnes d'uranium par an. Le schéma du procédé proposé sur la Figure 2 détaille les différentes transformations que subissent les concentrés miniers. On peut classer ces transformations en deux grandes étapes qui sont la purification et la conversion des concentrés miniers d'uranium.

La première s'effectue en phase liquide. Les concentrés miniers sont dissout dans l'acide nitrique jusqu'à l'obtention d'une solution de nitrate d'uranyle impur. L'étape de purification s'effectue par extraction liquide/liquide dans un solvant organique circulant à contre-courant : le tributylphosphate qui, associé aux ions nitrates, a la capacité de complexer

sélectivement l'ion uranyle. Suite à la dés extraction, on obtient une solution de nitrate d'uranyle purifié.

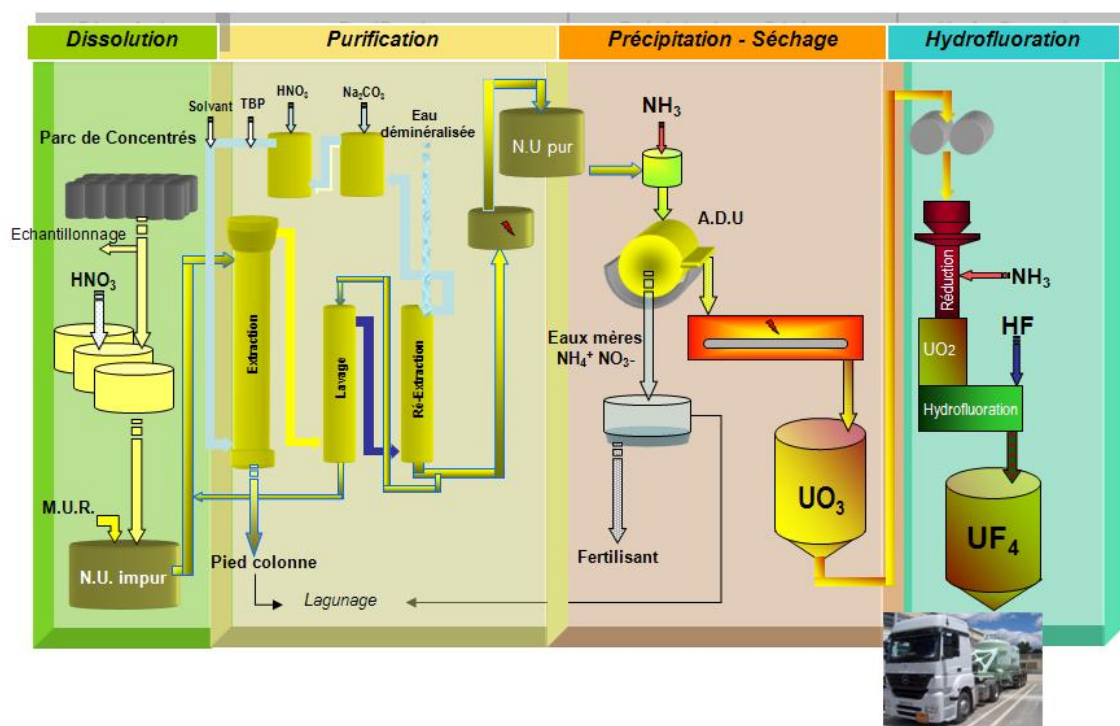


Figure 2. Schéma du procédé Comurhex.

La seconde grande partie du procédé concerne la précipitation puis la transformation successive de composés uranifères sous forme solide. La première étape consiste à précipiter l'uranium sous forme de diuranate d'ammonium (ADU) par ajout d'ammoniac. Puis la décomposition thermique de l'ADU, menée dans un four tournant à environ 400°C aboutit à la formation de trioxyde d'uranium. Après compactage sous forme de boulet, ce trioxyde d'uranium subit encore deux transformations qui se déroulent dans le même four : la réduction par l'hydrogène puis l'hydrofluoration qui permet d'obtenir le tétrafluorure d'uranium.

Le four est un four à lit coulant, ou four LC (Figure 3), dans lequel les boulets d'uranium se déplacent par l'action de la gravité. En bas du four, une vis sans fin horizontale permet d'extraire le tétrafluorure d'uranium.

La réduction s'effectue par l'action de l'hydrogène, formé in situ par craquage thermique de l'ammoniac, à environ 800°C. Le dioxyde d'uranium obtenu passe dans une zone tampon, puis entre en zone d'hydrofluoration. Le fluorure d'hydrogène gazeux qui circule à contre-courant dans le four réagit avec le dioxyde d'uranium pour former du tétrafluorure d'uranium et de la vapeur d'eau. Les températures d'entrée et de sortie de four sont respectivement d'environ 470°C et 620°C, puis la zone horizontale est maintenue vers 400°C.

Dans ces conditions, le tétrafluorure d'uranium produit présente une pureté supérieure à 96%, les impuretés étant essentiellement du dioxyde d'uranium non converti et du fluorure d'uranyle provenant de l'hydrofluoration d' $\text{UO}_3$  n'ayant pas été correctement réduit.

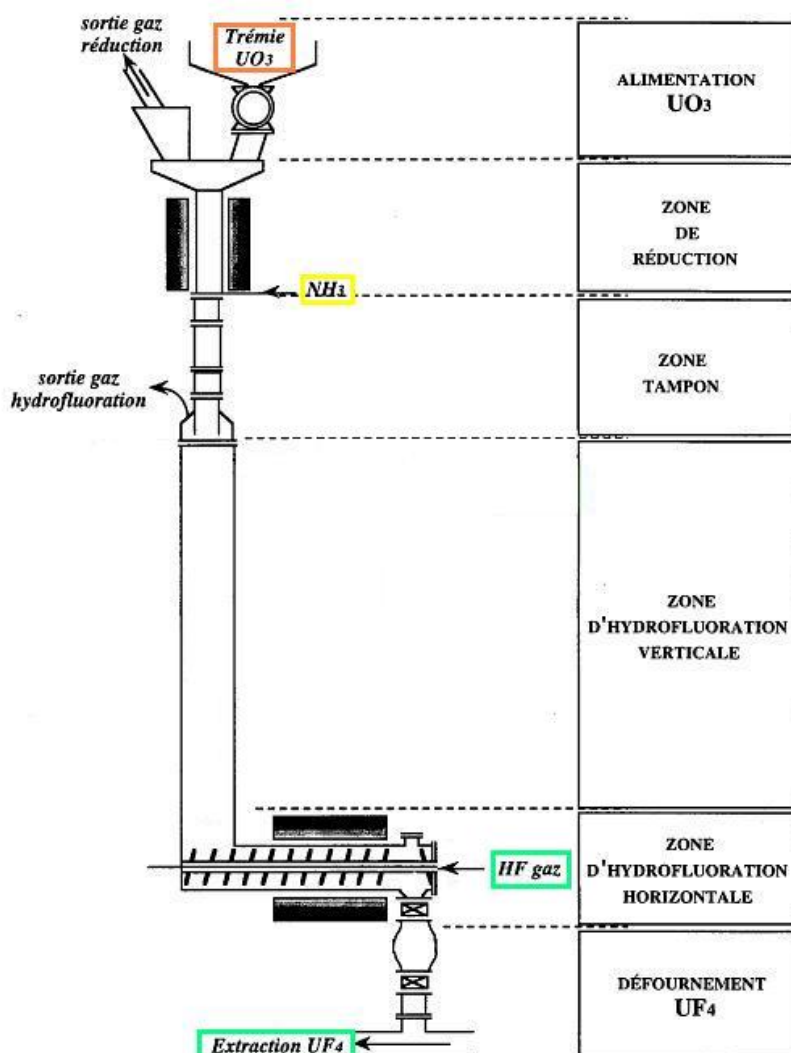


Figure 3. Schéma de procédé du four à lit coulant de l'usine de Malvési dans lequel se déroule la réduction d' $\text{UO}_3$  en  $\text{UO}_2$  puis l'hydrofluoration en  $\text{UF}_4$ .

La connaissance approfondie des caractéristiques de toutes les réactions faisant intervenir les composés uranifères sous forme solide est d'une importance capitale pour bien appréhender la réaction d'hydrofluoration qui fait l'objet de cette thèse. En effet, les caractéristiques physico-chimiques de la poudre impliquée dans chacune des étapes dépendent fortement des conditions dans lesquelles s'est déroulée l'étape précédente. Ainsi on propose de détailler les étapes de calcination et de réduction.

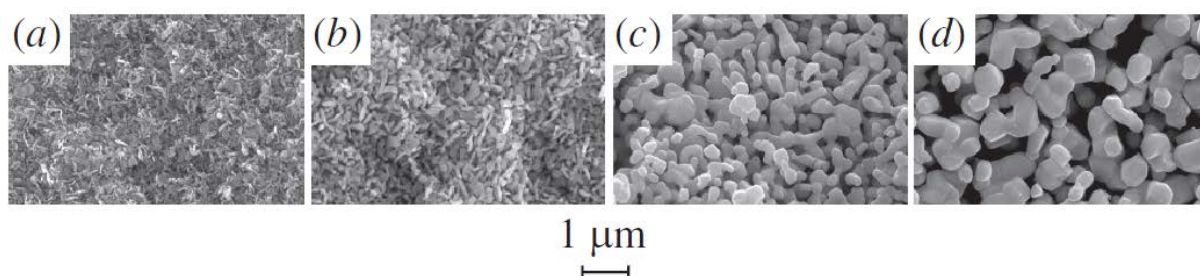
## A.1 Calcination du diuranate d'ammonium

Suite à la précipitation d'ADU [7], l'étape de calcination permet l'obtention du trioxyde d'uranium. Industriellement, on cherche à garder un solide qui comporte une grande surface spécifique, afin d'obtenir une réactivité satisfaisante en réduction et hydrofluoration. Manna [8, 9] a étudié la calcination de l'ADU entre 450 et 750°C, les phases formées et les surfaces spécifiques en fonction de la température. La calcination aboutit à un mélange  $UO_3/U_3O_8$  en dessous de 650°C puis à de l' $U_3O_8$  pour des températures plus élevées. Le tableau 1 résume les propriétés physico-chimiques des oxydes provenant de la calcination de l'ADU à différentes températures. La surface spécifique augmente jusqu'à 550 °C puis chute de manière importante à des températures plus élevées. Ismagilov [10] a effectué une étude similaire dont les micrographies montrent un phénomène de coalescence des grains à haute température susceptible de faire chuter la surface spécifique (Figure 4).

Sr. No.	Temp. (°C)	O/U ratio	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Tap density (g/cm <sup>3</sup> )	Mean particle diameter (μ)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Porosity (cm <sup>3</sup> /g)	Colour
1	450	2.82	1.92	2.26	24.68	22.5	0.07	Reddish
2	550	2.77	1.89	2.24	25.09	35.39	0.17	Black
3	650	2.71	1.88	2.22	22.83	12.15	0.04	Black
4	750	2.67	1.77	1.90	24.27	7.24	0.03	Black

**Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des oxydes issus de la calcination en fonction de la température de calcination [8].**

La porosité suit une tendance similaire à celle de la surface spécifique. Manna [8] interprète l'augmentation de porosité à 550°C par le départ des impuretés volatilisables présentes dans l'ADU, puis sa diminution à plus haute température par le frittage de l'oxyde. Le rapport O/U baisse avec la température jusqu'à atteindre la stœchiométrie à 750°C. La durée des expériences n'étant que de 2,5h, il est possible que la surstœchiométrie observée à 550 et 650°C soit liée à une réaction incomplète. Les autres caractéristiques de la poudre telles que la densité ou encore la taille moyenne des agglomérats ne sont pas ou peu affectées par la calcination. Le choix de la température de calcination est donc crucial car il détermine la réactivité de l'oxyde lors des transformations ultérieures.



**Figure 4. Clichés MEB d'oxydes d'uranium issus de la calcination à 500°C (a), 600°C (b), 800°C (c) et 1000°C (d) [10].**

## A.2 Réduction du trioxyde d'uranium

De nombreux auteurs [11-16] ont étudié par thermogravimétrie les vitesses de réduction de l' $\text{UO}_3$  en  $\text{UO}_2$  sous hydrogène. Les études portent sur les variations de vitesses en fonction de la température et de la pression d'hydrogène. Les auteurs se focalisent sur l'écriture d'un chemin réactionnel et la détermination des énergies apparentes d'activation, qui selon les articles varie de 88 à 162 kJ/mol. Certains étudient la réaction depuis le trioxyde d'uranium, d'autres depuis l'octooxyde de triuranium, mais une majorité considère que la réaction se déroule en une seule étape.

D'autres études [4, 11, 17] ont montré l'existence d'une phase intermédiaire  $\text{U}_4\text{O}_9$  au cours de la réduction. Concernant le modèle cinétique retenu, la plupart des auteurs [11-14] ont trouvé un modèle de cœur rétrécissant avec une étape limitante d'interface externe, alors que d'autres [15, 16] proposent une étape limitante d'interface interne. Brun [5], puis Perrin [4, 5] ont mis en évidence un modèle de germination instantanée, croissance anisotrope, avec développement interne et étape limitante d'interface externe, en l'occurrence la désorption de la vapeur d'eau produite durant la réaction.

Brun [5] met en lumière les difficultés à travailler avec des solides qui vieillissent dans le temps. En effet l'hydratation de l' $\text{UO}_3$  fait baisser d'un facteur dix la surface spécifique du solide initial, et donc sa réactivité.

Perrin [4] a aussi étudié les évolutions texturales de la poudre au cours de la réduction. Les caractérisations qu'il a effectuées ont montré que l' $\text{U}_3\text{O}_8$  produit par calcination d' $\text{UO}_3$  (700°C, 2h) présente une isotherme d'adsorption de type II, caractéristique d'échantillons macroporeux. Au cours de la réaction, ce caractère ne changera pas, comme le montrent les isothermes de la Figure 5. De plus, la surface spécifique reste constante aux incertitudes près (Tableau 2).

Produits	$\alpha$	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Rayon ( $\mu\text{m}$ )
$\text{U}_3\text{O}_8$	0	$2,8 \pm 0,3$	<b><math>0,13 \pm 0,02</math></b>
$\text{U}_3\text{O}_8\text{-UO}_2$	0,5	$3,3 \pm 0,3$	
$\text{UO}_2$	1	$3,2 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,02$

Tableau 2. Evolution de la surface spécifique en fonction du degré d'avancement [4].

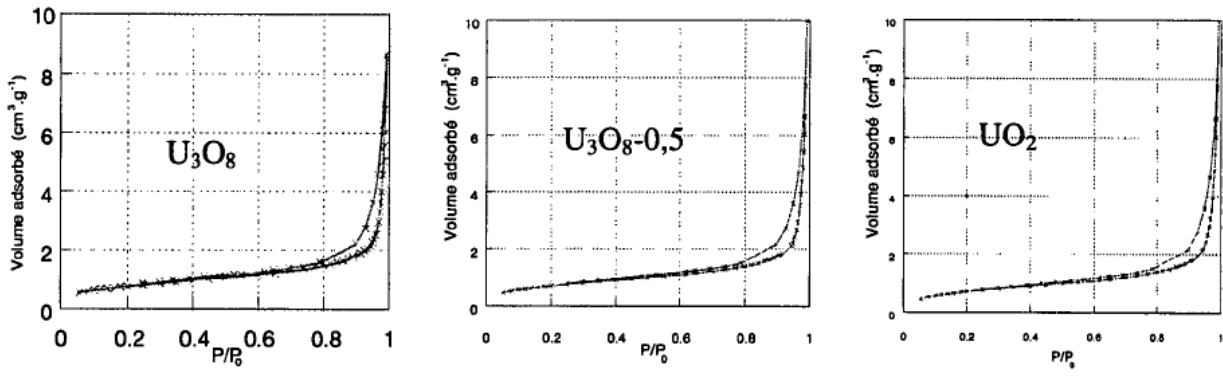


Figure 5. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur la poudre initiale, la poudre à demi-réaction et la poudre finale [4].



## B. Propriétés des oxydes et fluorures d'uranium intervenant dans le procédé

Cette partie de l'étude bibliographique rassemble les propriétés des oxydes et des fluorures d'uranium qui interviennent dans le procédé :  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{UF}_4$ .

Leurs structures cristallographiques seront présentées, ainsi que les principaux défauts ponctuels que ces phases peuvent contenir. Dans des conditions de stockage classiques, ces phases peuvent subir des réactions d'oxydation et d'hydratation qui seront détaillées.

### B.1 Trioxyde d'uranium $\text{UO}_3$ et ses hydrates

Le trioxyde d'uranium a la particularité de présenter cinq variétés polymorphiques. Chaque variété est produite dans des conditions différentes. Le Tableau 3 résume les différentes structures cristallines au sein desquelles l'uranium se trouve exclusivement au degré d'oxydation VI.

La phase qui est produite industriellement par calcination de l'ADU est la phase  $\beta$ . Elle possède une structure monoclinique représentée sur la Figure 6.

Variété	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	structure
$\alpha$ [18]	3.971	3.971	4.170	90	90	90	Orthorhombique
$\beta$ [19]	10.34	14.33	3.910	90	99.03	90	Monoclinique
$\gamma$ [20]	13.01	15.48	7.50	90	90	90	Orthorhombique
$\delta$ [21]	4.416	4.416	4.416	90	90	90	Cubique
$\epsilon$ [22]	10.24	14.47	3.90	90	97.8	90	Monoclinique

Tableau 3. Données cristallographiques pour les cinq polymorphes du trioxyde d'uranium.

Dans des conditions de température, de pression, et d'humidité ambiantes, le trioxyde d'uranium, quelle que soit sa forme, s'hydrate pour former des composés notés  $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , la valeur de x pouvant varier entre 0,5 et 2,25 [23]. L'hydratation s'accompagne d'un changement de couleur de l'oxyde qui passe d'orange à jaune. Les hydrates d' $\text{UO}_3$  cristallisent sous forme de plaquettes. La cinétique d'hydratation dans l'air ambiant est très lente et peut prendre plusieurs mois. Les phases amorphes s'hydratent plus rapidement que les phases cristallisées. De plus, l'hydratation s'accompagne d'une baisse conséquente de la surface spécifique.

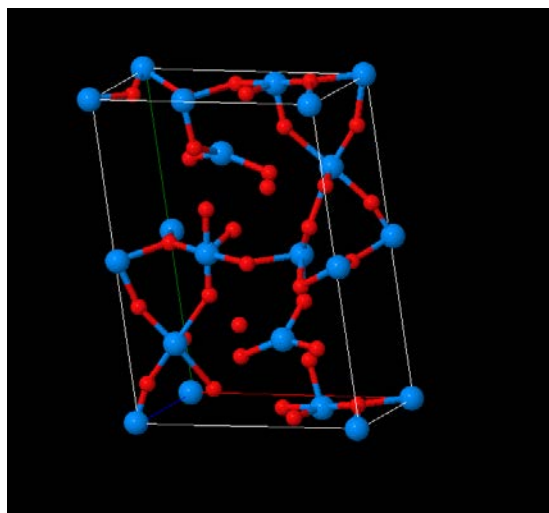


Figure 6. Structure 3D du  $\beta$ -UO<sub>3</sub> [22]

Ces hydrates sont en fait des hydroxydes d'uranyle [5, 24], UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. En effet, les vibrations caractéristiques de l'eau ne sont pas visibles sur ces composés lors d'analyses par spectroscopie infrarouge alors que les groupements hydroxydes sont identifiés [5]. Leur structure cristalline est présentée en Figure 7. La Figure 8 montre le diagramme de stabilité des différentes phases d'hydroxydes d'uranyle en fonction de la température et de la pression d'eau.

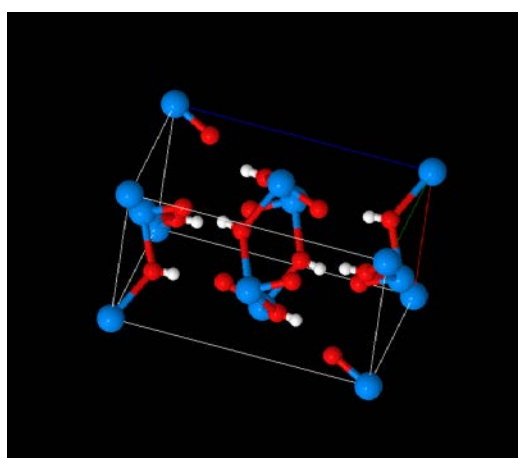


Figure 7. Structure 3D de l'hydroxyde d'uranyle [24]

Lors de l'étude de la réduction du trioxyde d'uranium par l'hydrogène, Brun [5] puis Perrin [4] ont calciné l'UO<sub>3</sub> respectivement à 450°C et 700°C afin d'éviter la formation d'hydroxydes d'uranyle et la baisse de surface spécifique qui accompagne l'hydratation. En effet, il est difficile à l'échelle d'une thèse d'étudier une réaction sur un solide dont les propriétés structurales changent au cours du temps.

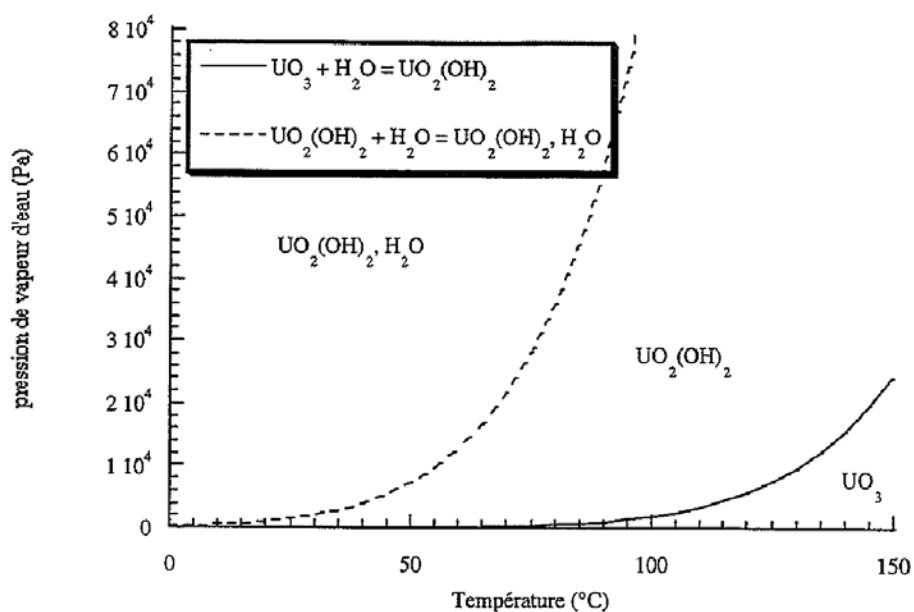


Figure 8. Diagramme température-pression des domaines de stabilité du trioxyde d'uranium, de l'hydroxyde d'uranyle et de l'hydroxyde d'uranyle monohydraté [5]

## B.2 Octooxyde de triuranium $U_3O_8$

L'octooxyde de triuranium  $U_3O_8$  est la forme la plus stable de l'uranium, il est par conséquent la forme chimique la plus utilisée pour le stockage à long terme de l'uranium. Il existe deux phases distinctes d' $U_3O_8$ . La phase  $\alpha$  est stable jusque  $1350^\circ\text{C}$  et possède une structure orthorhombique [25] (Figure 9). Au-delà de  $1350^\circ\text{C}$ , la phase  $\beta$ , également de structure orthorhombique, se forme [25]. Dans  $U_3O_8$ , l'uranium se trouve à deux degrés d'oxydation différents :  $U^{4+}$  et  $U^{6+}$ .

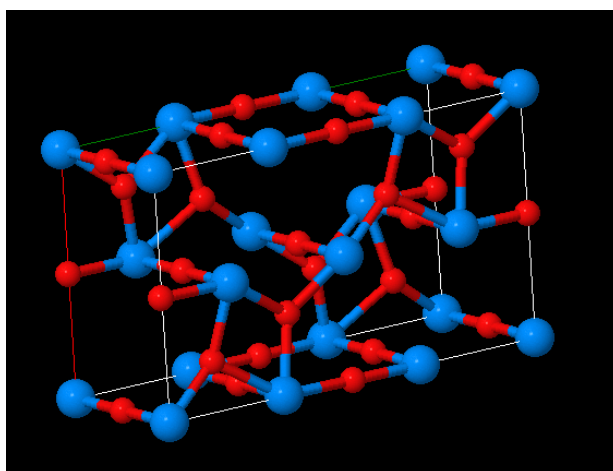


Figure 9. Structure 3D de l'octooxyde de triuranium  $U_3O_8$  ( $\alpha$ ) [25]

### B.3 Dioxyde d'uranium $\text{UO}_2$

Le dioxyde d'uranium est sans doute l'oxyde d'uranium qui a été le plus étudié du fait qu'il est le constituant du combustible nucléaire utilisé notamment dans les réacteurs à eau pressurisée. Il est le plus souvent obtenu par réduction d'un oxyde de degré d'oxydation plus élevé tel qu' $\text{UO}_3$  ou  $\text{U}_3\text{O}_8$ , via l'action d'un gaz réducteur comme l'hydrogène, l'ammoniac ou le monoxyde de carbone.

Le dioxyde d'uranium possède une structure cubique de type fluorine (Figure 10) avec comme paramètre de maille  $a = 5.468 \text{ \AA}$ . Une manière de décrire la structure de l' $\text{UO}_2$  est de considérer que les ions uranium constituent un réseau cubique faces centrées (ils occupent les sites au sommet du cube et au centre des faces de la maille) et possèdent une coordination de 8 tandis que les ions oxygène occupent les sites tétraédriques et ont une coordination de 4.

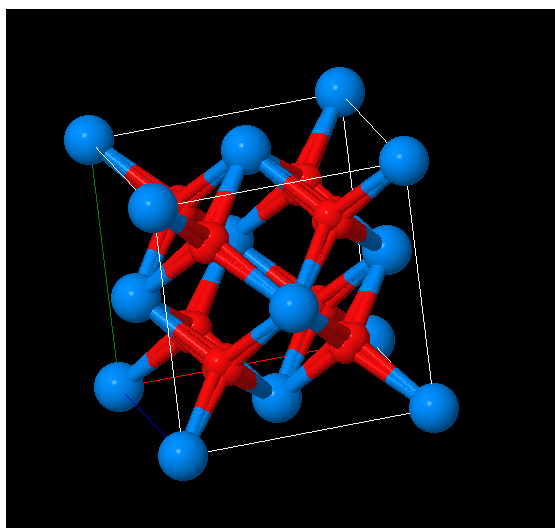


Figure 10. Structure 3D du dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$

Une des caractéristiques du dioxyde d'uranium est qu'il s'oxyde très facilement pour former un composé surstoéchiométrique noté  $\text{UO}_{2+x}$  ou  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ . Le diagramme de phase U-O [26] (Figure 11) montre que l'oxygène peut s'insérer dans les sites interstitiels de la maille du dioxyde d'uranium jusqu'à  $\text{UO}_{2.25}$ . Les ions oxygène s'insèrent dans la maille sans changer son ordre à longue distance. Ainsi les propriétés physiques telles que la densité restent à peu près constantes. Au-delà de  $\text{UO}_{2.25}$ , il y a formation de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

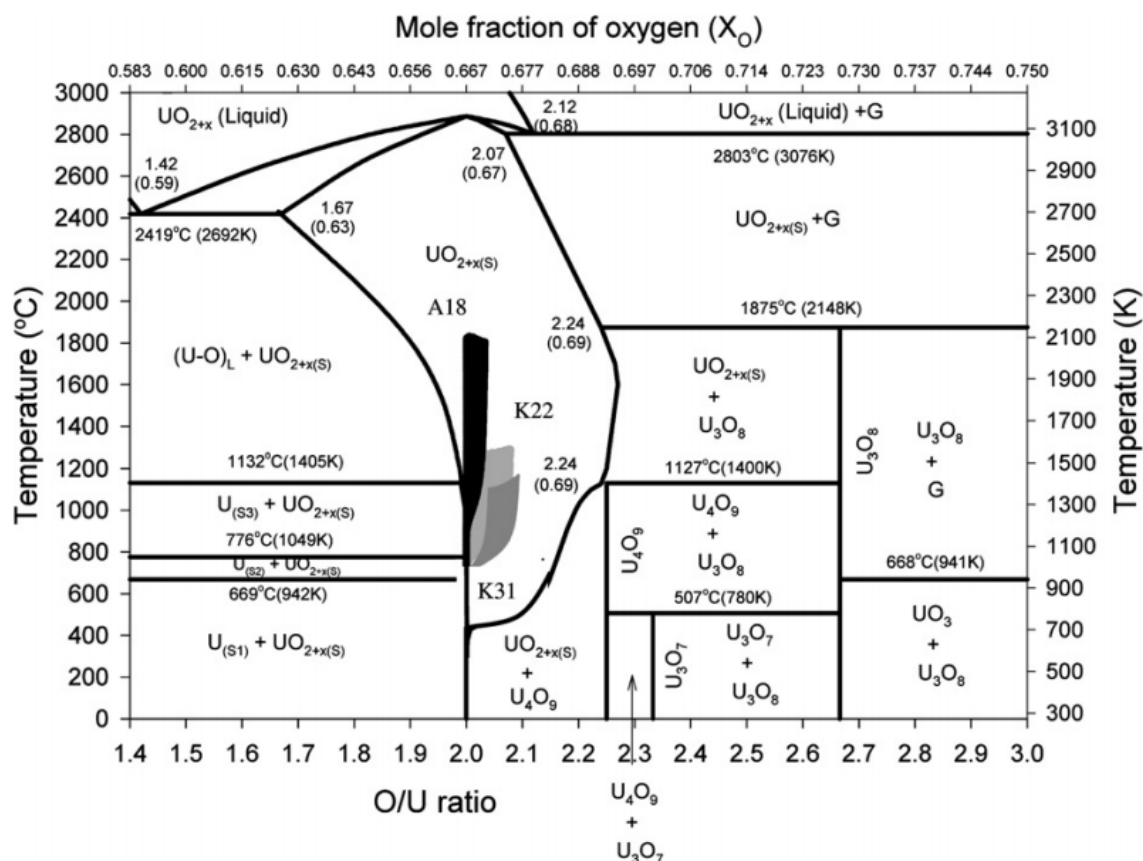


Figure 11. Diagramme de phase du système U-O [26]

#### B.4 Tétrahydrofluorure d'uranium $UF_4$ et ses hydrates

Le tétrafluorure d'uranium, de formule  $UF_4$ , est un solide qui possède une structure monoclinique [27-31] (Figure 12). Les paramètres de maille sont regroupés dans le Tableau 4. Les études portant sur les propriétés structurales de l' $UF_4$  sont peu nombreuses, et traitent des propriétés électroniques des liaisons U-F, des spectres infrarouge et XPS [30, 32-34].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
$UF_4$	12.794	10.790	8.369	90	126.2	90

Tableau 4. Paramètres structuraux du tétrafluorure d'uranium

A notre connaissance, aucune étude n'a été menée pour déterminer la nature des principaux défauts ponctuels présents dans  $UF_4$ .

L' $UF_4$  possède un point de fusion à 1309 K [35]. Le frittage de l' $UF_4$  peut débuter dès 780 K (510°C), soit environ 60% du point de fusion comme il est communément admis. Plusieurs

auteurs rapportent les problématiques industrielles liées à cette propriété pour la conduite de l'hydrofluoration [36-38]. En effet, le frittage de l' $UF_4$  peut stopper la réaction par bouchage des pores du milieu poreux, empêchant la circulation des gaz jusqu'aux interfaces réactionnelles.

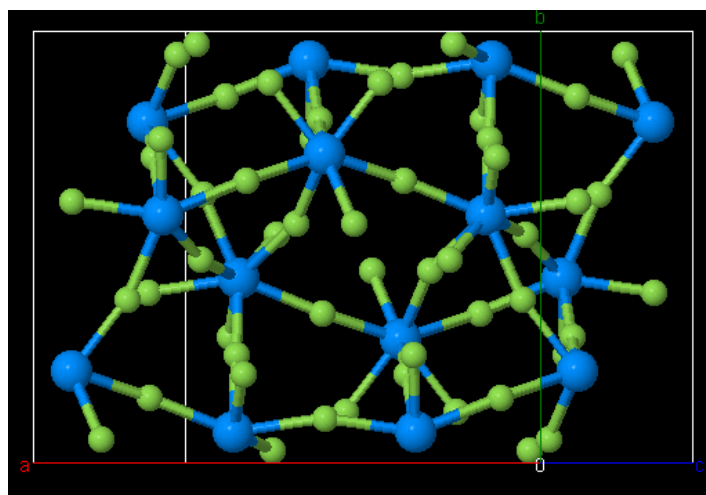


Figure 12. Structure 3D du tétrafluorure d'uranium  $UF_4$  [27]

Les hydrates d' $UF_4$  ont été décrits par différents auteurs [39-41]. Le composé le plus hydraté,  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$  possède une structure rhomboédrique. Il est préparé par précipitation d'uranium tétravalent avec l'acide fluorhydrique aqueux. Sa déshydratation se produit par traitement thermique dans un premier temps jusqu'à  $UF_4 \cdot 0,4H_2O$  puis en  $UF_4$  à partir de  $300^\circ C$ . Une autre voie de préparation consiste à faire réagir  $UO_2$  ou  $UF_4$  avec HF liquide [39] pendant plusieurs jours.

Un autre hydrate est rapporté par Dawson [39], de structure cubique de paramètre de maille  $a=5.69\text{\AA}$  et de formule  $UF_4 \cdot xH_2O$ , avec  $x$  compris entre 0,5 et 2. La préparation d' $UF_4 \cdot 2H_2O$  s'effectue par hydrofluoration de dioxyde d'uranium par le fluorure d'hydrogène à des températures inférieures à  $100^\circ C$ . Lors de sa déshydratation, la structure cubique est conservée jusqu'à  $UF_4 \cdot 0,4H_2O$ , puis l'hydrate se transforme en  $UF_4$  monoclinique lorsque la température dépasse  $300^\circ C$ .

Bakakin et Gagarinskii se sont aussi intéressés à l'hydrate cubique d' $UF_4$  [42]. Ils constatent que les pics de diffraction des rayons X sont d'autant plus fins que l'hydrate vieillit (Figure 13). Ils expliquent cela par le fait que les ions uranium et les molécules d'eau qui occupent les mêmes positions se réarrangent. Ils remarquent certaines anomalies, par exemple le fait que la masse volumique mesurée par pycnométrie diminue avec le taux d'hydratation. Cela viendrait du nombre d'unités par maille qui serait une quantité variable différente de 2. La diffusion des anions fluorure, ainsi que la présence de défauts dans le sous réseau anionique, sont envisagées.

Khanaev a étudié par spectroscopie infrarouge les produits de déshydratation sous courant d'HF des hydrates monoclinique  $UF_4 \cdot 1,4H_2O$  et rhomboédrique  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$  du tétrafluorure d'uranium [41]. Il conclut d'après les spectres, en particulier les vibrations de valence OH qui donnent une idée de la force des liaisons hydrogène, que les molécules d'eau n'ont pas la même nature dans les différents hydrates.

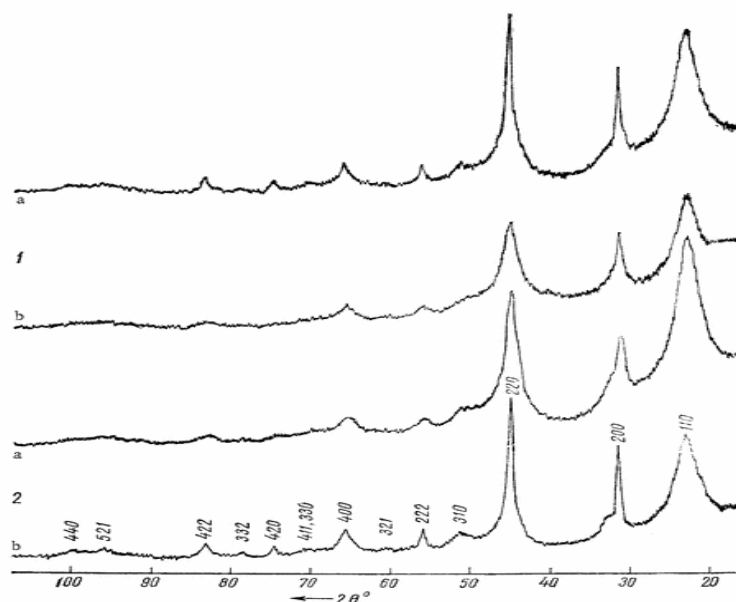


Figure 13. Diffractogrammes de la forme cubique du tétrafluorure d'uranium hydraté. 1)  $UF_4 \cdot 0,5H_2O$  préparé par déshydratation d' $UF_4 \cdot 1,5H_2O$  (a) et par hydratation d' $UF_4 \cdot 0,8H_2O$  (b) ; 2)  $UF_4 \cdot H_2O$  préparé comme 1 (b) : a) 2h après préparation b) 2 ans après préparation [42]

## B.5 Fluorure d'uranyle $UO_2F_2$

Le fluorure d'uranyle  $UO_2F_2$  est un solide jaune qui n'intervient pas directement dans le procédé de Comurhex. Cependant il peut être un sous-produit de la réaction d'hydrofluoration. Il est formé par hydrofluoration de  $UO_3$  ou de  $U_3O_8$ . Ainsi une réduction inachevée du trioxyde d'uranium entrant dans le four LC conduit à de l' $UF_4$  impur contenant du fluorure d'uranyle. Sa structure (Figure 14) est rhomboédrique [43]. Il se décompose à  $300^\circ C$  en  $U_3O_8$  et en difluor.

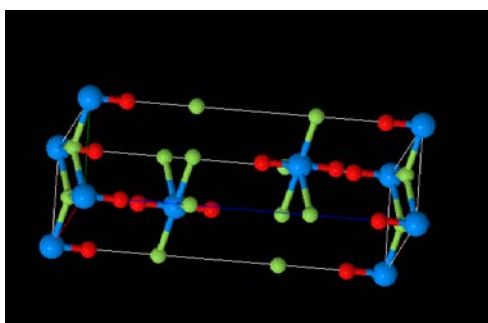


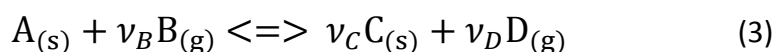
Figure 14. Structure 3D du fluorure d'uranyle  $UO_2F_2$  [43]

## C. Modélisation cinétique de la transformation de grains denses

### C.1 Transformation de grains denses

Les concepts de cinétique hétérogène s'appliquent à beaucoup de transformations de solides telles que les décompositions ou encore les réactions solide-gaz. Cette partie traite de la modélisation des réactions solide-gaz en conditions isotherme et isobare, et plus particulièrement dans le cas des poudres.

Ainsi, on considèrera une réaction qui fait intervenir un solide A et un gaz B pour former un solide C et un gaz D.



Si la réaction est pseudo-stationnaire dans les conditions d'étude, alors le degré d'avancement, compris entre 0 et 1, peut être défini comme suit :

$$\alpha = 1 - \frac{n_A}{n_0} = \frac{n_C}{\nu_C n_0}$$

où  $n_0$  représente la quantité initiale de solide A,  $n_A$  et  $n_C$  les quantités de A et de C à un instant t.

La vitesse de la réaction est la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps et s'exprime en  $s^{-1}$ . Le suivi du degré d'avancement et de la vitesse de la réaction en fonction du temps renseigne sur le modèle cinétique qui régit la réaction. Ainsi on représente souvent les variations de ces deux paramètres en fonction du temps, mais la représentation des variations de la vitesse en fonction du degré d'avancement offre aussi des informations intéressantes.

Un modèle cinétique doit permettre de prévoir l'évolution du degré d'avancement et de la vitesse en fonction du temps dans un domaine de température et de pression donné, connaissant les caractéristiques morphologiques du solide qui se transforme.

Une réaction solide-gaz commence toujours par l'apparition d'un germe de C à partir du réactif A. Mis à part lors des transformations polymorphiques au cours desquelles elle peut avoir lieu dans le volume du solide A, la germination est un processus qui se produit à la surface et dont la vitesse d'apparition des germes dépend de la surface libre qui n'est pas encore transformée. Chaque germe subit ensuite un processus de croissance : le germe de C grandit au détriment de la phase A.



Les deux processus de germination et de croissance sont en compétition. Dans certaines réactions, un des deux processus est très rapide devant l'autre, ainsi on obtient des lois cinétiques à un seul processus. C'est le cas des modèles de cœur rétrécissant où la germination est instantanée et la croissance lente (Figure 15a). Il se peut que le phénomène inverse se produise : une germination lente avec croissance instantanée. Dans ce cas, à un instant  $t$  de la réaction, une partie de la population des grains est complètement transformée tandis que l'autre n'a pas encore réagi (Figure 15b).

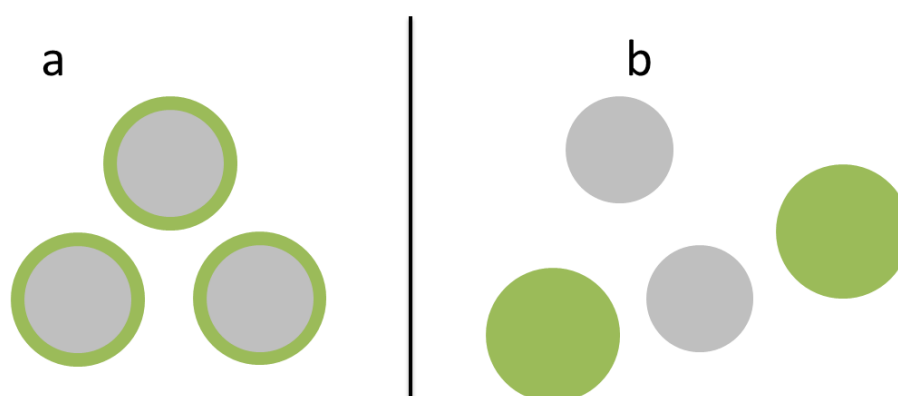


Figure 15. Apparence des grains de poudre pour un modèle à un processus: germination instantanée (a), croissance instantanée (b)

D'autres réactions ont leurs vitesses de germination et de croissance du même ordre de grandeur. Dans ce cas, il faut tenir compte des deux processus simultanément.

Le processus de croissance se décompose en une succession d'étapes élémentaires (adsorption-désorption, diffusion, réactions d'interfaces) se déroulant dans plusieurs zones réactionnelles : interfaces interne, externe et zone de diffusion (Figure 16).

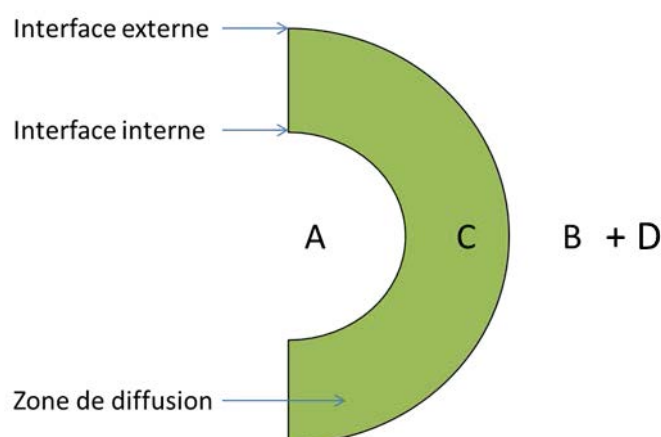


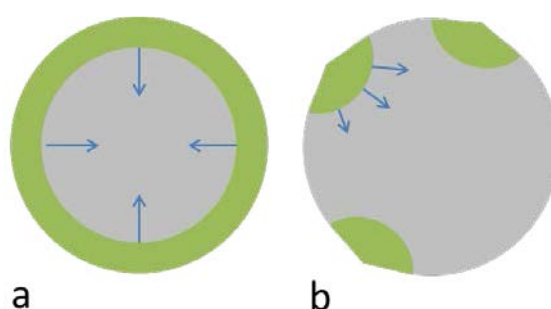
Figure 16. Visualisation des zones réactionnelles

Parmi ces étapes élémentaires, si l'une d'entre elle est plus lente que les autres, alors la vitesse de la réaction sera celle de cette étape élémentaire. On peut déterminer expérimentalement l'existence d'une étape limitant la vitesse de croissance grâce à un test basé sur des décrochements en température ou en pression et qui sera détaillé au chapitre 2 [44]. La validation du test permet d'écrire la vitesse sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, P)S_m(t) \quad (4)$$

La fonction  $\phi$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) représente la réactivité surfacique de croissance et dépend uniquement de la température et de la pression partielle des gaz mis en jeu dans la réaction. La fonction  $S_m$  ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) est une fonction qui dépend des caractéristiques morphologiques du solide initial (taille, forme), de la nature de l'étape limitant la vitesse de croissance, du mode de croissance de la nouvelle phase, du temps et le cas échéant de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ .

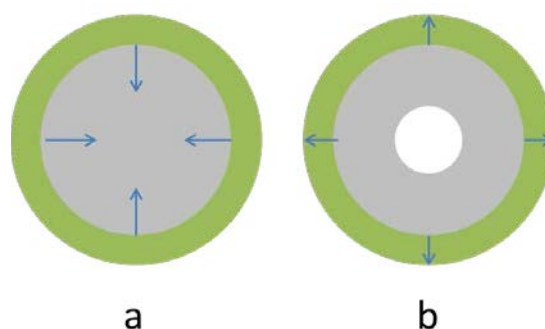
Le mode de croissance dépend des vitesses respectives de la croissance radiale et de la croissance tangentielle à la surface. Ces deux vitesses ne sont pas forcément égales, ce qui aboutit à définir deux modèles de croissance : croissance isotrope pour laquelle les vitesses sont égales dans toutes les directions de l'espace, et croissance anisotrope pour laquelle la vitesse tangentielle est très grande devant la vitesse radiale (Figure 17).



**Figure 17. Modèles de croissance : croissance anisotrope : la vitesse tangentielle est grande devant la vitesse radiale (a), croissance isotrope : les vitesses radiales et tangentielles sont égales (b)**

Lors de l'étude du mécanisme réactionnel, deux solutions sont envisageables : soit le gaz B s'adsorbe et diffuse à travers la couche de produit C, et la nouvelle unité de construction de C se forme à l'interface interne : on a alors un développement interne (Figure 18a). Dans l'autre cas, ce sont des espèces (moléculaires, ioniques ou des défauts) de A qui diffusent à

travers la couche de C, et la nouvelle unité de construction de C se forme à l'interface externe : on a alors un développement externe avec formation d'une cavité à l'intérieur du grain (Figure 18b).



**Figure 18. Sens de développement de la nouvelle phase a) développement interne b) développement externe avec formation d'une cavité à l'intérieur du grain. Les flèches représentent le sens de diffusion des défauts**

Enfin il faut prendre en compte le coefficient de Pilling et Bedworth  $Z$  dans le calcul de la fonction  $S_m$ . Les volumes molaires du réactif et du produit sont bien souvent différents. Ainsi Pilling et Bedworth ont défini un coefficient d'expansion volumique lors de la transformation des solides, noté  $Z$ . Il est défini comme le rapport des volumes de A et de C, soit à partir des volumes molaires (Equation 5) :

$$Z = \nu_C \frac{V_{mC}}{V_{mA}} \quad (5)$$

Deux cas de figure peuvent se présenter : si  $Z < 1$ , alors la couche nouvellement formée ne remplit pas l'espace qui lui est consacré, et selon les contraintes mécaniques, des fissures peuvent apparaître dans la couche. Le grain final sera en général de taille plus faible qu'au départ. A l'inverse, si  $Z > 1$ , le grain va grossir sans création de fissure dans la couche.

Selon le cas de modèle considéré, le coefficient  $Z$  peut intervenir dans la fonction  $S_m$ , mais il est également à prendre en compte lors de la modélisation à l'échelle d'un agglomérat de poudre car il peut influencer notablement les évolutions structurales du milieu poreux.

Finalement, en tenant compte de l'ensemble des paramètres du modèle géométrique qui sont la forme des grains, la germination, le mode de croissance, le sens de développement et la zone de l'étape limitant la croissance, on aboutit à une quarantaine de modèles.

Les expressions de la fonction  $S_m$  pour quelques géométries de grains sont résumées dans le Tableau 5 dans le cas limite de germination instantanée et croissance anisotrope.

Forme des grains	Sens de développement	Zone de l'étape limitante		
		Interface interne	Interface externe	Diffusion
Sphères	Interne	$\frac{3Vm_A [1 - \alpha]^{2/3}}{r_0}$	$\frac{3Vm_A [1 + (Z - 1)\alpha]^{2/3}}{r_0}$	$\frac{3Vm_A l_0 (1 - \alpha)^{1/3} [1 + (Z - 1)\alpha]^{1/3}}{r_0^2 \{ [1 + (Z - 1)\alpha]^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3} \}}$
	Externe	$\frac{3Vm_A}{r_0}$	$\frac{3Vm_A}{r_0} [1 + Z\alpha]^{2/3}$	$\frac{3Vm_A l_0 (1 + Z\alpha)^{1/3}}{r_0^2 [(1 + Z\alpha)^{1/3} - 1]}$
Cylindres	Interne	$\frac{2Vm_A}{r_0} (1 - \alpha)^{1/2}$	$\frac{2Vm_A}{r_0} (1 + (Z - 1)\alpha)^{1/2}$	$\frac{4Vm_A l_0}{r_0^2} \frac{1}{\ln \left[ \frac{1 + (Z - 1)\alpha}{1 - \alpha} \right]}$
	Externe	$\frac{2Vm_A}{r_0}$	$\frac{2Vm_A}{r_0} [1 + Z\alpha]^{1/2}$	$\frac{4Vm_A l_0}{r_0^2} \frac{1}{\ln [1 + Z\alpha]}$
Plaquettes	∅	$\frac{Vm_A}{e_0}$	$\frac{Vm_A}{e_0}$	$\frac{Vm_A l_0}{e_0^2} \frac{1}{Z\alpha}$

Tableau 5. Expressions de la fonction  $S_m$  pour quelques cas limites de réactions à germination instantanée - croissance anisotrope [45]

Suite à l'obtention de la fonction  $S_m$ , la recherche de l'expression de la fonction  $\phi$  est la dernière étape de la modélisation, appelée modélisation physico-chimique. A partir d'un mécanisme élémentaire faisant intervenir les défauts ponctuels dans les solides, il est possible d'obtenir la loi de réactivité surfacique de croissance en fonction des différentes variables intensives de la réaction (température, pressions partielles). Certaines conditions sont nécessaires (pseudo-stationnarité, existence et unicité de l'étape limitante, mécanisme réactionnel linéaire) pour avoir un régime cinétique pur facile à mettre en équation.

En fonction de l'étape limitante choisie, l'expression de la fonction  $\phi$  sera différente. Dans le cas d'une diffusion, elle s'exprime selon :

$$\Phi = \frac{D}{l_0} \Delta C$$

où  $\Delta C$  représente le gradient de concentration de l'espèce diffusante entre l'interface externe et l'interface interne,  $D$  est le coefficient de diffusion de cette espèce dans la couche de produit et  $l_0$  est une longueur arbitraire égale à 1 m.

Afin d'obtenir une expression de  $\phi$  qui fasse intervenir les pressions partielles et la température, on écrit les constantes d'équilibre de chaque étape du mécanisme réactionnel, ainsi que l'équation d'électro neutralité dans la couche de produit, et le bilan sur les sites

d'adsorption. Ces expressions sont souvent suffisantes pour résoudre le système d'équation et exprimer le gradient  $\Delta C$  en fonction des pressions partielles. Quelques exemples d'application de la modélisation physico-chimique sont présentés dans [45].

### **C.2 Approche expérimentale et méthodologie**

L'étude d'une réaction solide-gaz et la modélisation de sa cinétique font appel à une méthodologie basée sur la réalisation de tests cinétiques ; la recherche du modèle de transformation s'appuie dans le cas de poudres sur l'analyse thermogravimétrique et sur la caractérisation physico chimique des solides engagés.

L'analyse thermogravimétrique s'effectue en thermobalance. Ce four permet de contrôler l'atmosphère par une régulation en température et la possibilité d'introduire des mélanges gazeux sur une grande plage de débits et de pressions. L'échantillon est suspendu à une balance de précision. Ainsi les variations de masse de l'échantillon permettent de déterminer la vitesse de la réaction chimique au cours du temps.

En modélisation isotherme et isobare sur des solides poreux, on introduit une masse de poudre la plus faible possible, en général quelques milligrammes afin d'obtenir un lit d'épaisseur très faible (inférieure au millimètre) qui permet de s'affranchir de tous les phénomènes parasites qui peuvent influencer les courbes de vitesses : l'hétérogénéité de la température au sein du système réactionnel, mais aussi les gradients de pressions partielles du gaz réactif et du gaz produit dans le milieu poreux.

En outre, il est important dans le cas de réactions réversibles, de s'assurer que les conditions expérimentales soient loin de l'équilibre thermodynamique, en l'occurrence pour l'hydrofluoration d'avoir des concentrations en vapeur d'eau qui soient faibles devant celles d'HF (cf Partie E.1).

La méthodologie à mettre en œuvre pour l'étude d'un système hétérogène peut être résumée à l'aide du schéma de la Figure 19 [45].

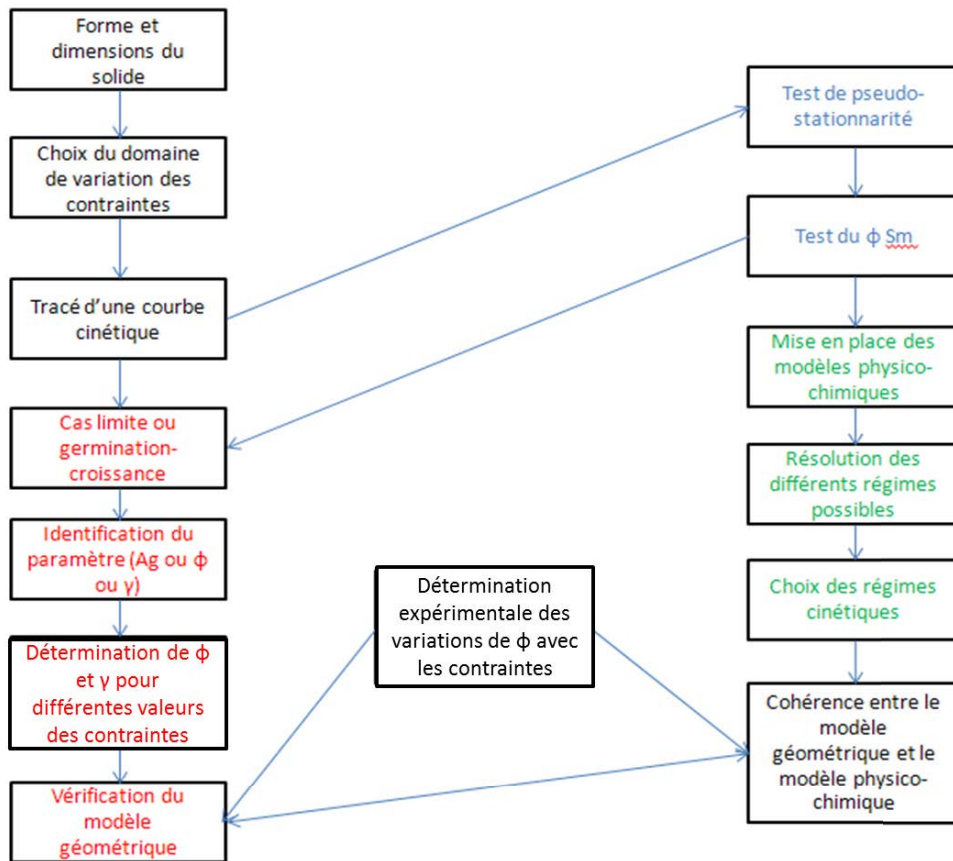


Figure 19 . Méthodologie de l'étude d'une réaction. Les zones bleues correspondent aux hypothèses de modélisation, les rouges à la modélisation géométrique, et les vertes à la modélisation physico-chimique [45]

## **D. Modélisation des réactions solide-gaz dans les milieux poreux**

Nous avons vu dans la partie C comment déterminer le modèle de transformation isotherme isobare d'une poudre. Dans la réalité, les grains de poudre ne sont pas toujours parfaitement dispersés et l'hypothèse d'une transformation isotherme et isobare n'est pas toujours valable durant la totalité de la transformation. Les grains de poudre sont souvent agglomérés, formant un milieu poreux dont la structure est parfois complexe à décrire. Ainsi pour atteindre certains grains denses, le gaz doit diffuser à travers l'agglomérat poreux, et des gradients de pression partielle de gaz peuvent apparaître entre l'extérieur et le centre du milieu poreux. De même les réactions produisent ou consomment de la chaleur, ce qui engendre des gradients thermiques.

La diffusion des gaz au sein des milieux poreux répond à des modèles qui suivent la seconde loi de Fick et ont abouti à la définition du « Dusty gas model »[46]. La théorie cinétique des gaz de Chapman-Enskog [47] permet de calculer les coefficients de diffusion moléculaires des mélanges binaires ou multi-composants. Ainsi connaissant la structure poreuse, il est possible de déterminer les coefficients de diffusion effectifs des gaz, c'est-à-dire à travers le milieu poreux. Il en va de même pour le transport de la chaleur au sein du milieu poreux.

La température et les pressions partielles locales impactent directement la réactivité de la poudre. Les effets de la diffusion des gaz et de la chaleur sont importants dans de nombreux procédés industriels, en particulier le procédé d'hydrofluoration pour lequel les variations spatiales de température et de pression de gaz sont importantes dans le four.

Nous allons voir dans cette partie comment se sont développés les modèles permettant de décrire les réactions hétérogènes dans les milieux poreux. Deux grands types de modèles existent : historiquement ont été utilisés les modèles nommés « continuum » par Gavalas et Sahimi [48] qui représentent l'approche classique utilisée en ingénierie qui consiste à appliquer les équations de transports à chaque capillaire du milieu poreux et à en déduire les propriétés macroscopiques de transport du milieu poreux. Dans ces modèles, on distingue deux types qui ne sont finalement pas si différents l'un de l'autre : les modèles basés sur la représentation du solide comme un ensemble de pores (modèles de pores) et ceux basés sur la somme d'objets denses (modèles de grains).

La seconde approche propose d'envisager le milieu poreux par un réseau que l'on modélise et dont on connaît les propriétés. On peut ainsi y appliquer les théories et les concepts de la physique statistiques dans les milieux désordonnés, et en particulier ceux de la percolation qui permettent de rendre compte des changements topologiques et de la fermeture totale des pores lors des changements structuraux du milieu. Ces derniers développements sont

plus récents, mais nous n'allons pas aborder cette approche précisément car le code de calcul CIN4 qu'on utilisera en modélisation s'appuie sur des modèles de « continuum ».

Dans un premier temps, nous allons décrire de manière qualitative la structure d'un milieu poreux en rappelant un certain nombre de définitions concernant la poudre et les pores avant de développer l'état de l'art sur les modèles de continuum.

### **D.1 Description des milieux poreux**

#### ***D.1.1 Structure de la poudre***

Afin de lever les ambiguïtés liées au vocabulaire utilisé, les notions de cristallites, de grains, d'agrégats et d'agglomérats doivent être définies [49] :

- Une cristallite est un domaine de matière ayant la même structure qu'un monocristal au sens d'un domaine cohérent en DRX ou diffraction électronique. La taille de ces domaines cristallins peut être déterminée par diffraction des rayons X via la formule de Scherrer.
- Un grain est une unité de matière composée d'une ou plusieurs cristallites accolées les uns aux autres. On peut déterminer la taille des grains grâce à des observations en microscopie électronique à transmission ou à balayage ou par la surface spécifique dans le cas de grains sphériques.
- Un agglomérat est un enchevêtrement de grains fortement liés ; les liaisons qui assurent la cohérence de l'agglomérat ne peuvent pas être cassées facilement, par exemple par passage d'une poudre dans un bain d'ultrasons ou par broyage mécanique.
- Un agrégat est aussi un enchevêtrement de grains, mais avec cette fois des liaisons dites faibles, contrairement aux agglomérats.

Les distributions de tailles des agrégats et des agglomérats peuvent être déterminées par granulométrie laser par voie humide, ou encore à l'aide d'observations par microscopie électronique à balayage.

#### ***D.1.2 Structure poreuse***

La grandeur la plus simple qui permet de décrire un milieu poreux est sa porosité. Elle représente le rapport du volume des pores sur le volume total étudié. Cependant, elle ne suffit pas à décrire le milieu dans le sens où elle ne donne aucune information sur les interfaces accessibles au gaz, qui est une information indispensable dans les réactions hétérogènes. Ainsi on utilise la surface spécifique, exprimée en unité de surface par unité de masse, soit en général  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



En ce qui concerne les pores, ils peuvent être classés en deux catégories : les pores ouverts sont ceux qui sont accessibles au gaz et qui donc débouchent vers l'extérieur. A l'inverse les pores fermés forment des îlots entourés de matière et sont donc inaccessibles au gaz.

Les pores sont aussi souvent classés par leur taille [49] : micropores, mésopores et macropores dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 6.

Type de pore	Diamètre du pore (nm)
Micropores	$d < 2$
Mésopores	$2 < d < 50$
Macropores	$d > 50$

Tableau 6. Classement des pores en fonction de leur diamètre [49]

Lors de l'étude des propriétés de transport dans un milieu poreux, deux autres informations sont intéressantes : la distribution de taille des pores d'une part, et la tortuosité du milieu poreux. La tortuosité renseigne sur la connectivité des pores. Son influence sur le transport sera développée au Chapitre 3.

### D.2 Les modèles de grains

Le modèle le plus simple de réaction gaz-solide a été développé par Szekely et al. [50], et est nommé modèle de grain. La phase solide est une pastille constituée de grains de poudre non poreux de taille uniforme qui réagissent selon le modèle du cœur rétrécissant limité par une réaction d'interface interne comme le montre la Figure 20.

La couche de produit formée peut être poreuse ou non. La réaction chimique, la diffusion dans le solide ainsi que la diffusion gazeuse dans le milieu poreux sont pris en compte dans la mise en équations. Par contre, les auteurs considèrent une réaction athermique. Ils font aussi l'hypothèse d'équimolarité des réactifs et des produits ainsi que celle de la pseudo-stationnarité de la réaction. Le modèle considère aussi un empilement spécifique des grains, aboutissant à une porosité comprise entre 0,26 et 0,40. Ainsi pour des milieux granulaires qui sortent de ce domaine, le modèle ne rend pas compte de la réalité de l'empilement.

Pour pallier ces problèmes, le modèle a été développé et enrichi. L'hypothèse de pseudo-stationnarité a été démontrée dans la majorité des cas de réactions solide-gaz par Bischoff [51] puis Bhatia [52]. L'étude de l'influence de l'hypothèse de l'équimolarité a été conduite par Sohn [53]. Il a démontré que le flux gazeux total influençait le transport diffusif dans le milieu poreux. Puis Szekely et al. [54, 55] ont intégré le frittage du volume poreux de manière empirique. Le modèle a été comparé aux résultats expérimentaux pour la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Les hypothèses trop contraignantes (réaction

isotherme, loin de l'équilibre, d'ordre 1, sans changements structuraux et sans limitation cinétique liée à la diffusion dans le solide) aboutissent à des simulations de qualité toute relative (Figure 21).

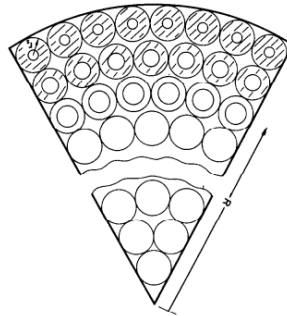


Figure 20. Représentation schématique du modèle de grains selon Szekely [50]

Szekely et Prosper [56] ont ensuite introduit une distribution de taille des grains. Enfin la prise en compte de l'évolution de la taille des grains en cours de réaction a été étudiée. Puis Georgakis [57], suivi par Ranade et Harrison [58] ont décrit des modèles avec variation de taille des grains ou changements structuraux au cours de la réaction qui prédisent mieux certaines réactions comme la carbonatation de la chaux (Figure 22).

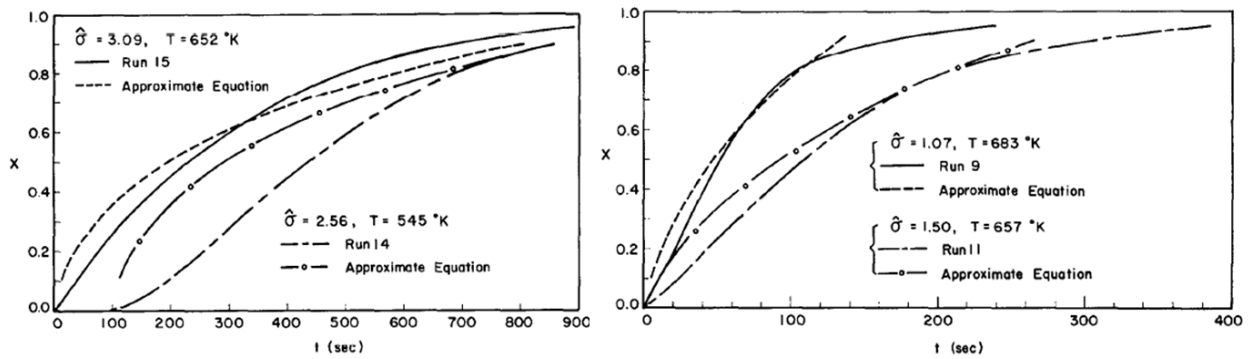


Figure 21. Comparaison modèle expérience pour la réduction de l'oxyde de nickel [55]

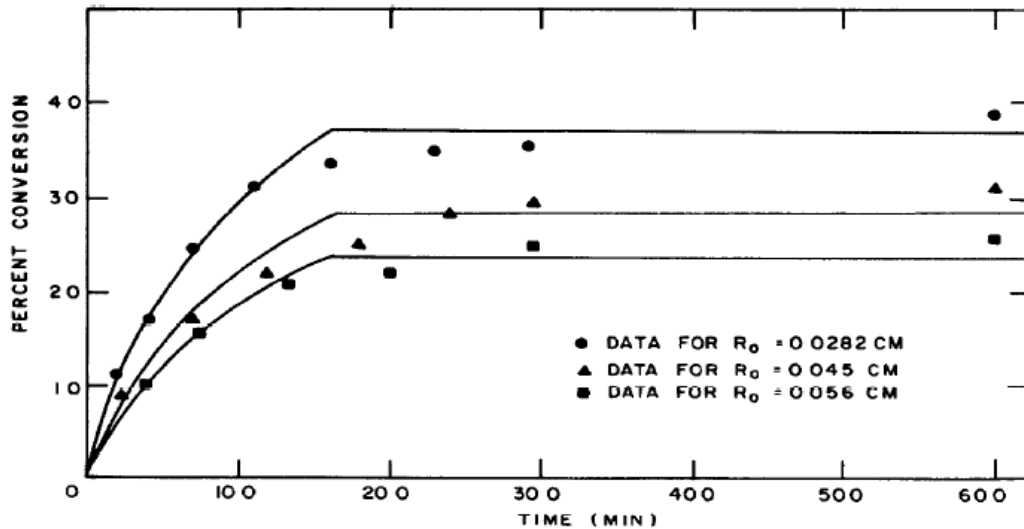


Figure 22. Carbonatation de CaO prédite par le changing grain size model [57]

### D.3 Les modèles de pores

En parallèle d'autres équipes de recherches ont envisagé le problème en développant des modèles de pores. L'important dans ces modèles est de comprendre comment évoluent les pores et les interfaces internes et externes avec le temps. La difficulté réside dans la capacité à décrire de manière simple le réseau poreux.

Les premiers modèles, développés par Petersen [59] sont des modèles de capillaires dans un espace en deux dimensions. Les pores sont considérés comme étant des cylindres de longueur infinie. L'évolution de la taille des pores et la surface qu'ils développent au cours de la réaction sont pris en compte. Mais ce modèle a rapidement été remplacé par des modèles en trois dimensions, qui tiennent compte d'une distribution de taille de pores et qui représentent l'espace poreux comme une somme de pores aléatoirement répartis dans l'espace et qui peuvent se chevaucher. C'est le cas du modèle développé par Bhatia et Perlmutter [60, 61] nommé Random pore model, mais qui dans un premier temps ne tenait pas compte de l'évolution des paramètres structuraux lors de la réaction. La Figure 23 représente schématiquement l'évolution du milieu réactionnel avec le temps. Le modèle a ensuite évolué. Ainsi en fonction du coefficient de Pilling et Bedworth, l'espace poreux évolue de manière différente comme le montre la Figure 24 [62]. Appliqué à la sulfuration de la chaux, les courbes cinétiques prédites par le modèle sont en bon accord avec les données expérimentales de la Figure 25.

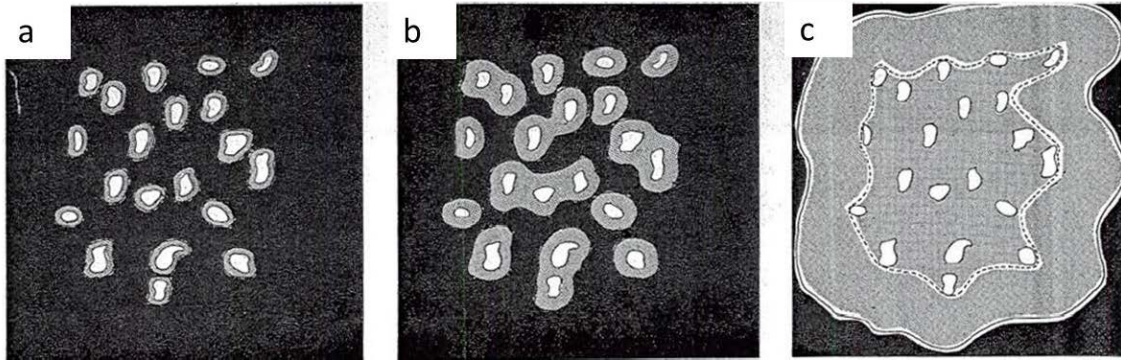


Figure 23. Evolution des pores dans le Random pore model de Bhatia [60, 61]

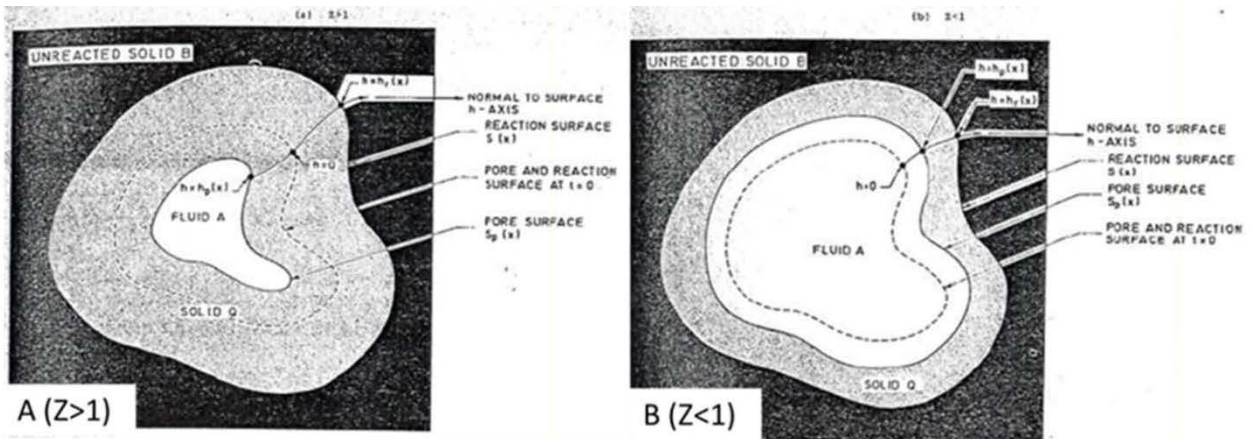


Figure 24. Evolution des pores dans le Random pore model évolué pour  $Z>1$  (A) et  $Z<1$  (B) [62]

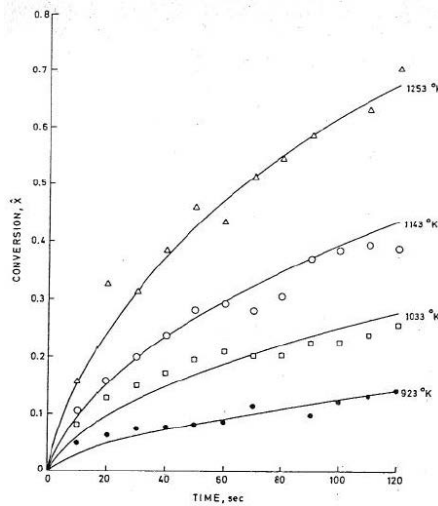


Figure 25. Comparaison modèle-expérience pour la sulfuration de la chaux. Les traits noirs sont les résultats de simulation [62].

Les travaux de Bhatia font encore référence dans la modélisation des réactions solide-gaz. Ils ont été utilisés par Patisson et al. [63] pour développer le modèle Boulet. Ce modèle permet de décrire de nombreuses réactions solide-gaz, y compris celles présentant une forte thermicité ou une évolution importante de la structure poreuse du solide. Patisson et al. [64]

remarquent toutefois que certaines hypothèses restent inchangées et n'ont pas été vérifiées expérimentalement, comme celle d'une pression totale constante et d'une taille constante de l'agglomérat.

Le Tableau 7 résume les équations utilisées dans le modèle Boulet. On distingue les équations de transports de gaz obéissant aux lois de Fick, le bilan enthalpique pour le transport thermique ainsi que les équations de vitesse de la réaction (vitesse surfacique répondant à une loi d'Arrhenius et d'ordre  $n$  par rapport au gaz A ; surface réactionnelle  $S$  qui varie avec le degré d'avancement) qui peuvent varier en fonction du solide et du type de réaction. Les équations de transport sont couplées aux équations cinétiques via la formule de l'additivité des temps caractéristiques [65] qui permet in fine de calculer les variations spatiales et temporelles des variables importantes de la réaction (température, pression, degré d'avancement local, porosité). Ce modèle a été appliqué avec succès à l'oxydation du sulfure de zinc, réaction très exothermique [63].

Par la suite, le modèle a évolué pour y inclure un module permettant de prévoir l'évolution de la porosité d'un solide. Patisson, Scaffo et al. [66] ont utilisé les travaux de Bhatia pour développer le modèle qui a ensuite été incorporé au modèle Boulet.

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 [67] 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.

$\text{div } \vec{N}_A + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_i x_A) = -a r_V$	<i>Bilan en A</i>
$\text{div } \vec{N}_P + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_i x_P) = p r_V$	<i>Bilan en P</i>
$\text{div } \vec{N}_t + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_i) = (p - a) r_V$	<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>
$\vec{N}_A = x_A \vec{N}_t - D_{A_i} c_i \overline{\text{grad}} x_A$	<i>Densité de flux de A</i>
$\vec{N}_P = x_P \vec{N}_t - D_{P_i} c_i \overline{\text{grad}} x_P$	<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>
$X_B = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} x_B dV_p$	<i>Taux de conversion</i>

Tableau 7. Principales équations du modèle boulet [64]

En particulier, la porosité et l'aire initiales par unité de volume du solide poreux sont données par :

$$\varepsilon_0 = 1 - \exp\left(-\int_0^\infty R_0^2 l(R_0) dR_0\right) \quad (6)$$

$$a_0 = 2\pi(1 - \varepsilon_0) \int_0^\infty R_0 l(R_0) dR_0 \quad (7)$$

La Figure 26 représente le schéma d'un pore en cours d'évolution d'après le modèle de Bhatia. Le système d'équations qui permet de déterminer l'évolution des interfaces réactionnelles interne  $R_p$  et externe  $R_r$  en fonction du temps s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial R_r}{\partial t} = \frac{b v_B k_r c_A}{1 + \frac{a k_r (1 - x) (1 - \varepsilon_0) R_r y}{D_{A(Q)}}} \quad (8)$$



$$\frac{\partial R_p}{\partial t} = - \frac{(Z-1)(1-x)}{1+(Z-1)(1-x)} \frac{R_r}{R_p} \frac{\partial R_r}{\partial t} \quad (9)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{1}{1-\varepsilon_0} \left[ \frac{1}{R_r(1-x)} + \frac{(Z-1)(1-x)R_r}{R_p^2(1+(Z-1)x)^2} \right] \frac{\partial R_r}{\partial t} \quad (10)$$

$$x_B = 1 - \frac{1}{1-\varepsilon_0} \exp \left[ - \int_0^\infty \pi R_r^2 f(r_0) dr_0 \right] \quad (11)$$

où  $x_B$  représente l'avancement local,  $D_{A(Q)}$  le coefficient de diffusion du gaz A à travers la couche de produit Q, et  $y$  est une variable intermédiaire de calcul. Les paramètres d'ajustement du modèle boulet sont la constante de vitesse  $k_r$  ainsi que le coefficient de diffusion  $D_{A(Q)}$ .

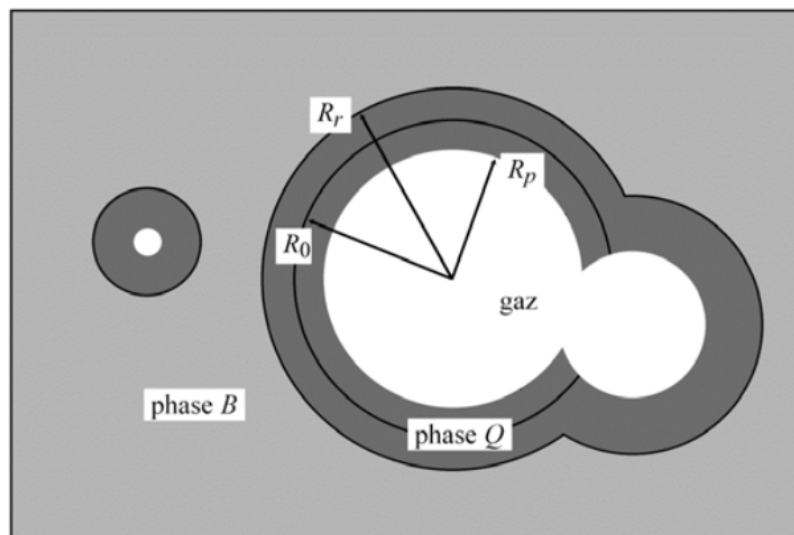


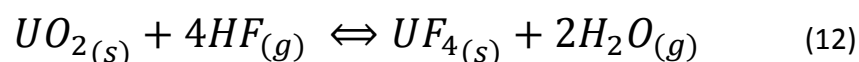
Figure 26. Représentation des pores selon le modèle de Bhatia [64]

A l'aide de ce code, les auteurs ont modélisé les cinétiques d'hydrofluoration du dioxyde d'uranium. Les résultats de leur modélisation font l'objet du paragraphe E.2.6.

## E. Hydrofluoration du dioxyde d'uranium

### E.1 Aspects thermodynamiques

La réaction d'hydrofluoration, qui s'écrit selon l'équation 2 est une réaction qui possède un équilibre thermodynamique qui peut engendrer un ralentissement voire un arrêt de la réaction à haute température. La variation d'enthalpie de réaction vaut  $171 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298K.



L'équilibre thermodynamique a été étudié par plusieurs auteurs [37, 68, 69]. La courbe d'équilibre thermodynamique est représentée selon la Figure 27, avec en abscisse la température et en ordonnée le pourcentage massique en HF dans un mélange HF-H<sub>2</sub>O. Legassie et al. [70], Petretic et al. [71], Briggs [37] et Kuhlman [69] utilisent la même méthode de mesure : un mélange gazeux HF-H<sub>2</sub>O est introduit dans la thermobalance qui contient le dioxyde d'uranium, puis la température est augmentée de 20°C toutes les 2 à 4 minutes. Lorsque la masse de l'échantillon ne varie plus, la température correspond à celle de l'équilibre thermodynamique pour une composition donnée. Les études de Johns [68] et Kuhlman [69] sont plus anciennes, avec des techniques de mesure de température et de composition des phases gazeuses moins fiables.

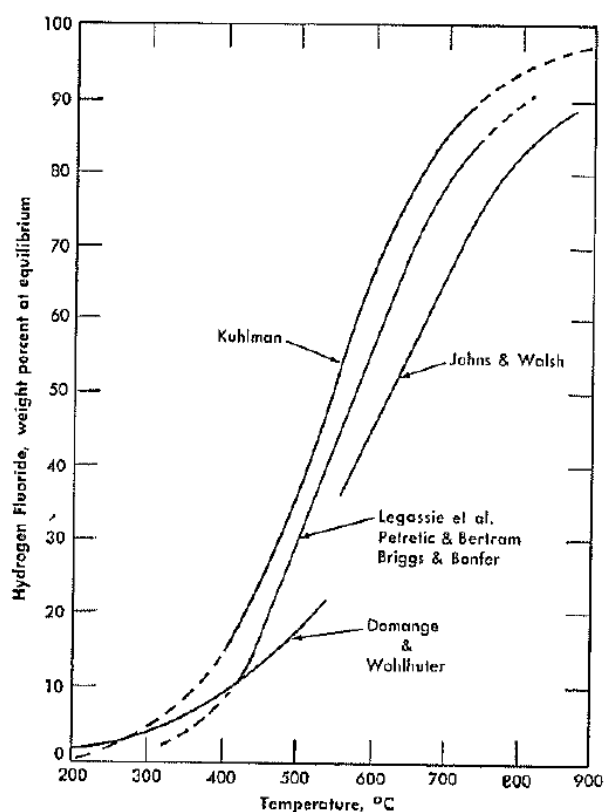


Figure 27. Diagramme d'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrofluoration [36]



Les courbes d'équilibre thermodynamiques peuvent aussi être calculées à partir des données de Knacke et al. [72] (enthalpies de formation, capacités thermiques). La Figure 28 présente les courbes de la pression d'eau à l'équilibre en fonction de la pression d'HF à plusieurs températures. La réaction d'hydrofluoruration a lieu si les points de fonctionnement en pression partielles d'eau et d'HF se situent en dessous de la courbe.

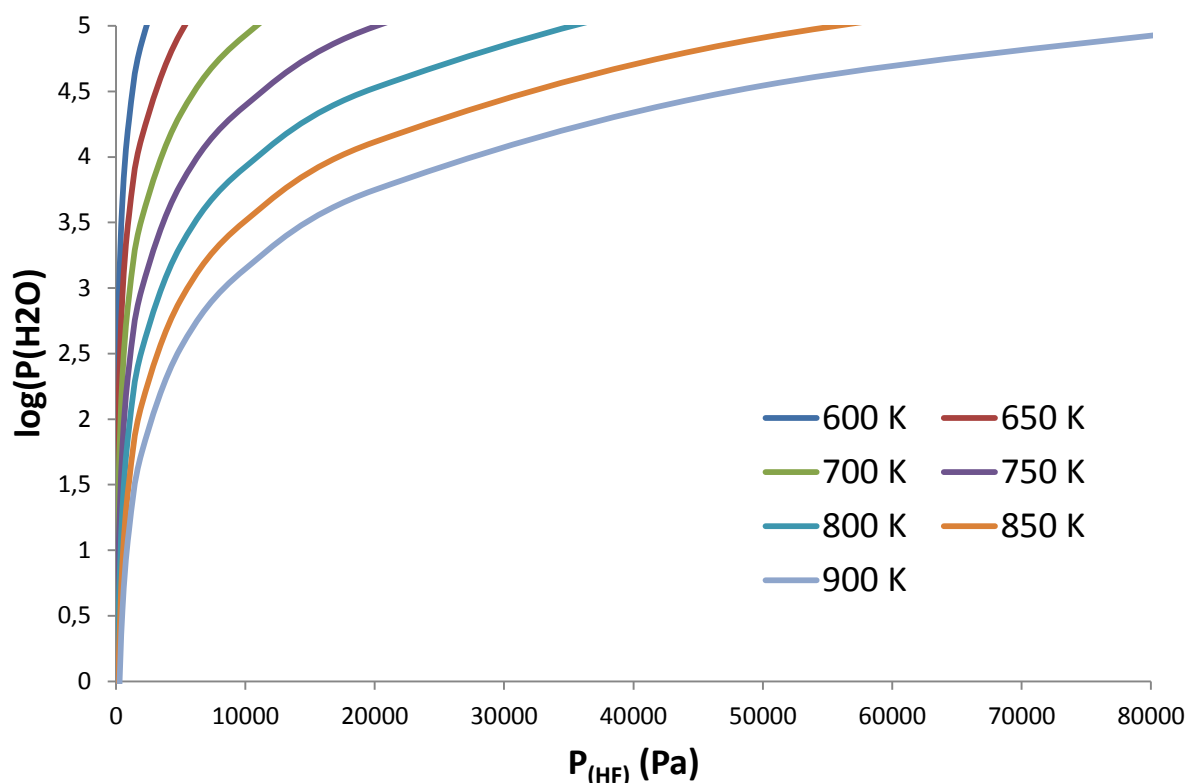


Figure 28. Courbes d'équilibre thermodynamique pour quelques températures comprises entre 600 K et 900 K

Les détails du calcul permettant l'obtention de ces courbes d'équilibre thermodynamique sont disponibles en Annexe A.

## E.2 Etudes cinétiques

Les études cinétiques qui portent sur l'hydrofluoruration du dioxyde d'uranium par le fluorure d'hydrogène gazeux sont nombreuses et datent pour la plupart de la période 1957-1963 [38, 73-77]. La majeure partie de ces études ont été réalisées dans les laboratoires du Department of Energy américain. Des études expérimentales plus récentes [2, 3, 78, 79] en collaboration avec la société Comurhex ont permis d'aboutir à des modélisations du four industriel.

### E.2.1 Réactivité du dioxyde d'uranium

Les premières études [37, 38, 74] ont mis en évidence que la réactivité du dioxyde d'uranium dépend fortement de la surface spécifique développée par la poudre, et en particulier de la température de réduction et de l'origine et la structure de l' $UO_3$  de départ. Des températures trop élevées dans la phase de calcination ou de réduction du trioxyde d'uranium abaissent la surface spécifique et limitent la réactivité du dioxyde d'uranium.

Tomlinson [38] a aussi montré qu'au-delà de  $2,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , la surface spécifique n'a plus d'influence sur la réactivité du dioxyde d'uranium, et que toutes les réactions se déroulent à la même vitesse. Il explique ce résultat par la disparition très rapide des petits pores en début de réaction.

Cependant, Dell et Wheeler [74] ont montré qu'une surface spécifique élevée ne suffit pas à assurer une bonne conversion en  $UF_4$ . Malgré une réactivité plus grande, certaines poudres de haute surface spécifique ne parviennent pas à un taux de conversion de 1. Les pores de petite taille situés en périphérie d'agglomérat se bouchent rapidement du fait du coefficient de Pilling et Bedworth élevé ( $Z=1,88$ ), empêchant l'HF de diffuser jusqu'au centre de l'agglomérat.

### E.2.2 Effet de la température

L'étude des variations de vitesse surfacique en fonction de la température et le calcul de l'énergie d'activation apparente de la réaction donne des résultats assez dispersés. Les gammes de température, ainsi que les conditions expérimentales dans lesquelles a été déterminé ce paramètre cinétique sont résumées dans le Tableau 8.

Auteur	Tomlinson et al. [38]	Costa et al. [73]	Ellis et al. [76]	Nicole et al. [78]
Température	200-450°C	30-367°C	200-300°C	220-450°C
Echantillon	Poudre 1 g	Pastille 2 cm	Plaque	Pastille 80 mg
Energie apparente d'activation ( $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ )	40	25	58	25

Tableau 8. Conditions opératoires et énergies d'activation apparente de l'hydrofluoruration

Tomlinson et al. [38] sont les seuls à avoir préalablement étudié l'effet de la masse de poudre utilisée et ont constaté qu'en passant de 5 g (épaisseur de tas de 1,3 mm) à 2,5 g, la vitesse de réaction augmente puis se stabilise pour 1 g. Ainsi ils font abstraction des phénomènes de transport de matière dans la poudre, ce qui n'est pas le cas de Costa et al. [73] et Nicole et al. [78] qui englobent dans leur calcul les phénomènes de diffusion gazeuse.

Ellis et Roberts [76] effectuent le suivi de la réaction par mesure de l'épaisseur de la couche formée sur des plaques d' $\text{UO}_2$  ayant subi une fusion puis recristallisation. Ils éliminent donc les problèmes de thermique et de diffusion des gaz. En outre ils expliquent que l'énergie d'activation mesurée est une énergie apparente qui prend en compte la diffusion d' $\text{HF}$  dans la couche d' $\text{UF}_4$  et les phénomènes d'adsorption. Les mesures sont faites sur des plaques polies d'oxyde dont la taille des cristallites est de l'ordre d'une fraction de millimètre.

Toutes ces valeurs ne sont donc pas comparables car elles ne reflètent pas les mêmes mesures. Parmi ceux qui considèrent la diffusion de  $\text{HF}$  comme étape limitante de la croissance de  $\text{UF}_4$  [38, 76], on remarque que les valeurs sont plutôt éloignées (40 et 58  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 50% d'écart) du fait des différences dans la mise en forme des solides (poudre polycristalline vs gros cristaux) dans lesquels les processus de diffusion sont sans doute différents (joint de cristallite vs diffusion dans le volume).

### E.2.3 Effet de la pression

Les variations de vitesse en fonction de la pression partielle d' $\text{HF}$  ont été déterminées par de nombreux auteurs [38, 73-76, 78]. La Figure 29 montre l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la fraction molaire d' $\text{HF}$  (entre 3 et 50% d' $\text{HF}$ ) à deux degrés d'avancements différents et à  $350^\circ\text{C}$ . Le fait d'obtenir des droites prouve que l'ordre de la réaction vis-à-vis d' $\text{HF}$  est égal à 1 (Figure 29).

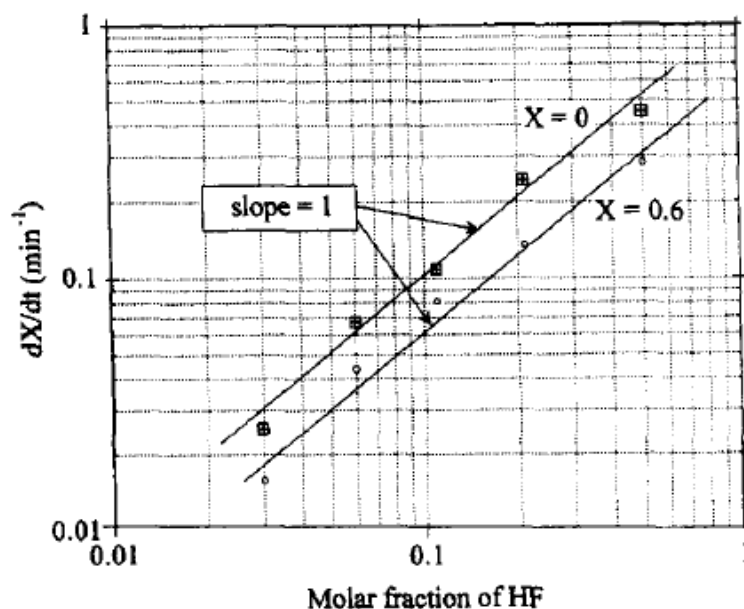


Figure 29. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport à  $\text{HF}$  [78]

### E.2.4 Modèle géométrique

L'ensemble des auteurs qui ont travaillé sur des poudres [38, 73, 74, 78, 79] ont considéré les grains sphériques, hypothèse parfois justifiée par des micrographies MEB [78, 79]. Le

modèle du cœur rétrécissant a été utilisé dans tous les cas, c'est-à-dire un modèle à germination instantané, croissance anisotrope et développement interne. Ellis et Roberts [76] ont été les seuls à prouver par des expertises métallographiques le développement interne de la couche d'UF<sub>4</sub>.

Costa et Smith [73], puis Nicole et al. [78] et Sbaffo et al. [66, 79] ont fait l'hypothèse d'une étape limitante d'interface interne sans jamais la démontrer. Ellis et Roberts [76] ont mis en évidence sur des plaques frittées que l'épaisseur du film d'UF<sub>4</sub> qui se crée à la surface de l'UO<sub>2</sub> est proportionnelle à la racine carrée du temps. On a donc une loi parabolique, régie par la diffusion des ions à travers la couche d'UF<sub>4</sub>. L'étape limitante de diffusion a aussi été choisie par Tomlinson et al. [38] qui ont utilisé la loi de Valensi (Equation 13) pour calculer une constante de vitesse  $k_1$  et déterminer l'énergie apparente d'activation et la dépendance en pression :

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}\alpha = \frac{k_1 t}{r^2} \quad (13)$$

avec  $r$  le rayon initial des grains déterminé à partir de la surface spécifique de l'UO<sub>2</sub>.

Selon les auteurs, le modèle donne de bons résultats mais reste toutefois à améliorer. En effet, il ne tient pas compte du coefficient de Pilling et Bedworth  $Z$ .

### *E.2.5 Aspects mécanistiques*

Le mécanisme réactionnel de croissance a été très peu étudié. Seuls Tomlinson et al. [38] et Ellis et Roberts [76] ont proposé des mécanismes faisant intervenir des étapes d'adsorption/désorption de gaz, de création et de diffusion de défauts ponctuels, et de réactions d'interface.

Tomlinson et al. expliquent que l'absence de courbes cinétiques sigmoïdales indique que la germination est un processus rapide devant la croissance. Bien qu'ils aient utilisé une loi de Valensi pour leur étude, ils envisagent aussi que l'adsorption d'HF puisse être l'étape limitante de croissance, ce qui serait en accord avec le fait que la vitesse est directement proportionnelle à la pression d'HF. Concernant la diffusion, ils envisagent deux possibilités : la diffusion aux joints de grains du fait de leur grand nombre, mais aussi la diffusion dans le volume car d'une part la maille d'UF<sub>4</sub> peut facilement s'accommoder d'un excès d'ions fluorures jusqu'à UF<sub>6</sub> et d'autre part ce serait en bon accord avec la faible énergie d'activation.

Ellis et Roberts [76] ont cherché à savoir quelles sont les espèces qui diffusent et expliquent qu'il est très probable que ce soit HF moléculaire. En effet, selon eux :

- l'énergie d'activation de diffusion qu'ils ont mesurée est faible (58 kJ.mol<sup>-1</sup>) comparée à celle des espèces ioniques dans des matériaux comme UO<sub>2</sub> (368 kJ.mol<sup>-1</sup>)

pour l'ion uranium et  $273 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'ion oxygène) : les auteurs privilégient donc la diffusion moléculaire.

- il n'existe aucune donnée sur l'énergie d'adsorption de HF sur  $\text{UF}_4$ , par contre les auteurs rapportent que l'énergie de dissociation de HF gazeux est très grande (environ  $586 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), donc selon eux l'adsorption n'est sans doute pas dissociative. Cet argument est toutefois contestable car l'énergie de dissociation dans un milieu gazeux ou sur une surface peut présenter de fortes variations.
- la diffusion d'espèces ioniques aboutirait à une dépendance en pression qui serait différente de celle obtenue expérimentalement.
- les positions interstitielles dans le cristal d' $\text{UF}_4$  sont susceptibles d'accueillir des ions fluorures, mais aussi des molécules d'HF.

### E.2.6 Modélisation de la réaction dans les milieux poreux

Costa et Smith [73] sont les premiers à prendre en compte le couplage entre la réaction chimique et les transferts de matière et de chaleur dans le but d'obtenir des prédictions de courbes cinétiques du degré d'avancement en fonction du temps. Ils réalisent des expériences thermogravimétriques sur des pastilles frittées d' $\text{UO}_{2.14}$  d'environ 13 g. Le modèle cinétique utilisé est un cœur rétrécissant avec étape limitante d'interface interne. Les températures sont fixées à 150, 250 et  $367^\circ\text{C}$ .

L'intérêt de cette étude réside surtout dans les prédictions de températures au centre et en surface de la pastille qui sont plutôt satisfaisantes, comme le montre la Figure 30.

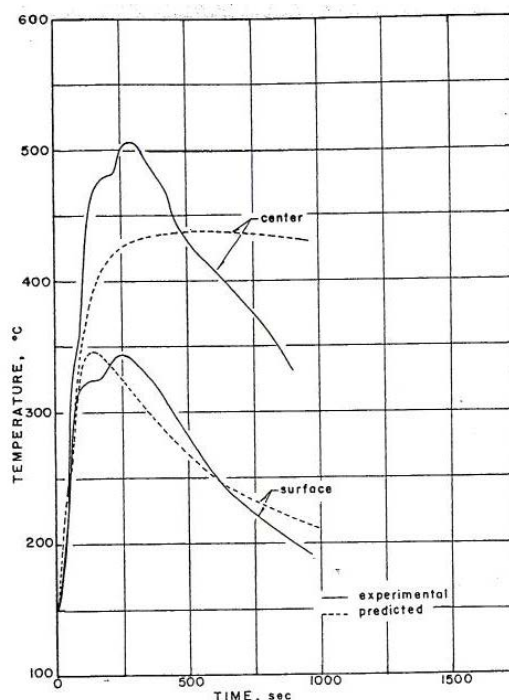


Figure 30. Courbes de températures expérimentales et prédites par le modèle de Costa et Smith à  $150^\circ\text{C}$  en surface et au centre de la pastille [73]

Dans le courant des années 90, Comurhex lance un vaste programme de modélisation des fours LC, avec les thèses de Sabatier [80], Nicole [3] et Jourde [2]. Le modèle de cœur rétrécissant avec étape limitante d'interface interne est de nouveau utilisé par Nicole qui détermine une énergie d'activation de  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur sera par la suite reprise par Jourde [2] et Scaffo [79].

Au cours de son DEA, Scaffo [79] a étudié et modélisé les cinétiques de la réaction d'hydrofluoration pour deux types d'oxydes :  $\text{UO}_2$  ex-ADU et  $\text{UO}_2$  ex-peroxyde. L'étude se déroule dans une thermobalance Setaram TGA92 sur des poudres dont la masse initiale est environ 100 mg. Les fractions massiques en HF dilué dans l'azote varient entre 10 et 25%. Les deux poudres ont des surfaces spécifiques différentes, l'ex-ADU étant bien plus réactive que l'ex-peroxyde (Figure 31).

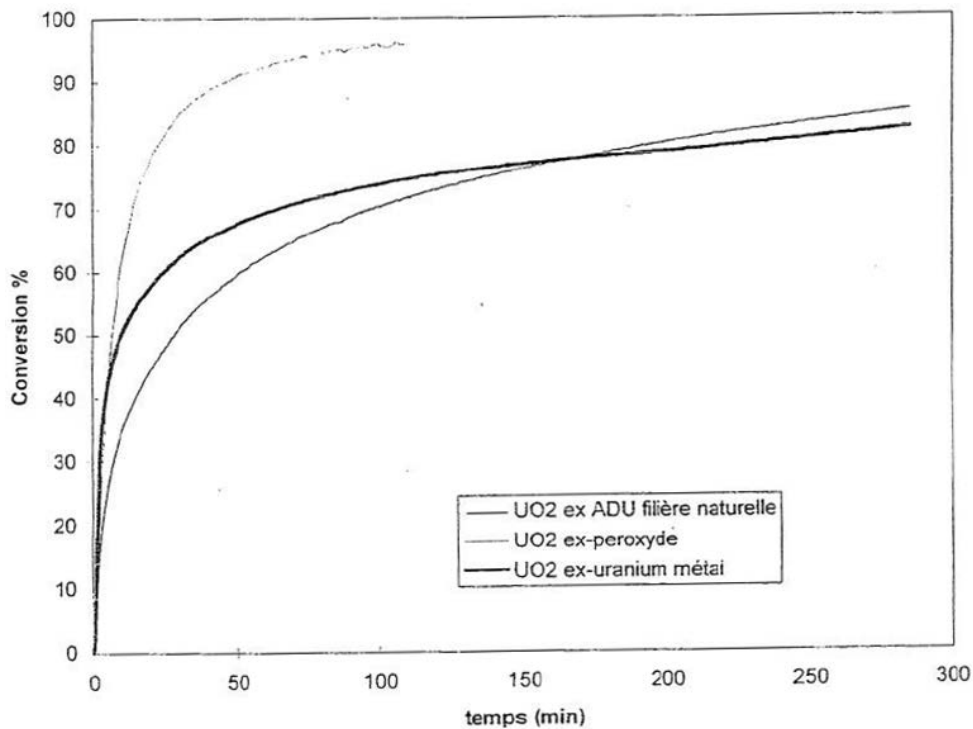


Figure 31. Comparaison de la réactivité de différents oxydes : ex-ADU, ex-peroxyde et ex-uranium métal [79]

Le modèle Boulet (cf D.3) est utilisé pour le couplage entre la cinétique chimique et les phénomènes de transport. La modélisation inclut la distribution de taille des pores déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure et représentée sur la Figure 32. Les résultats de simulation numérique ainsi que les paramètres d'optimisation ( $k_r$  et  $D_{A(Q)}$  qui représentent respectivement le coefficient de vitesse préexponentiel et le coefficient de diffusion d'HF dans  $\text{UF}_4$ ) sont donnés pour les deux oxydes à la Figure 33 dans le Tableau 9.

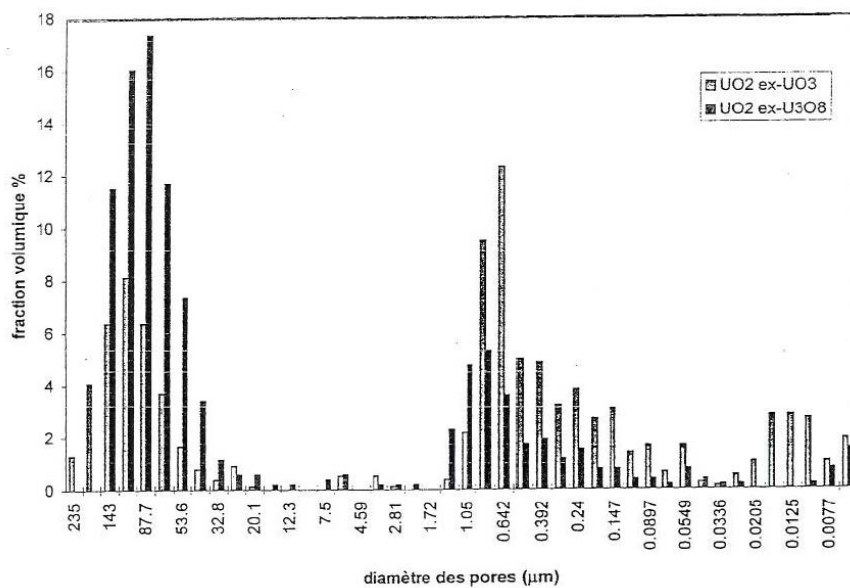


Figure 32. Distribution de taille des pores pour les dioxydes ex-ADU et ex-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [79]

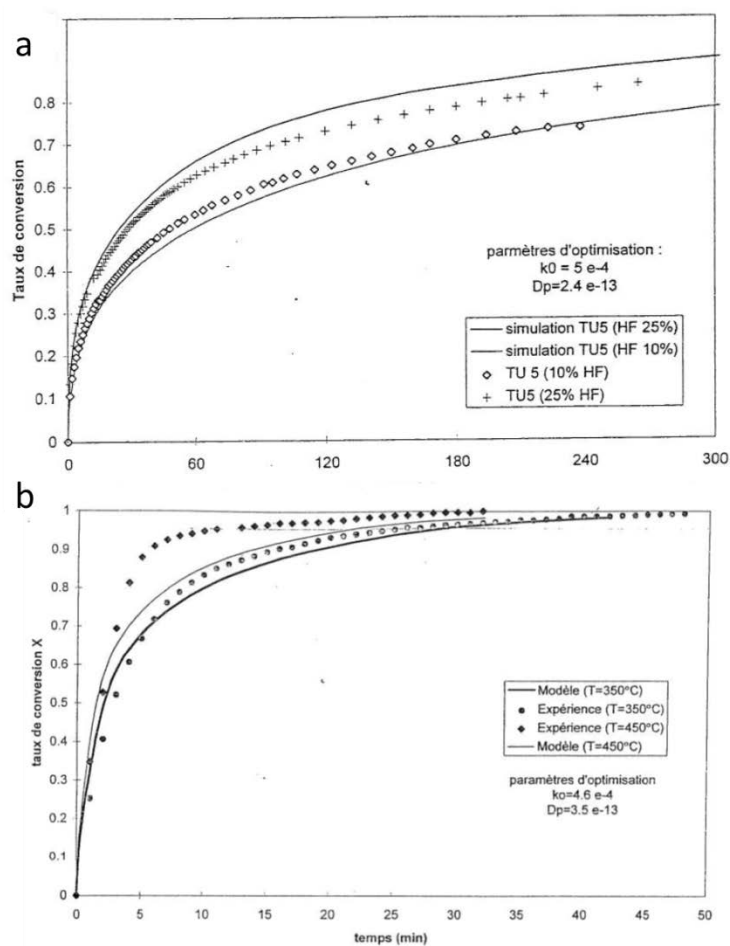


Figure 33. Comparaison modèle-expérience et paramètres d'optimisation pour les deux oxydes : ex-peroxyde (a), ex-ADU (b) [79]

Oxyde	$k_r$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_{A(Q)}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ex-ADU	$4,6.10^{-4}$	$3,5.10^{-13}$
Ex-peroxyde	$5,0.10^{-4}$	$2,4.10^{-13}$

Tableau 9. Paramètres d'optimisation du modèle boulet pour les deux oxydes ex-ADU et ex-peroxyde [79]

D'après l'auteur, les différences entre le modèle et les expériences n'excèdent pas 5%. Les paramètres d'optimisation sont relativement proches, surtout en ce qui concerne le coefficient pré exponentiel  $k_r$ . Les différences existant sur le coefficient de diffusion du gaz dans la couche d'UF<sub>4</sub> sont liées d'après l'auteur à d'éventuels défauts dans la structure cristalline de l'UF<sub>4</sub>, ou encore au fait que l'effet de la température sur la diffusion solide est négligé dans le modèle.

En 2000, Sbaffo, Patisson et al. [66] ont publié une étude qui présente des courbes simulées à 350°C qui sont plus proches des résultats expérimentaux comme le montre la Figure 34. La nature des oxydes n'est pas précisée, même si les auteurs indiquent que ces deux oxydes possèdent des porosités différentes. De plus, les paramètres d'optimisation sont identiques dans les deux cas (Tableau 10). L'ajustement des courbes calculées aux courbes expérimentales est très bon, cependant il n'est pas indiqué quelle améliorations ont été apportées au modèle.

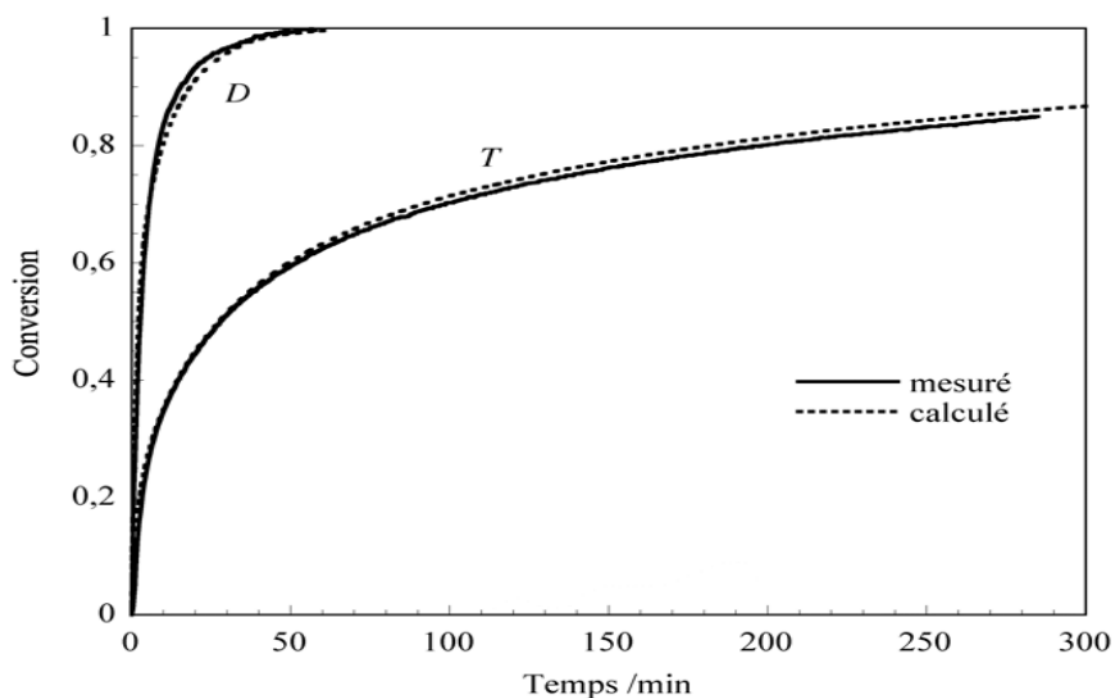


Figure 34. Comparaison expérience-modèle pour les deux oxydes D et T [66]



Oxyde	$K_0$ (m.s <sup>-1</sup> )	$D_p$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D	$6.10^{-6}$	$3,5.10^{-13}$
T	$6.10^{-6}$	$3,5.10^{-13}$

Tableau 10. Paramètres d'optimisation du modèle Boulet pour les oxydes D et T [66]

### E.3 Conclusion

Nous avons vu au cours de cette partie que plusieurs modèles ont été développés pour représenter les réactions solide-gaz avec plus ou moins de succès. Les modèles ont évolué et se sont complexifiés pour aboutir à des simulations de qualité dans certains cas. Dans certaines conditions, les simulations de la cinétique d'hydrofluoration sont satisfaisantes, toutefois on peut noter un certain nombre d'améliorations possibles :

- d'après les travaux de Tomlinson et Ellis et Roberts [38, 76], l'étape limitante est la diffusion d'HF dans la couche d'UF<sub>4</sub>. Cependant toutes les études de couplage chimie-transport [66, 73, 78, 79] ont été faites avec une étape limitante d'interface interne. Il serait donc judicieux de valider l'étape limitante de diffusion et de faire des simulations numériques pour le milieu poreux avec le modèle géométrique adéquat ;
- la prise en compte dans les modèles d'une distribution de taille des grains ;
- les conditions opératoires utilisées pour la détermination de l'énergie apparente d'activation peuvent être optimisées (masse de poudre, épaisseur du tas) ;
- l'ordre de la réaction est égal à 1, mais le lien avec le mécanisme réactionnel de croissance a peu été abordé [38] ;
- dans les équations de vitesse, l'équilibre thermodynamique de la réaction n'est pas pris en compte. Or la partie E.1 de ce chapitre montre que dans certaines conditions (haute température, pression partielle de vapeur d'eau élevée) son effet n'est certainement pas négligeable.

Les simulations de la réaction au sein d'un milieu poreux peuvent donc être améliorées grâce à un modèle géométrique validé par des expérimentations à l'échelle des gains denses en conditions isothermes et isobares, ainsi qu'un modèle physico-chimique qui tienne compte de l'écart à l'équilibre thermodynamique. Les simulations seront effectuées avec le code de calcul CIN4 développé par l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Il fait l'objet de la dernière partie de cette revue bibliographique.

## F. Le code de calcul CIN4

Le code de calcul CIN4, développé au centre SPIN de l'Ecole des mines de Saint-Etienne en partenariat avec la société Astek Rhône-Alpes, permet la modélisation multi-échelle et multi-physique des réactions hétérogènes [6]. Elle est dite multi-échelle car elle va de l'échelle du grain de poudre à celui du réacteur en passant par l'agglomérat, et multi-physique car elle couple la cinétique chimique hétérogène à l'hydrodynamique des fluides ainsi qu'aux transports diffusifs de matière et de chaleur dans les milieux granulaires.

Dans cette partie, on présentera les différentes échelles qui existent dans CIN4, les équations qui y sont associées ainsi que les paramètres à considérer, en majorité des propriétés physico-chimiques du solide et des gaz.

Puis, quelques exemples d'applications de cette approche seront décrits, tout d'abord sur la réaction de déshydroxylation de la kaolinite [6] à l'échelle du tas de poudre, puis sur deux réactions qui se déroulent sur des solides structurés en agglomérats : la carbonatation de la chaux [81] et l'oxydation sèche de nanoparticules de cuivre [82].

### F.1 Les trois échelles de modélisation

#### F.1.1 Echelle micro

L'échelle la plus petite du code CIN4 s'appelle échelle « micro ». Il s'agit en fait de l'échelle des grains denses de poudre qui réagissent en condition isotherme et isobare. La détermination du modèle cinétique se fait en appliquant la méthodologie présentée dans la partie C de ce chapitre. Ainsi, CIN4 utilise une équation de vitesse de la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, P_i) S_m(\gamma, \Phi, t, \alpha, r_0) \quad (14)$$

Le code contient une quarantaine de modèles de transformation différents, en fonction de la forme des grains, le nombre de processus mis en jeu, le mode de croissance, le sens de développement de la nouvelle phase et enfin l'étape limitant la vitesse de croissance. Les volumes molaires des différentes phases impliquées permettent de calculer le coefficient Z.

Il est également possible d'introduire les équations qui régissent les variations de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température et des pressions partielles de gaz impliqués dans la réaction.

Cette approche permet de plus de considérer une distribution de tailles des grains de la poudre.

### F.1.2 Echelle méso

La seconde échelle s'appelle « méso ». Cette échelle est celle de l'agglomérat de poudre. A ce niveau, les transports de matière et de chaleur au sein de l'agglomérat sont pris en compte. On considère uniquement les transports de type diffusif.

Dans le cas général, quel que soit le système de coordonnées, le bilan thermique sur l'agglomérat peut s'écrire :

$$\rho_{agg} C_{p_{agg}} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) = Q_T \quad (15)$$

où  $\lambda$  est la conductivité thermique de l'agglomérat et  $\rho_{agg}$  et  $C_{p_{agg}}$  représentent respectivement la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) et la capacité thermique massique ( $\text{W.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ) de l'agglomérat. Le terme  $\rho_{agg} C_{p_{agg}}$  peut s'écrire :

$$\rho_{agg} C_{p_{agg}} = \varepsilon \rho_g C_g + (1 - \varepsilon) \rho_s C_s \quad (16)$$

où  $\varepsilon$  est la porosité de l'agglomérat,  $\rho_g, C_g$  et  $\rho_s, C_s$  sont respectivement les masses volumiques et les capacités thermiques massiques de la phase gaz et de la phase solide.

La grandeur  $Q_T$  désigne la densité de sources thermiques ( $\text{W.m}^{-3}$ ) et est liée à la réaction chimique par :

$$Q_T = \Delta h_r(T) \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{d\alpha}{dt} \quad (17)$$

où  $\Delta h_r$  (en  $\text{J.kg}^{-1}$ ) et  $\frac{d\alpha}{dt}$  sont respectivement la variation d'enthalpie de la réaction et la vitesse de réaction.

Le bilan de matière diffusif sur l'agglomérat pour un constituant gazeux  $i$  s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\varepsilon}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left( -\frac{D_{i_{eff}}}{RT} \vec{\nabla} P_i \right) = Q_i \quad (18)$$

où  $D_{i_{eff}}$  est le coefficient de diffusion effectif des gaz dans le milieu poreux

$Q_i$  représente la densité de sources de matière, exprimée par :

$$Q_i = v_i \frac{(1 - \varepsilon) d\alpha}{V_{M_s} dt} \quad (19)$$

avec  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique du gaz  $i$ , et  $V_{M_s}$  le volume molaire du solide réactif.

Le bon déroulement du calcul nécessite d'imposer des conditions aux limites et des conditions initiales. Les conditions aux limites sont les suivantes :

- Température et pressions partielles de gaz constantes à l'extérieur de l'agglomérat ;
- flux de matière et de chaleur nuls au centre de l'agglomérat.

Les conditions initiales de température et de pressions partielles au sein de l'agglomérat sont choisies par l'expérimentateur. Souvent, les pressions partielles sont prises nulles et la température égale à la température extérieure.

La résolution des équations (15) et (18) nécessite de connaître un certain nombre de propriétés du solide et des gaz tels que les diffusivités effectives, les capacités thermiques, les conductivités thermiques, ainsi que la porosité de l'agglomérat. Les calculs qui permettent de déterminer ces coefficients sont développés en Annexe D.

### F.1.3 Echelle macro

L'échelle macro permet de modéliser un réacteur qui peut être une thermobalance ou un four. Dans le cas présent le solide peut être un tas de poudre ou une pastille au sein duquel sont pris en compte les phénomènes de transport externe. Ainsi en utilisant la loi de Darcy qui permet de prendre en compte les transferts convectifs des gaz, les équations du bilan thermique (20) et du bilan de matière (21) sont :

$$\rho_{agg} C_{p_{agg}} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \rho_g C_{p_g} \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) = Q_T \quad (20)$$

$$\frac{\varepsilon}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{RT} \vec{u} \cdot \vec{\nabla} P_i + \vec{\nabla} \cdot \left( -\frac{D_{i_{jeff}}}{RT} \vec{\nabla} P_i \right) = Q_i \quad (21)$$

Le maillage du four s'effectue avec le logiciel libre gmsh. La résolution des équation différentielles s'effectue par la méthode des éléments finis.

## F.2 Déshydroxylation de la kaolinite

Le code CIN4 avec couplage micro-macro a été utilisé pour modéliser la réaction de déshydroxylation de la kaolinite [6]. Perrin [4] a permis de déterminer le modèle cinétique de transformation :

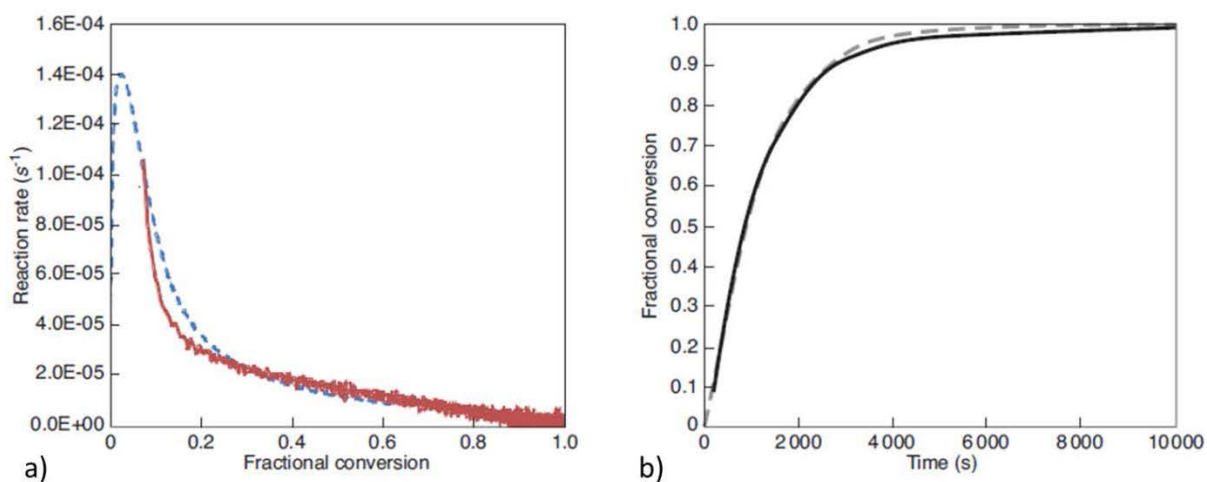
- géométrie cylindrique ;
- germination – croissance anisotrope ;
- développement interne ;
- étape limitante de diffusion.

A partir d'expériences isothermes et isobares réalisées avec quelques milligrammes de poudre, et en utilisant le modèle cinétique déterminé par Perrin, les fonctions de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et de la réactivité surfacique de croissance  $\Phi$  en fonction de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau ont été établies ( $P_{eq}$  étant la pression de vapeur d'eau à l'équilibre) :

$$\gamma = 2 \cdot 10^{23} e^{-0.0403T} \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right)^{3/2} \quad (22)$$

$$\Phi = 2 \cdot 10^{49} e^{0.1353T} \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right)^{-1/2} \quad (23)$$

Le coefficient de Pilling et Bedworth  $Z$  a été pris égal à 1, aucun changement structural ou de surface spécifique n'étant visible au cours de la réaction. Les résultats de simulation et la comparaison avec l'expérience à l'échelle micro sont présentés sur la Figure 35.



**Figure 35. Comparaison expérience (trait plein) modèle (pointillés) pour la déshydroxylation de la kaolinite. a) 420°C  $P(\text{H}_2\text{O})=7\text{hPa}$  ; b) 460°C  $P(\text{H}_2\text{O})=7\text{hPa}$  [6]**

Le même type d'expériences de thermogravimétrie a ensuite été réalisé mais en utilisant des hauteurs de tas de poudre (donc des masses initiales d'échantillon) différentes. Plus la hauteur du tas de poudre est grande, plus la vitesse globale de réaction est faible. Après avoir réalisé un maillage de la thermobalance, les auteurs ont réalisé un couplage entre les échelles micro et macro dans le code de calcul CIN4 pour simuler les vitesses de réactions pour ces tas épais de poudre. Les résultats sont présentés sur la Figure 36.

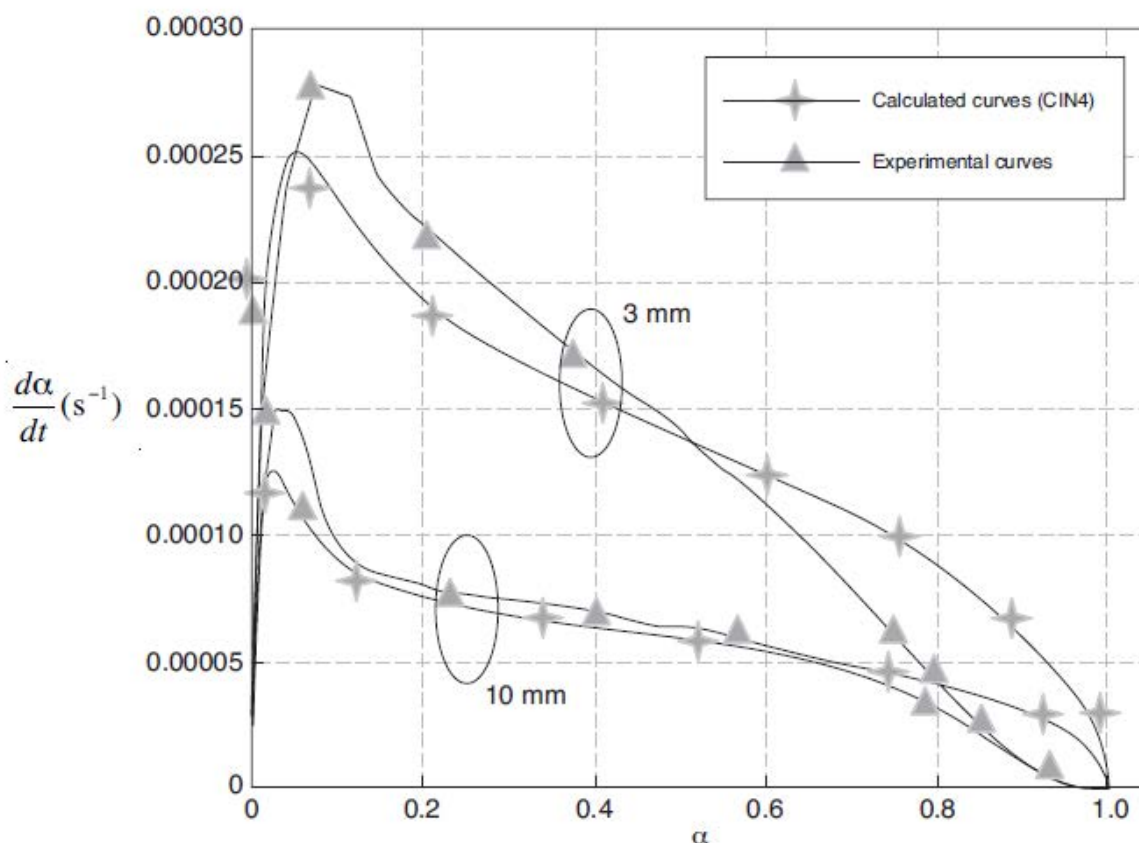


Figure 36. Comparaison expérience - modèle pour la déshydroxylation d'un tas de poudre de kaolinite [6]

Malgré des résultats plutôt satisfaisants, Favergeon et al. [6] expliquent les différences constatées par les hypothèses du modèle, en particulier la non prise en compte d'une distribution de tailles des grains, mais aussi des changements structuraux qui peuvent avoir lieu dans le milieu poreux.

### F.3 Carbonatation de l'oxyde de calcium

Rouchon a étudié la cinétique de carbonatation de l'oxyde de calcium [81]. Après avoir déterminé un modèle cinétique, elle a utilisé CIN4 pour interpréter le freinage cinétique qui a lieu en cours de réaction.

La carbonatation de CaO possède un coefficient  $Z$  égal à 2,33. Ainsi, on observe expérimentalement un ralentissement voire pour certaines pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et certaines températures, un arrêt de la réaction qui serait dû à un blocage total des pores à l'entrée de l'agglomérat [83].

Ainsi, Rouchon a décidé de prendre en compte l'évolution de la porosité du solide en fonction du degré d'avancement selon l'équation 24 et de l'implémenter dans le code de calcul :

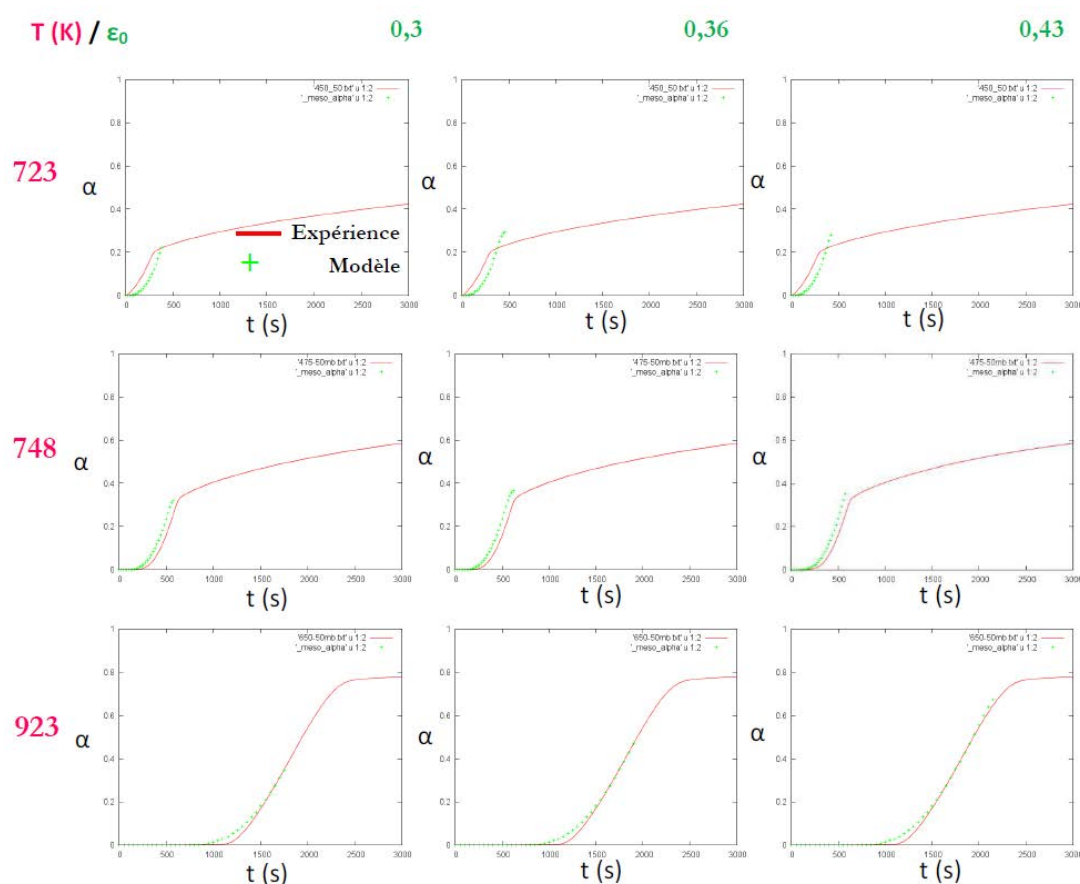
$$\varepsilon(\alpha) = 1 - (1 - \varepsilon_0)[1 + (Z - 1)\alpha] \quad (24)$$

Elle considère l'agglomérat sphérique et de taille constante, ainsi qu'une porosité initiale de 0,36 qui correspond à un empilement parfait de sphères.

Concernant l'évolution de la taille des pores, elle considère que tous les pores ont la même taille et elle détermine une expression du rayon moyen en fonction du degré d'avancement et de la température de manière empirique :

$$r_p = r_{p_0} \exp\left(\frac{\alpha}{-3,4137 \cdot 10^{-4} T + 0,26103}\right) \quad (25)$$

Après avoir calculé toutes les propriétés de transports dans le milieu poreux, la simulation de la réaction donne les résultats présentés en Figure 37.



**Figure 37. Simulation avec CIN4 de la carbonatation de l'oxyde de calcium à différentes températures et différentes porosités initiales sous 5Kpa de CO<sub>2</sub>. Comparaison expérience (rouge) modèle (vert) [81]**

On remarque que le modèle simule bien l'arrêt total de la réaction mais ne parvient pas à prédire un ralentissement. En effet, la loi d'évolution du rayon des pores implique un bouchage total à partir d'un certain degré d'avancement, ce qui en réalité n'est pas le cas. Ainsi, l'auteur conclut en apportant une perspective d'évolution du modèle qui pourrait tenir compte d'une distribution de taille des pores. Le bouchage des pores serait alors partiel et permettrait de simuler le freinage cinétique.

## F.4 Oxydation sèche de nanoparticules de cuivre

Une autre étude a fait l'objet de l'utilisation et du développement du code CIN4. Elle porte sur l'oxydation sèche de nanopoudre de cuivre. Mansour [82] a étudié et modélisé la réaction qui présente un coefficient  $Z$  égal à 1,5. La réaction se déroulant selon un développement externe, le rayon des grains augmente non seulement du fait du coefficient de Pilling et Bedworth, mais également du fait de ce développement externe. Ainsi les mêmes problématiques de freinage cinétique se sont posées, dans des proportions moindres que lors de la carbonatation de l'oxyde de calcium.

Afin de pallier le problème de blocage cinétique décrit au paragraphe F.3, et qui conduit au bouchage total des pores, Mansour a imposé une valeur en dessous de laquelle la taille de pores ne peut pas diminuer, de telle sorte que le nombre de pores reste constant au cours de la réaction (il n'y a donc pas de bouchage des pores). La comparaison expérience modèle est reportée à la Figure 38. Les différences entre les modèles de grain dense et ceux de l'agglomérat sont minimes, ce qui montre que des améliorations sont nécessaires afin de mieux reproduire les ralentissements constatés.

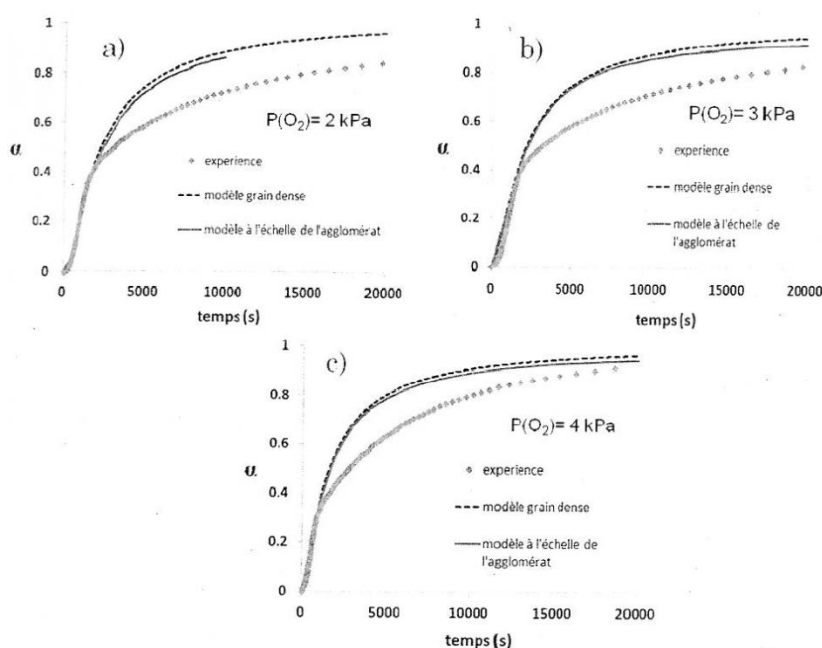


Figure 38. Comparaison expérience-modèle avec CIN4 pour l'oxydation du cuivre à 140°C,  $\epsilon_0=0.72$ ,  $R_{agg}=5\mu m$ . a) 2kPa, b) 3kPa, c) 4kPa [82]



## G. Conclusion de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique montre que la réaction d'hydrofluoration a fait l'objet de nombreuses études car c'est une réaction essentielle dans le cycle du combustible nucléaire. Les aspects thermodynamiques et cinétiques ont fait l'objet d'études expérimentales assez poussées qui ont permis de mieux comprendre la réaction. Ainsi, la réaction est d'ordre 1 par rapport au fluorure d'hydrogène. L'étape qui limite la vitesse de croissance semble être une étape de diffusion. Des limitations cinétiques dues à l'équilibre thermodynamique ou au frittage à haute température ont bien été mentionnées, mais ne sont pas intégrées dans les modèles cinétiques.

Les essais de modélisation cinétique de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium sont concluants mais ne s'adaptent pas à tout type de matériau, les hypothèses de modélisation étant trop contraignantes. De plus, les modélisations se sont plus concentrées sur les phénomènes de transport et d'évolution de la porosité qu'à la cinétique intrinsèque de transformation des grains de poudre.

Les études menées avec CIN4 ont permis de constater que ce code de calcul est un outil de modélisation puissant car il permet de coupler plusieurs échelles et plusieurs phénomènes physiques (chimie, transport) avec succès, comme pour la déshydroxylation de la kaolinite. Cependant la prise en compte de l'évolution de la structure poreuse des matériaux reste à améliorer.

Ainsi une première étape de ce travail de thèse sera d'effectuer une étude expérimentale et de modélisation à l'échelle des grains denses de poudre. Les résultats de modélisation à l'échelle « micro » dans CIN4 permettront de visualiser d'éventuels écarts expérience-modèle. Le coefficient Z étant égal à 1,88, on s'attend à avoir un ralentissement cinétique du même type que celui rapporté pour l'oxydation du cuivre. Dans ce cas, il sera intéressant de modifier CIN4 de façon à introduire une distribution de taille de pores à l'échelle de l'agglomérat et son évolution au cours de la réaction. Ce couplage micro-méso sera la première étape vers une modélisation plus complète qui consiste en un couplage micro-méso-macro sur un tas de poudre ou un comprimé de poudre.

## Chapitre 2 Etude cinétique et modélisation à l'échelle des grains denses

---

L'étude cinétique et la modélisation à l'échelle micro comporte une première partie expérimentale qui combine l'étude thermogravimétrique de la transformation de l' $\text{UO}_2$  en  $\text{UF}_4$  avec la caractérisation des solides avant, pendant et après la réaction.

La seconde partie concerne la modélisation cinétique, avec la réalisation des tests cinétiques, la recherche du modèle géométrique, puis la proposition du mécanisme réactionnel qui aboutit à l'écriture de l'équation de vitesse de la réaction.

La dernière étape consiste à simuler des courbes cinétiques avec CIN4 et de les comparer aux courbes expérimentales afin de valider le modèle.

### A. Etude expérimentale

#### A.1 Caractérisation des poudres initiales

La première étape d'une étude de modélisation en cinétique hétérogène consiste à caractériser les poudres initiales. Après avoir rappelé les différentes techniques utilisées, on justifiera le choix du matériau initial et on montrera quelles sont les différences morphologiques et texturales entre les différentes poudres d'oxydes d'uranium.

##### *A.1.1 Récapitulatif des techniques de caractérisation*

La caractérisation complète d'une poudre requiert plusieurs techniques analytiques complémentaires. Chacune d'entre elles apporte des informations différentes et leur complémentarité permet in fine d'avoir une description précise des propriétés physico-chimiques du matériau. L'ensemble de ces techniques et des propriétés auxquelles elles permettent d'accéder sont résumés dans le Tableau 11.

Technique	Information recherchée
Diffraction des rayons X (DRX)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure cristalline</li> <li>- Quantification des phases cristallisées</li> </ul>
Microscopie électronique à balayage (MEB)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat d'agglomération</li> <li>- Forme et dimensions des grains</li> <li>- Porosité sur coupe plan polie</li> </ul>
Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Homogénéité chimique élémentaire</li> <li>- Cartographies sur coupe plan polie</li> </ul>
Microscopie électronique à transmission (MET)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Morphologie des grains</li> <li>- Taille des cristallites</li> <li>- Porosité intragranulaire (qualitative)</li> </ul>
Granulométrie laser	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Répartition des tailles des agglomérats</li> </ul>
Isotherme d'adsorption de gaz (BET, BJH)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface spécifique</li> <li>- Micropores et mésopores</li> </ul>
Tomographie Focused Ion Beam couplé au MEB (FIB-SEM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Porosité par reconstruction 3D d'un agglomérat</li> <li>- Distribution de taille de pores, surface spécifique</li> </ul>

**Tableau 11. Récapitulatif des techniques de caractérisation, ainsi que des principales informations qu'elles délivrent**

### A.1.2 Choix du solide initial

Le matériau fourni par AREVA pour effectuer l'étude cinétique de l'hydrofluoration est le trioxyde d'uranium issu de la calcination à 400°C de diuranate d'ammonium.

Comme tout composé industriel, sa pureté et ses propriétés morphologiques sont souvent hétérogènes. Nous verrons au cours de cette étude de caractérisation que cette hétérogénéité induit des difficultés dans la définition d'un faciès de grain dense. Afin d'obtenir un matériau plus homogène et plus simple à modéliser, il a été décidé de faire subir un traitement thermique au trioxyde d'uranium à 700°C sous argon pendant 10 heures. Le produit obtenu est l'octoxyde de triuranium ( $U_3O_8$ ). L'objectif de cette calcination est multiple :

- homogénéiser la microstructure du matériau ;
- supprimer la mésoporosité de l'échantillon grâce au préfrittage associé au traitement thermique ;
- réduire la surface spécifique du composé afin d'avoir une réactivité plus faible en hydrofluoration.

Une fois le modèle cinétique déterminé sur ce matériau, il sera possible de tester le modèle sur des oxydes qui présentent des différences de morphologie et de structure poreuse. La Figure 39 résume l'ensemble des transformations qu'a subi le trioxyde d'uranium jusqu'à

l'hydrofluoration. Tous les oxydes présentés sur cette figure ont été caractérisés. Les propriétés du dioxyde d'uranium sont celles qui serviront à la détermination d'un modèle cinétique. Les transformations (calcination, réduction et hydrofluoration) ont été suivies par thermogravimétrie.

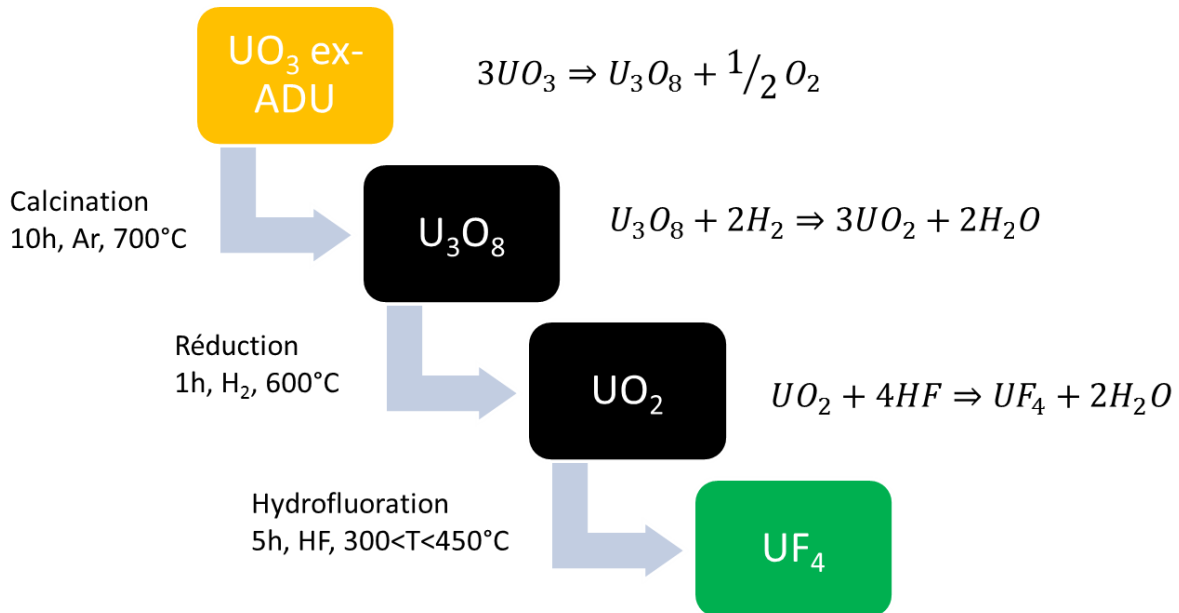


Figure 39. Etapes de transformation de la poudre industrielle

### A.1.3 Etude par microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission [84] permet d'accéder à certaines informations sur la cristallinité, la porosité ou encore la forme des grains d'une poudre. Le principe étant basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons transmis au travers d'un échantillon ultramince, la porosité apparaît par contraste du fait d'une épaisseur ou quantité de matière plus faible de l'échantillon. L'appareil utilisé est un JEOL JEM 2010F URP22. La Figure 40 montre que les grains du trioxyde d'uranium industriel provenant de la calcination de diuranate d'ammonium sont poreux (mésopores dont la taille est de l'ordre de 15 nm). Suite à leur calcination en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, les échantillons se sont densifiés par diffusion et disparition de la porosité intragranulaire. Cette caractéristique de grain dense est conservée au cours de la réduction en dioxyde d'uranium.

### A.1.4 Etude par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de mettre en évidence l'état d'agglomération et d'agrégation de la poudre. Ainsi en recoupant les informations des deux types de microscopie, il est possible de définir une morphologie de grain dense. L'appareil

est un Carl Zeiss Merlin équipé d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un analyseur EDS Oxford. La Figure 41 montre la microstructure des trois oxydes  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$  à différents grossissements.

La microstructure de l' $\text{UO}_3$  présente des hétérogénéités, ainsi qu'une structure poreuse qui rend difficile l'attribution d'une forme de grain simple. Suite à la calcination du trioxyde en octooxyde d'uranium, les grains ont coalescé pour atteindre des tailles de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Ainsi les pores qui se trouvaient au sein des grains ont disparu (mésopores). Un phénomène de préfrittage de la poudre s'est donc produit, et l'obtention d'un oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  plus homogène permet de mettre en évidence une morphologie proche de la sphère.

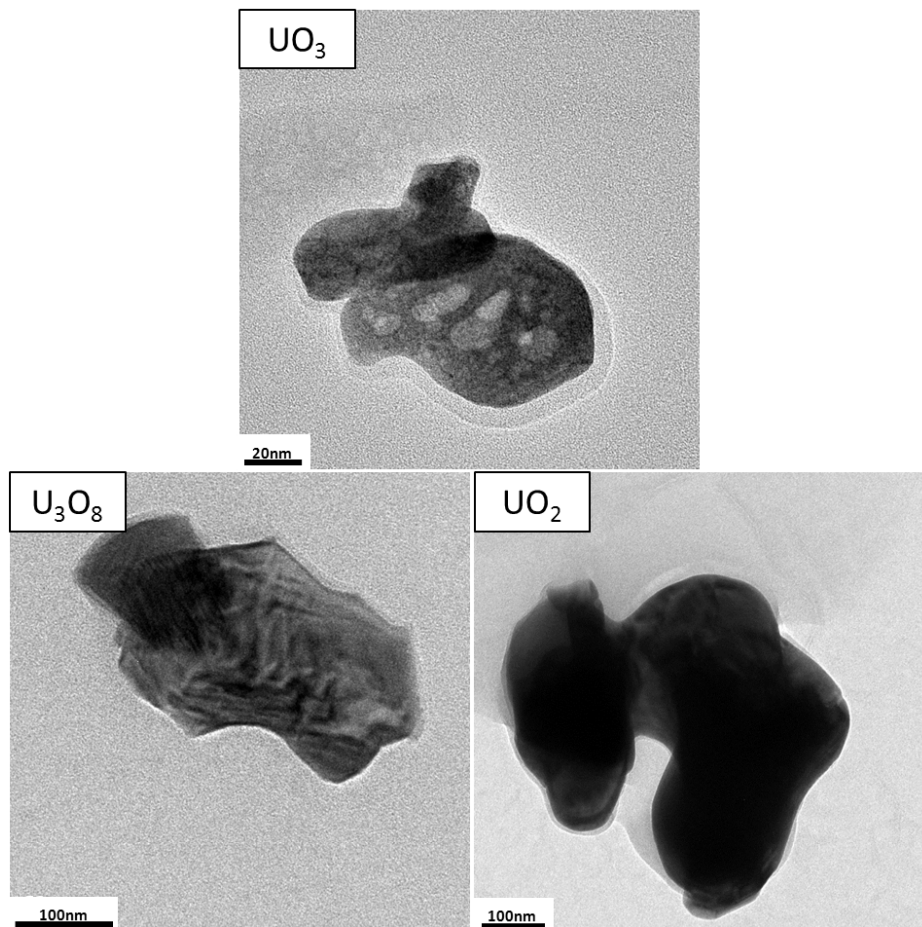


Figure 40. Images au microscope électronique à transmission des trois oxydes :  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_2$

Enfin au cours de la réduction en  $\text{UO}_2$ , il n'y a pas de changements morphologiques majeurs, les grains de poudres gardent leur taille et leur forme sphérique. Cette forme simplifiée est celle qui se rapproche le plus de la réalité. Toutefois l'introduction d'un facteur de forme (circularité par exemple) apporterait plus de précision dans la caractérisation de cette poudre. Des clichés montrant les agglomérats de poudre sont présentés sur Figure 42. La taille des agglomérats ne change pas de manière significative entre les trois oxydes présentés.



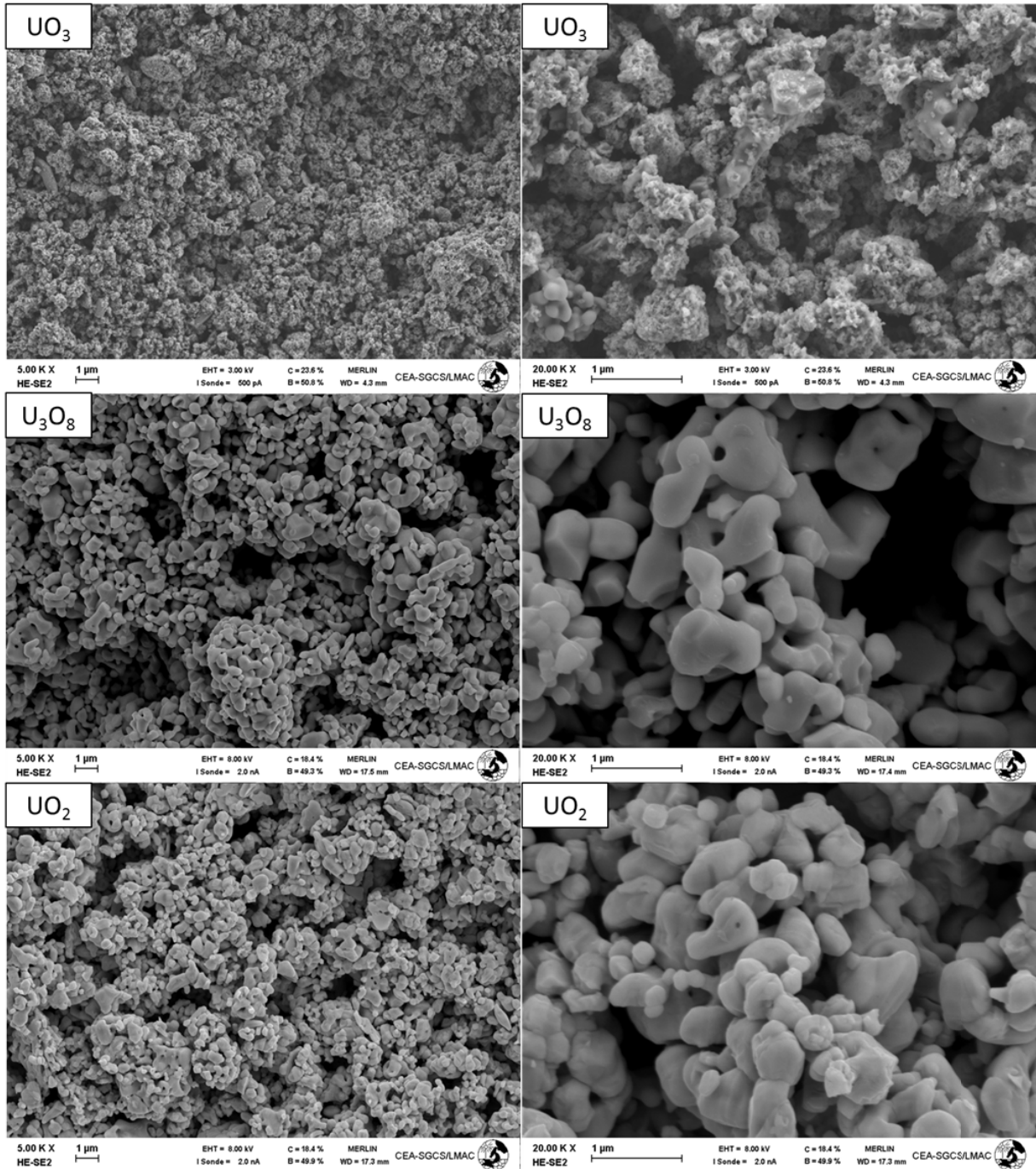


Figure 41. Microstructure des trois oxydes prises au MEB à deux grossissements : X5000 et X20000

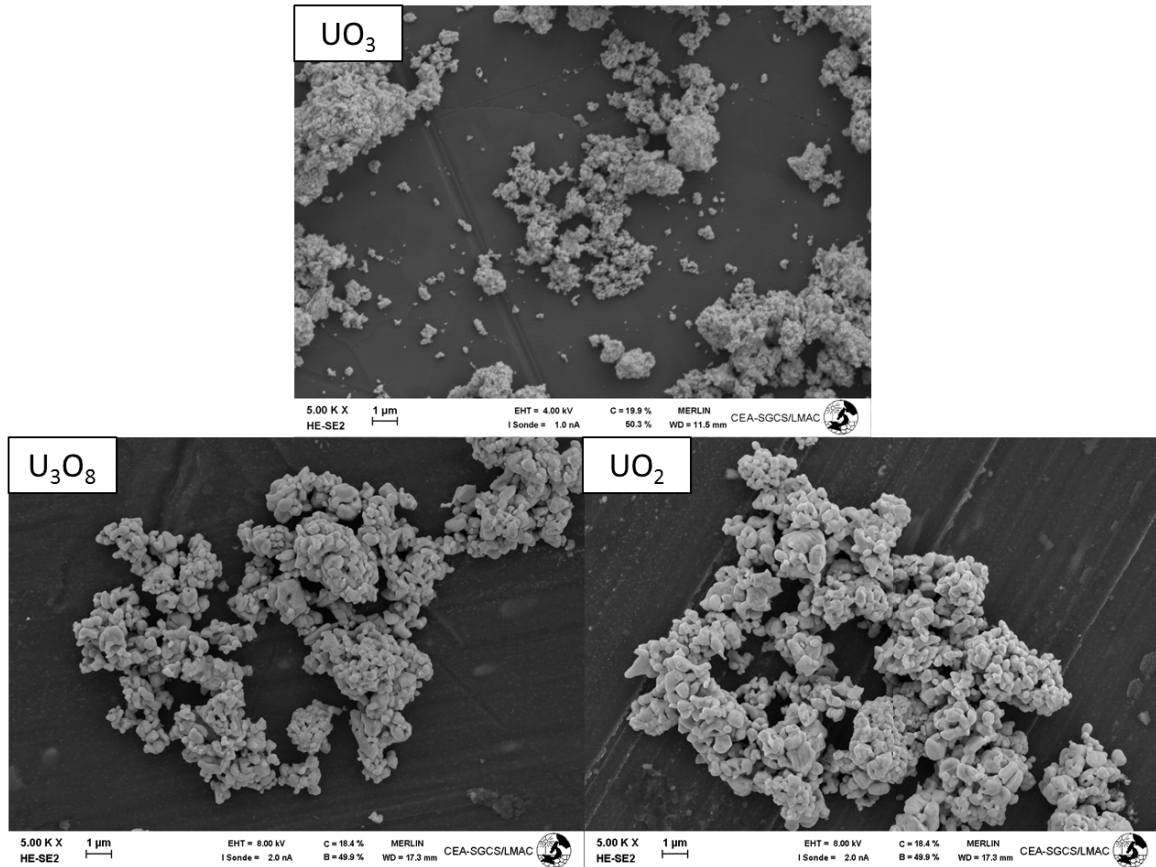


Figure 42. Etat d'agglomération des trois oxydes (X5000)

### A.1.5 Etude diffractométrique

La diffraction des rayons X sur poudre permet d'une part d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon, d'autre part d'étudier la cristallinité des grains. En effet, la largeur des pics est directement reliée à la taille des cristallites. L'appareil de mesure est un Bruker D8 Advance qui utilise la raie  $K\alpha$  du cuivre comme faisceau incident.

Sur la Figure 43, la cristallinité diffère entre le trioxyde d'uranium et les échantillons ayant été calcinés puis réduits. Par application de la formule de Scherrer (équation 26), il est possible de calculer la taille des cristallites (Tableau 12) [49]. La calcination a aussi permis à la matière de se réorganiser (diffusion des défauts, grossissement des cristallites), la taille des cristallites passant de 20 à 80 nm en moyenne.

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (26)$$

Où  $L_{hkl}$  est la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (h,k,l),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur de la raie, et  $\theta$  l'angle de Bragg au sommet de la raie.

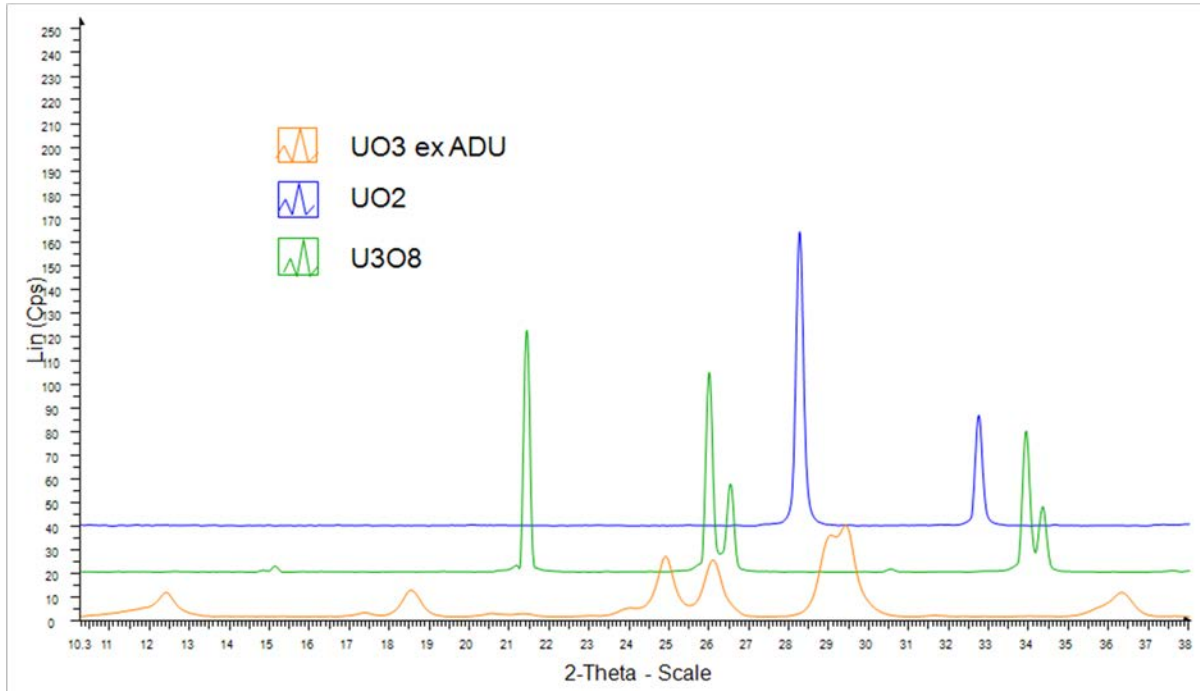


Figure 43. Diffractogrammes des trois oxydes

Oxyde	2θ (°)	largeur FWHM (°)	h,k,l	L(hkl) (nm)
UO <sub>3</sub>	18,52	0,496	2,1,0	17
	24,90	0,466	0,4,0	19
	26,10	0,482	0,2,1	18
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	21,37	0,1	1,0,0	85
	25,95	0,109	0,1,3	81
	33,93	0,136	1,1,3	70
UO <sub>2</sub>	28,26	0,137	1,0,0	66
	32,74	0,128	0,1,3	74

Tableau 12. Evolution de taille des domaines cohérents pour les trois oxydes étudiés.

### A.1.6 Isothermes d'adsorption d'azote

Divers types d'exploitation des isothermes d'adsorption/désorption de gaz à leur température de liquéfaction (77K pour l'azote) donnent accès à des informations sur la porosité et la surface spécifique de la poudre [49]. Plusieurs traitements mathématiques des



phénomènes physiques d'adsorption du gaz à la surface du matériau ont été développés et sont utilisés: c'est notamment le cas de la méthode BET (du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmett et Teller), de la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) et de la « méthode t ».

La méthode BET permet d'accéder à l'aire développée par la surface du solide, appelée aire ou surface spécifique, notée  $S_{BET}$  et exprimée en  $m^2.g^{-1}$ . La méthode BJH s'applique aux échantillons dont les isothermes de désorption possèdent une hystérésis, et permet d'accéder à la répartition de taille des mésopores. Enfin l'application de la « méthode t » permet de mettre en évidence l'existence de micropores, et d'accéder au volume microporeux exprimé en  $cm^3.g^{-1}$ , ainsi qu'à la surface externe du solide, pores exclus. Enfin, ces méthodes ne permettent pas d'accéder aux macropores ( $d > 50$  nm) dont la technique la plus couramment utilisée pour les caractériser est la porosimétrie par intrusion de mercure.

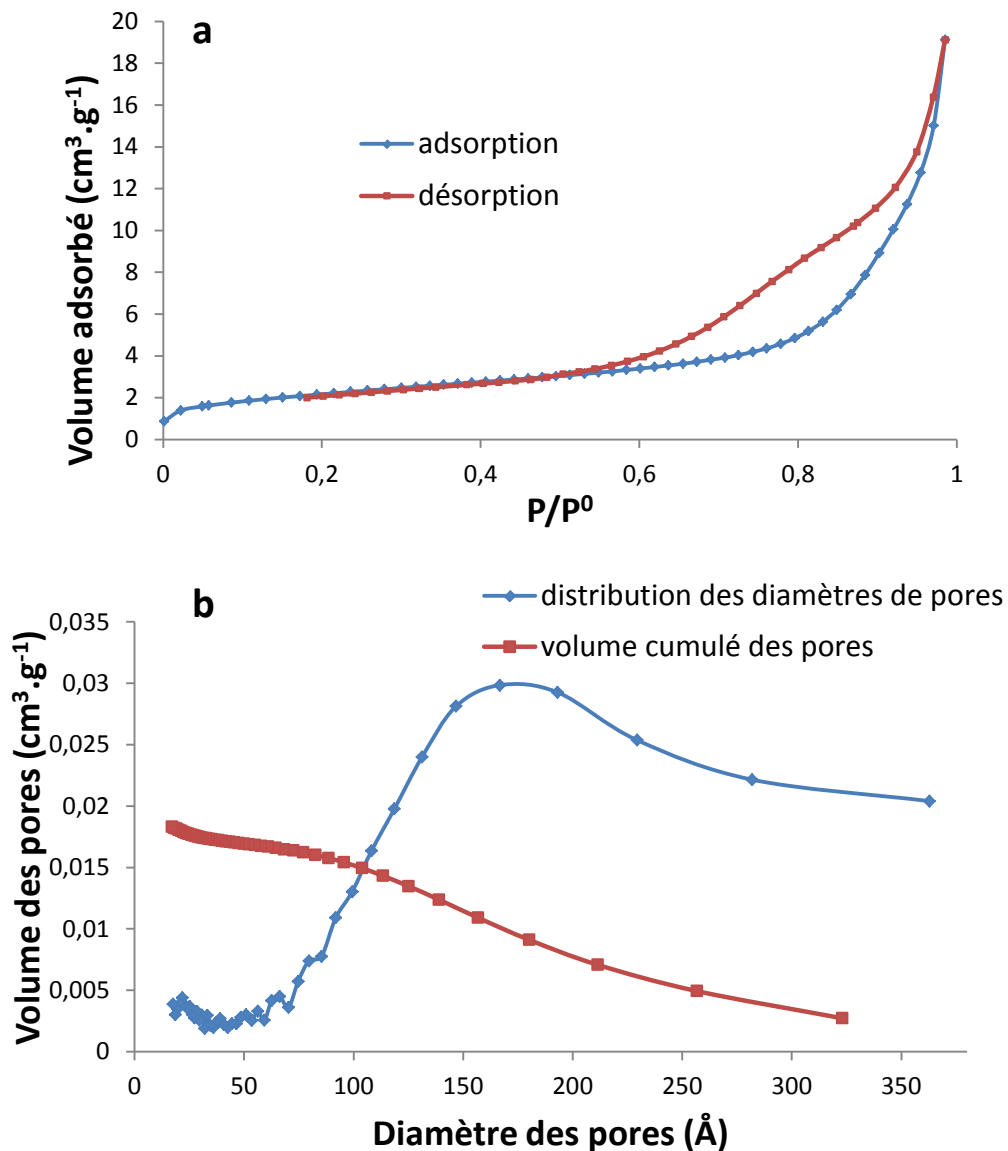


Figure 44. Résultats d'adsorption d'azote pour l'UO<sub>3</sub> ex-ADU. a) Isotherme complet adsorption/désorption b) Distribution de taille des mésopores par la méthode BJH

L'appareil utilisé est un Micromeritics ASAP 2020. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K du trioxyde d'uranium (Figure 44a) est de type IV selon la classification IUPAC, c'est-à-dire qu'il présente une hystérésis lors de la désorption, ce qui est caractéristique de la présence de mésopores. La Figure 44b donne la répartition de diamètre de pores obtenue par application de la méthode BJH. Les mésopores sont centrée sur 15 nm, ce qui est en adéquation avec les pores observés par MET (Figure 40).

La Figure 45 présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K de l'octooxyde de triuranium et du dioxyde d'uranium. Ces deux isothermes sont presque identiques et sont de type II selon la classification IUPAC, c'est-à-dire que les échantillons ne possèdent pas de mésopores. Les résultats sont résumés dans le Tableau 13. Conformément aux isothermes, la surface spécifique obtenue par BET diminue lors du passage du trioxyde à l'octooxyde d'uranium, puis elle reste constante au cours de la réduction, aux incertitudes de mesure près. Cette diminution est principalement due à la fermeture des mésopores du trioxyde d'uranium lors de la calcination à 700°C. Les valeurs supérieures à 100 de la grandeur C montent que pour toutes ces poudres, n'y a pas de microporosité, ce qui est confirmé par les valeurs très faible de volume microporeux calculées par la méthode t.

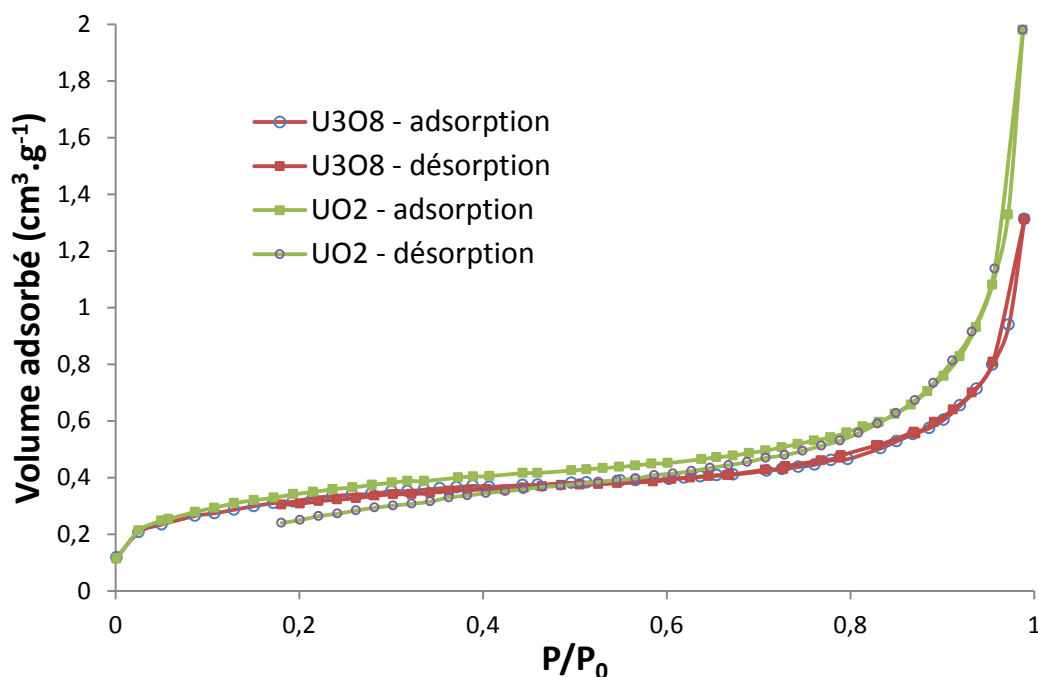


Figure 45. Isothermes complets d'adsorption d'azote pour  $U_3O_8$  et  $UO_2$ . Les isothermes sont de type II, les poudres ne contiennent pas de mésopores.

La connaissance de  $S_{BET}$  est particulièrement intéressante en modélisation cinétique car elle permet de définir une taille moyenne de grains denses pour des géométries simples de

grains. L'équation 27 permet de déterminer le rayon des grains denses sphériques pour l'UO<sub>2</sub>, dont la valeur de 220 nm est cohérente avec les observations MEB et MET.

$$r_g = \frac{3}{\rho S} = 220 \text{ nm avec } \rho = 10,97 \text{ g.cm}^{-3} \quad (27)$$

	UO <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	UO <sub>2</sub>
Type d'isotherme	IV	II	II
C	117	452	197
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	7,7	1,1	1,2
Mésoporosité (2<dp<40nm) (μL/g)	26 (centrée sur 15nm)	0	0
Microporosité (dp<2nm) (μL/g)	3	2	3
Volume poreux total (μL/g)	29	2	3

Tableau 13. Résultats de l'analyse par BET et BJH sur les trois oxydes. La surface spécifique diminue lors de la calcination, et les mésopores disparaissent. On note l'absence de micropores.

### A.1.7 Etude granulométrique

La technique la plus utilisée pour déterminer la distribution de tailles de particules est la granulométrie laser. Le principe repose sur la diffraction d'un faisceau laser par les particules de poudre et la récupération du signal diffracté par des détecteurs [85]. L'appareil utilisé est un Coulter LS100 fonctionnant par voie liquide. Les résultats en volume sont représentés sur la Figure 46.

Il existe une forte similitude entre le trioxyde et le dioxyde d'uranium, avec une population de particules centrée aux alentours de 3-4 microns. Elle est légèrement moins resserrée et décalée vers les grosses particules pour le dioxyde, mais ces différences ne sont pas significatives. Quelques grosses particules, qui représentent un volume non négligeable, sont également visibles mais leur nombre est négligeable. Leur présence peut provenir d'un

phénomène de réagglomération, d'un mauvais broyage ou d'un temps de passage trop faible aux ultrasons.

Ces résultats de granulométrie laser ne permettent pas de déterminer une taille de grain dense de poudre, mais plutôt une distribution de taille des agglomérats. Si l'on compare avec les clichés MEB de la Figure 42, on remarque que les ordres de grandeurs sont comparables (quelques micromètres).

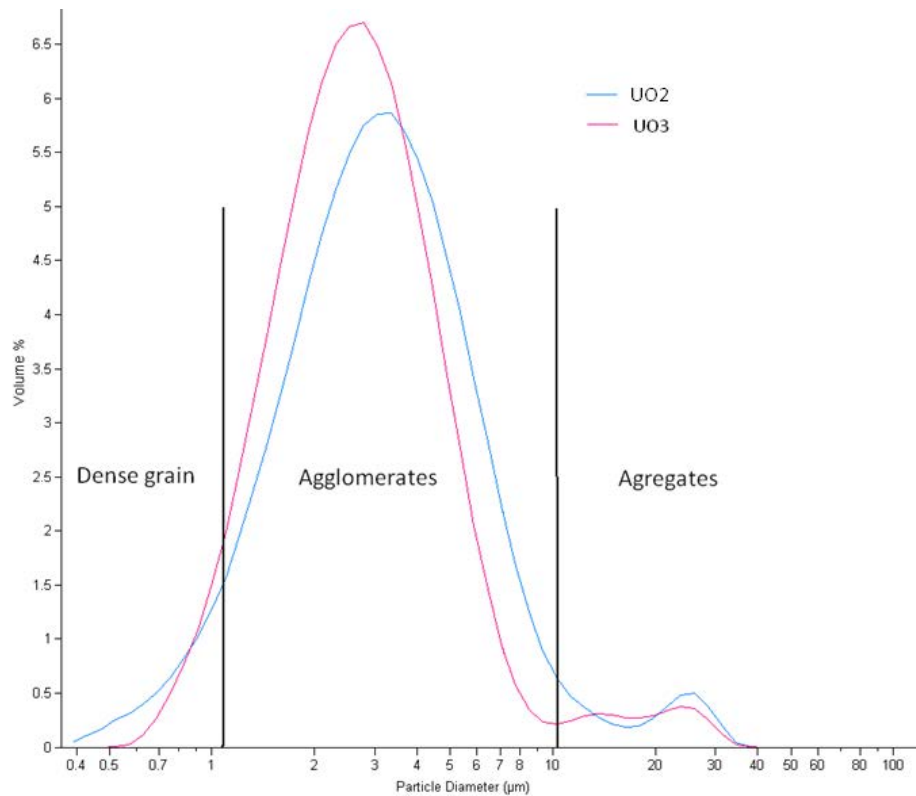


Figure 46. Distribution de taille des agglomérats pour le trioxyde et le dioxyde d'uranium

Afin de déterminer la distribution en taille des grains denses de poudre, une technique d'imagerie couplée à l'analyse d'image est utilisée. Les détails de la procédure expérimentale sont disponibles dans l'Annexe B. La Figure 47 montre la distribution de la taille des grains d'UO<sub>2</sub> en nombre et en volume. Elle a été déterminée sur une pastille d'UO<sub>2</sub>, sur une population totale de 33600 grains détectés sur une zone de l'ordre de 500 µm<sup>2</sup>.

Le calcul de la surface spécifique à partir de la distribution en volume donne 1,38 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui est proche de la valeur déterminée par BET (1,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). De plus, la distribution est centrée sur 200 nm, ce qui est proche de la valeur moyenne obtenue à partir de la mesure BET (équation 27). Le volume des gros grains n'est pas négligeable alors que celui des petits, pourtant plus nombreux, est très faible.

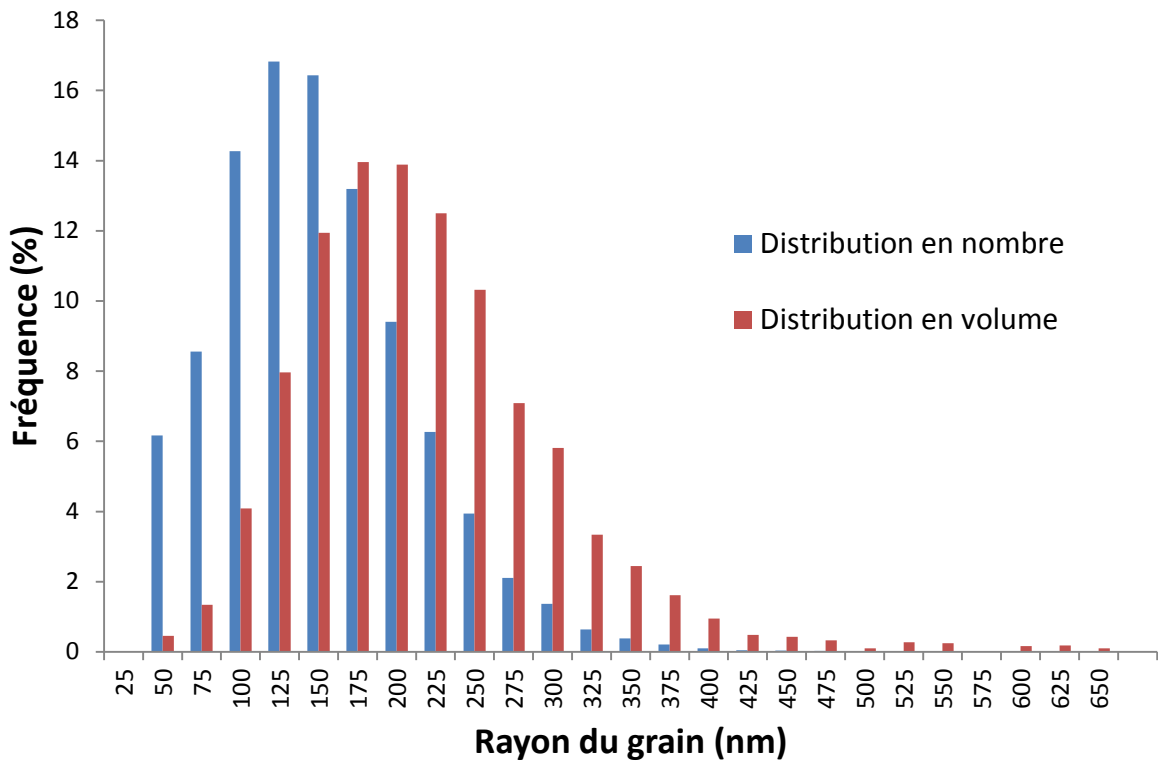


Figure 47. Distribution de taille des grains denses d'UO<sub>2</sub>

### A.1.8 Conclusion

Cette partie a permis de caractériser les poudres initiales d'oxydes d'uranium. Les étapes de calcination et réduction aboutissent à l'obtention de dioxyde d'uranium dont la forme et la taille des grains ont été déterminées. Les propriétés morphologiques et texturales de ce solide sont adaptées à la définition d'un modèle cinétique. En effet, la poudre est homogène et les grains possèdent une forme sphérique et une distribution en rayon centrée autour de 200 nm. Les résultats obtenus par différentes techniques sont cohérents entre eux (BET, MEB, MET, granulométrie).

La partie suivante présente l'ensemble de l'étude thermogravimétrique. C'est cette méthode expérimentale qui assure le suivi de la réaction, et permet d'en déduire les courbes de vitesses en fonction du temps.

## A.2 Etude thermogravimétrique

Le suivi de la réaction s'effectue par analyse thermogravimétrique [86] au sein d'une thermobalance Setaram Setsys Evolution 2400. Cet appareil, qui a été modifié pour résister aux conditions corrosives liées à l'utilisation de fluorure d'hydrogène, permet de suivre les variations de masse d'un échantillon au cours du temps.

Après avoir vérifié le caractère pseudo-stationnaire de la réaction (cf paragraphe B.1.1 de ce chapitre), le calcul du degré d'avancement de la réaction au cours du temps s'effectue via l'équation 28.

$$\alpha(t) = \frac{m(t) - m_0}{\Delta m_{th}} \quad (28)$$

où  $m(t)$  représente la masse de l'échantillon à un instant  $t$ ,  $m_0$  la masse initiale de l'échantillon, et  $\Delta m_{th}$  la variation de masse pour une transformation complète en  $UF_4$ . Cette dernière est calculée par l'équation 29 au moyen des masses molaires d' $UO_2$  et d' $UF_4$  respectivement égales à 270 et 314  $g \cdot mol^{-1}$ .

$$\Delta m_{th} = 100 \frac{M_{UF_4} - M_{UO_2}}{M_{UO_2}} m_0 \quad (29)$$

D'après l'équation ci-dessus, la prise de masse théorique, c'est-à-dire celle correspondant à une transformation complète du solide, vaut 16,29 %. L' $UO_2$  provenant d' $U_3O_8$  calciné à 700°C, il sera considéré comme exempt de toute impureté chimique.

### A.2.1 Définition du protocole expérimental

#### A.2.1.i Schéma de la thermobalance

Contrairement à une thermobalance classique, l'arrivée des gaz se fait par le bas du four, ceci afin d'éviter toute remontée de gaz dans la tête de la balance, ce qui endommagerait irréversiblement l'outil de mesure.

L'ensemble des lignes de gaz susceptibles de contenir du fluorure d'hydrogène sont maintenues à une température de 80°C, afin d'éviter la condensation ( $T_{éb}=20^\circ C$ ) dans les

tuyauteries. Le by-pass est utilisé avant de démarrer l'hydrofluoration afin de stabiliser le débit d'HF. Ainsi lors de la réouverture du by-pass, le régime transitoire permettant d'atteindre une pression d'HF constante est plus court et répétable. L'ouverture et la fermeture des vannes de gaz se font manuellement.

A la sortie de la thermobalance (Figure 48), une vanne de régulation de pression permet d'assurer un léger vide au sein du four (30 mbar en dessous de la pression atmosphérique). En effet, l'installation possède un système d'abattage des gaz de l'installation qui fonctionne sous vide.

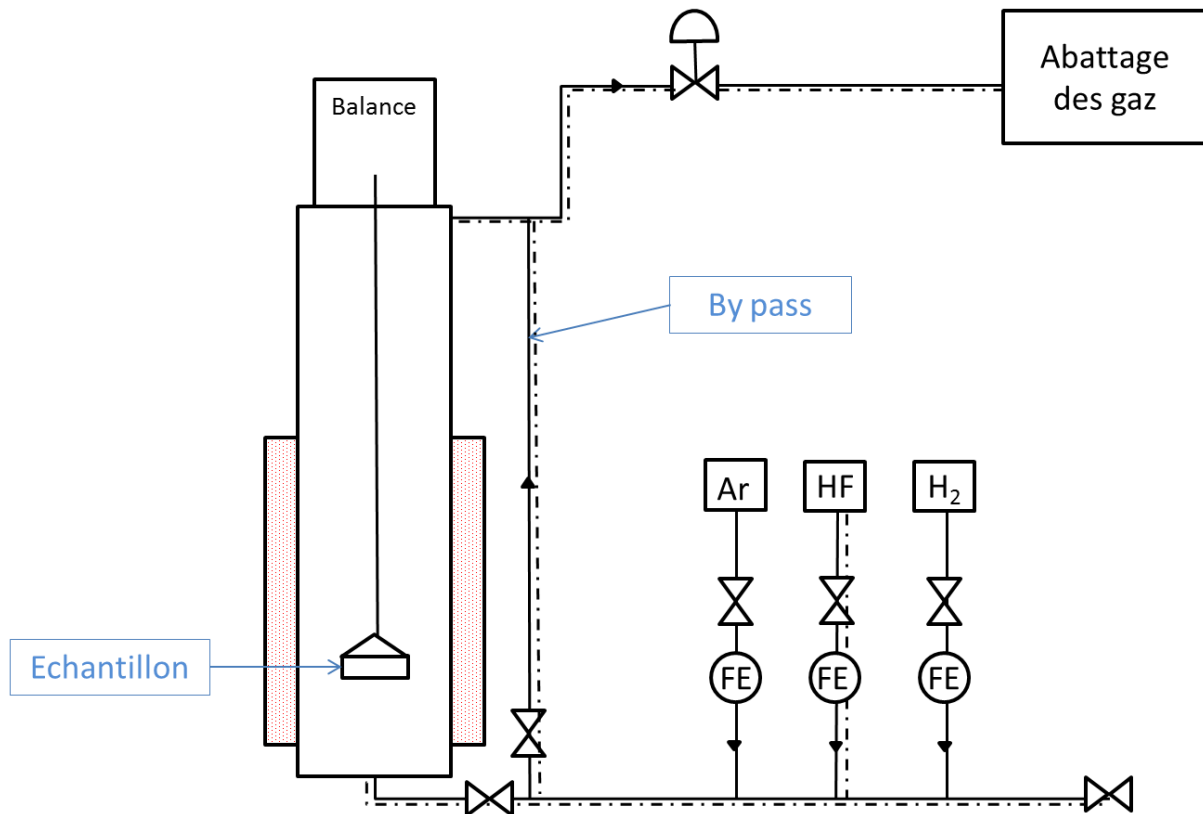


Figure 48. Schéma de la thermobalance Setaram Setsys fonctionnant sous HF

### A.2.1.ii Préparation de la poudre

La poudre d' $U_3O_8$ , de masse comprise entre 10 et 20 mg a été préalablement broyée. La balance est équipée de suspentes et d'un creuset en platine, ce qui assure une bonne résistance à la corrosion sous HF.

### A.2.1.iii Conditions expérimentales

Les deux réactions de réduction et d'hydrofluoration sont effectuées successivement sans ouvrir la thermobalance afin d'éviter toute réoxydation d' $UO_2$  par contact avec l'oxygène de l'air. Après avoir vérifié par bilan massique que la réduction sous hydrogène est complète, on utilise le protocole expérimental suivant :

- chauffe sous hydrogène, puis palier d'une heure à 600°C,

- palier à la température de l'isotherme d'hydrofluoration sous argon,
  - by-pass de la thermobalance,
  - mise en route et stabilisation du débit d'HF,
  - coupure du by-pass et démarrage de l'hydrofluoration
- Ce protocole est explicité sur le schéma de la Figure 49.

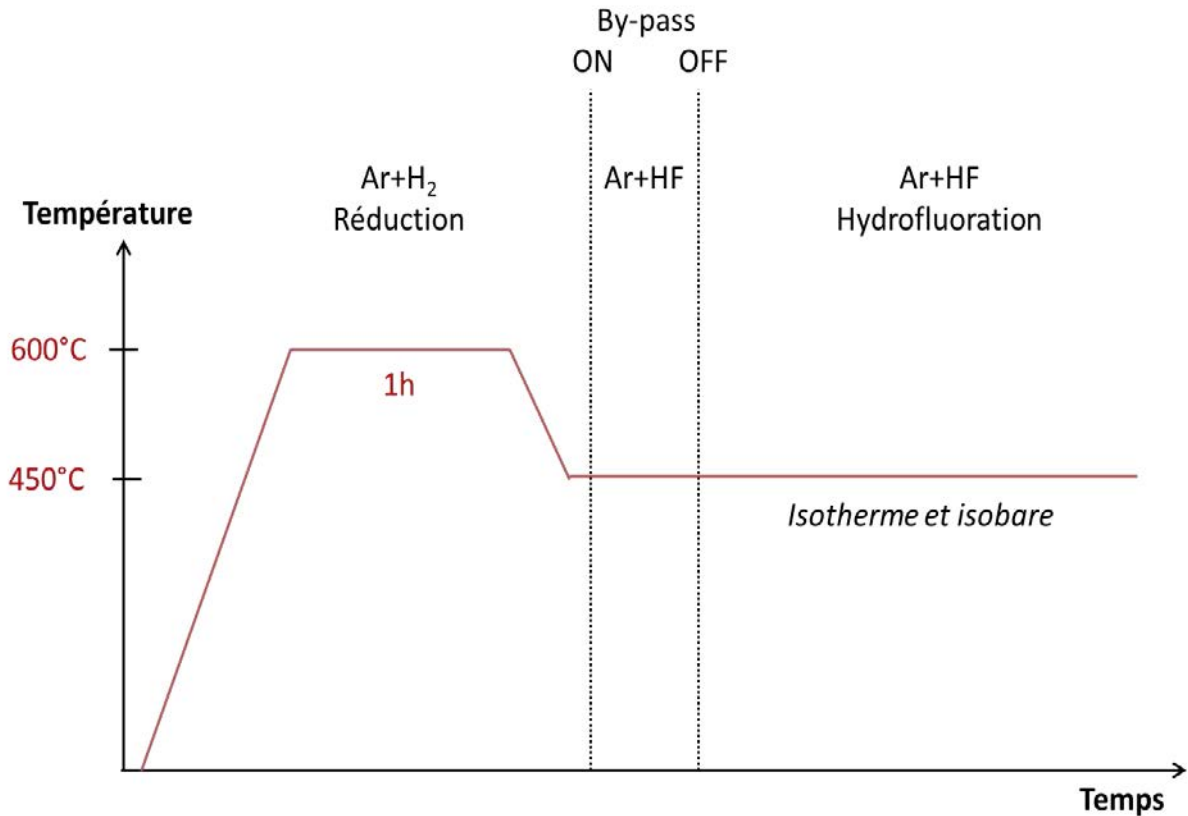


Figure 49. Protocole expérimental en analyse thermogravimétrique (ATG)

Le débitmètre utilisé pour l'HF est un débitmètre massique à effet Coriolis Bronkhorst Mini Coriflow. Sa plage de fonctionnement sur notre installation se situe, après étalonnage, entre 1 et 3 g.h<sup>-1</sup>. Ce fonctionnement implique d'utiliser les débits de gaz diluant plutôt élevés pour des applications de thermogravimétrie, de l'ordre de 10 L.h<sup>-1</sup> pour obtenir une pression partielle de 100 mbar d'HF par exemple.

### A.2.2 Influence de l'épaisseur du lit de poudre

L'étude cinétique à l'échelle de la population de grains est basée sur l'hypothèse que l'on peut négliger l'ensemble des phénomènes de transport de chaleur et de matière au sein de



la poudre, et qu'ainsi, la température et les pressions partielles sont uniformes dans tout le volume réactionnel. Or les analyses thermogravimétriques s'effectuent dans un creuset de petite taille (130  $\mu\text{L}$ ), et afin de vérifier cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier l'influence de la masse de poudre sur les courbes du degré d'avancement de la réaction.

Trois masses d' $\text{U}_3\text{O}_8$  ont été testées : 50, 20 puis 10 mg. Les courbes représentant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps pour ces trois masses sont visibles sur la Figure 50. Les expériences ont été réalisées à 300°C sous 140 mbar d'HF afin d'une part de rester loin de l'équilibre thermodynamique (voir Annexe A), et d'autre part pour avoir des temps de réaction de l'ordre de 3 à 4h.

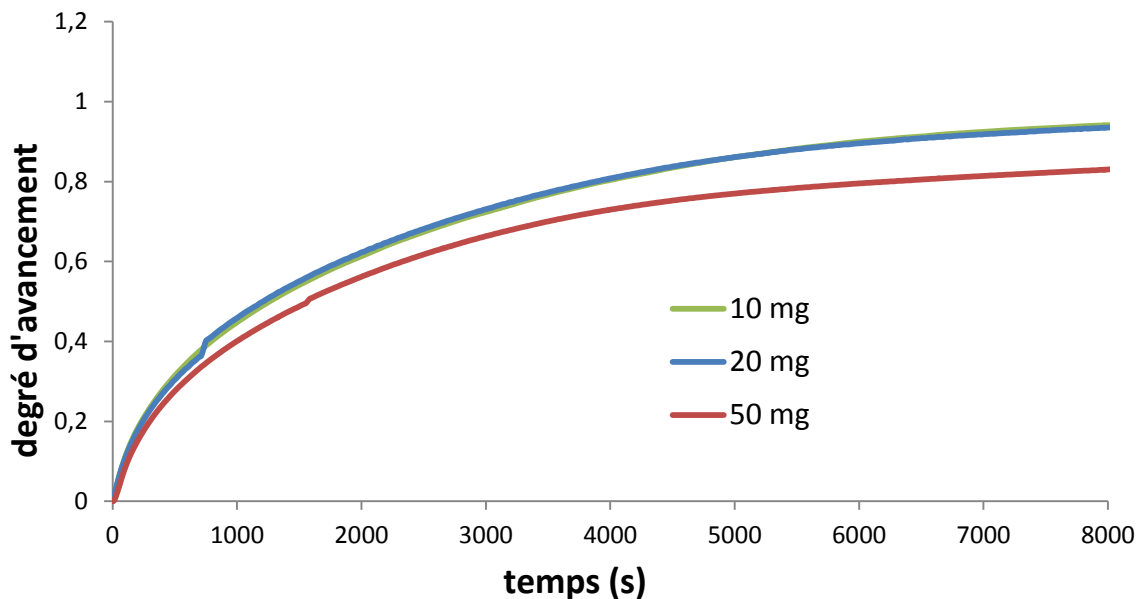


Figure 50. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps pour 10, 20 et 50 mg de poudre à 300°C et 140 mbar d'HF

Le degré d'avancement augmente moins vite avec 50 mg qu'avec 20 mg. De plus, les courbes avec 20 mg et 10 mg sont superposables. Il n'a donc pas été nécessaire d'effectuer d'autres expériences, car ce résultat démontre que les phénomènes de transports sont négligeables pour une masse inférieure ou égale à 20 mg. Ceci est seulement valable pour ce type de creuset, en effet ce n'est pas la masse mais bien l'épaisseur du lit de poudre qui va dicter l'apparition de gradients thermiques ou de pression au sein de l'échantillon. La masse de poudre utilisée dans les prochaines expériences sera comprise entre 10 et 15 mg.

### A.2.3 Répétabilité des expériences et forme des courbes cinétiques

La répétabilité est indispensable pour s'assurer de la fiabilité des résultats expérimentaux. Une expérience à 350°C sous 140 mbar d'HF a été répétée deux fois. Les courbes cinétiques et les courbes de vitesses sont reportées sur la Figure 51. Les courbes sont presque

superposées, donc les expériences sont répétables. Les courbes cinétiques présentent un profil similaire pour des températures variant entre 280 et 475°C, et des pressions partielles en HF comprises entre 42 et 720 mbar.

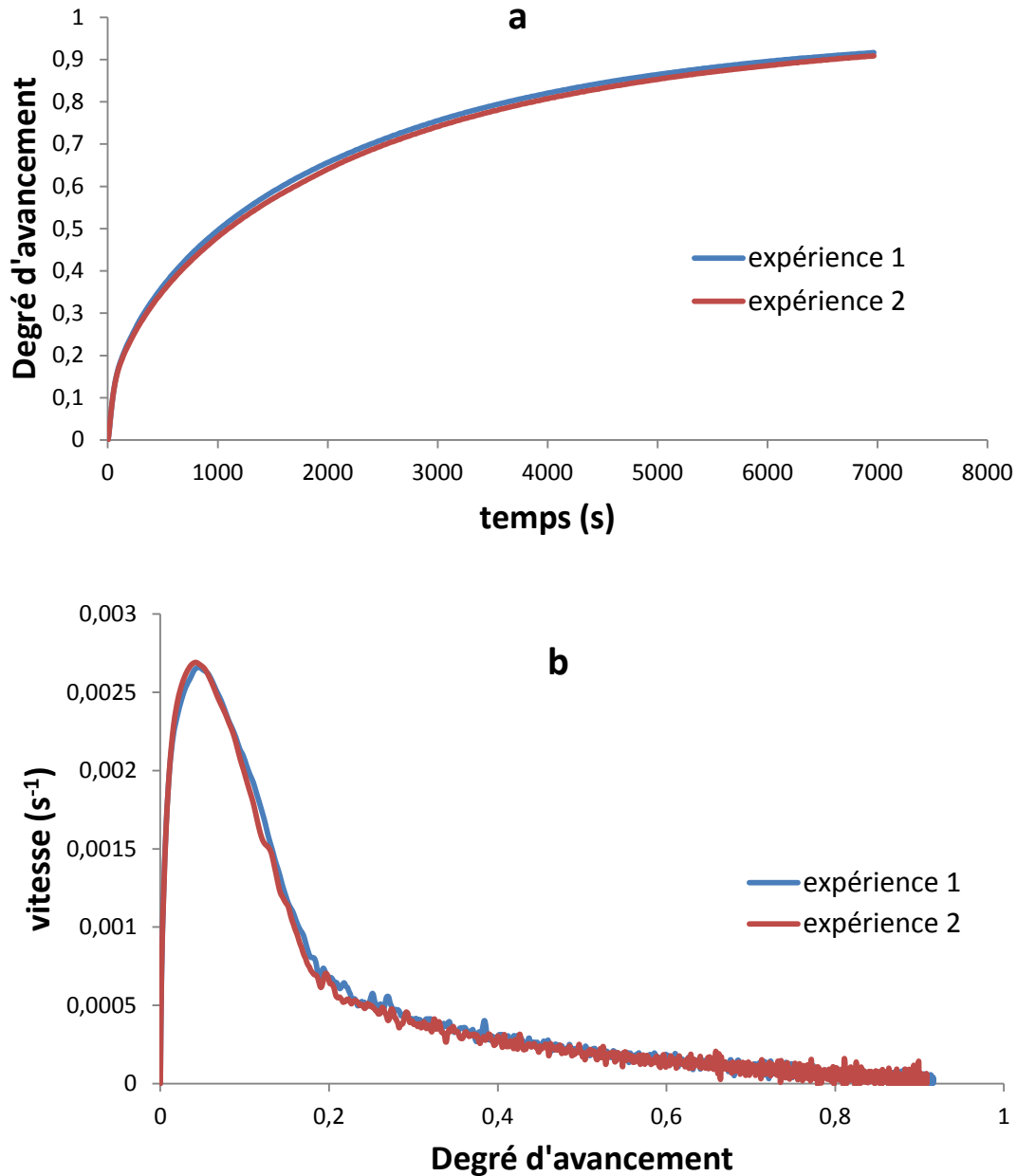


Figure 51. Courbes permettant de mettre en évidence la répétabilité des expériences. a) Degré d'avancement en fonction du temps b) Vitesse en fonction du degré d'avancement

### A.2.4 Etude de l'influence de la température

Des expériences à différentes températures ont été menées, entre 280 et 475°C. La pression partielle d'HF reste quant à elle fixée à 140 mbar, et le débit total de gaz est constant pour toutes les expériences présentées dans cette partie. La Figure 52 présente les courbes du

degré d'avancement en fonction du temps (a) ainsi que la vitesse en fonction du degré d'avancement (b).

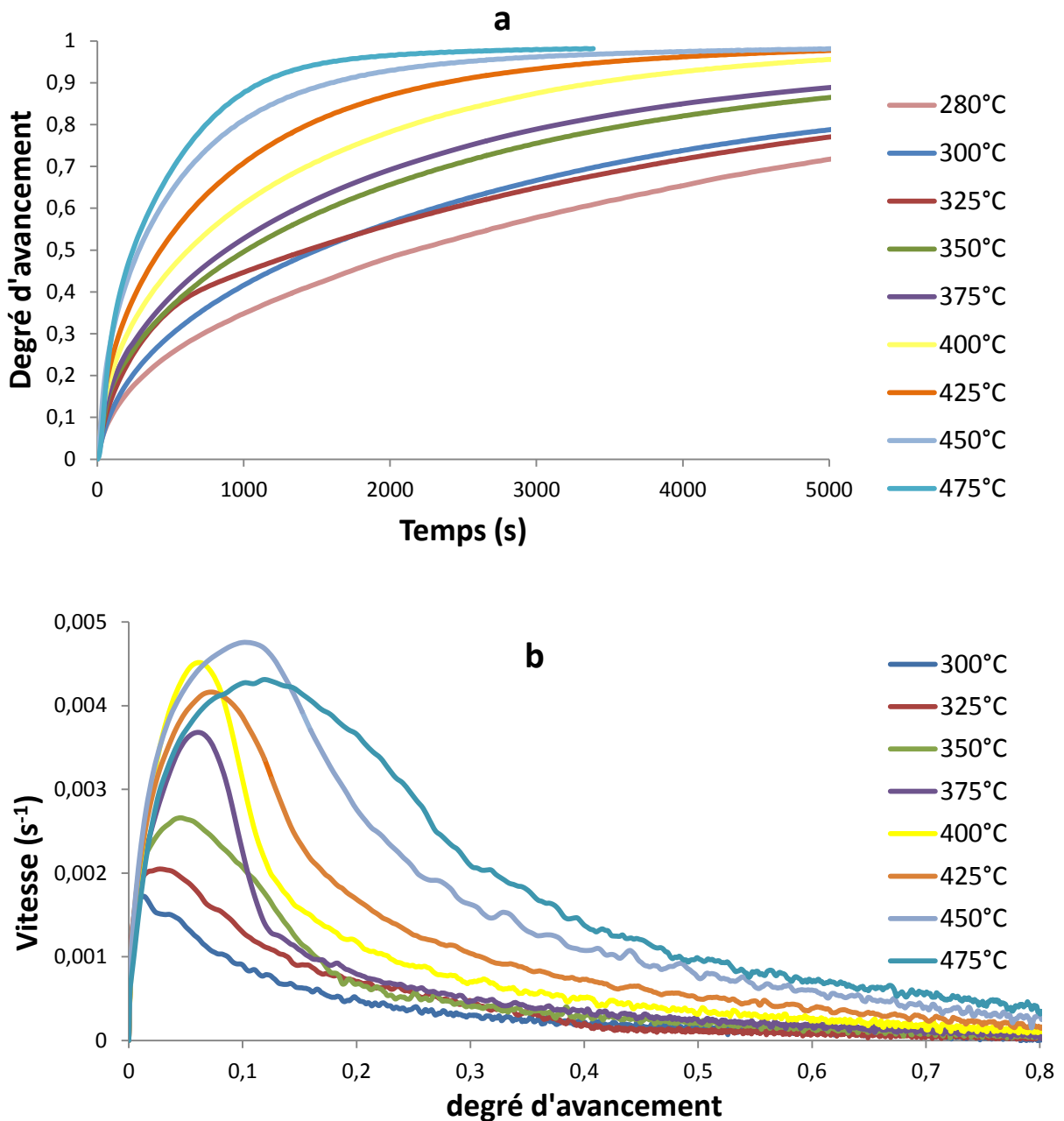


Figure 52. Courbes cinétique du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse en fonction du degré d'avancement (b) pour différentes températures à 140 mbar d'HF.

D'une manière générale, les vitesses de réaction augmentent avec la température. Les courbes de vitesse présentent toutes un maximum qui peut être expliquée par une compétition entre les processus de germination et de croissance. Néanmoins dans le cas de l'hydrofluoruration d' $\text{UO}_2$  et dans nos conditions d'étude, un test expérimental permet de

démontrer que la réaction se déroule selon un cas limite, c'est-à-dire que l'un des processus de germination ou de croissance est très rapide devant l'autre. Ce test sera détaillé en partie B.1.3 de ce chapitre. L'interprétation des maximums de vitesses fait alors appel à trois phénomènes présentés ci-après.

### A.2.4.i Remplissage de la thermobalance

Lorsque le gaz réactif est introduit dans le four, le profil d'écoulement du gaz n'est pas laminaire, ainsi la pression partielle de gaz ne passe pas d'une valeur nulle à la valeur de consigne de manière instantanée. Un régime transitoire s'opère donc en début de réaction. Comme les expériences sont conduites à débit total constant, la pression de consigne devrait être atteinte pour un temps identique quelle que soit l'expérience. A l'exception de l'expérience où intervient l'équilibre thermodynamique (475°C), on remarque d'après la Figure 53 que la position du maximum de vitesse se situe autour d'un temps environ égal à 25 secondes.

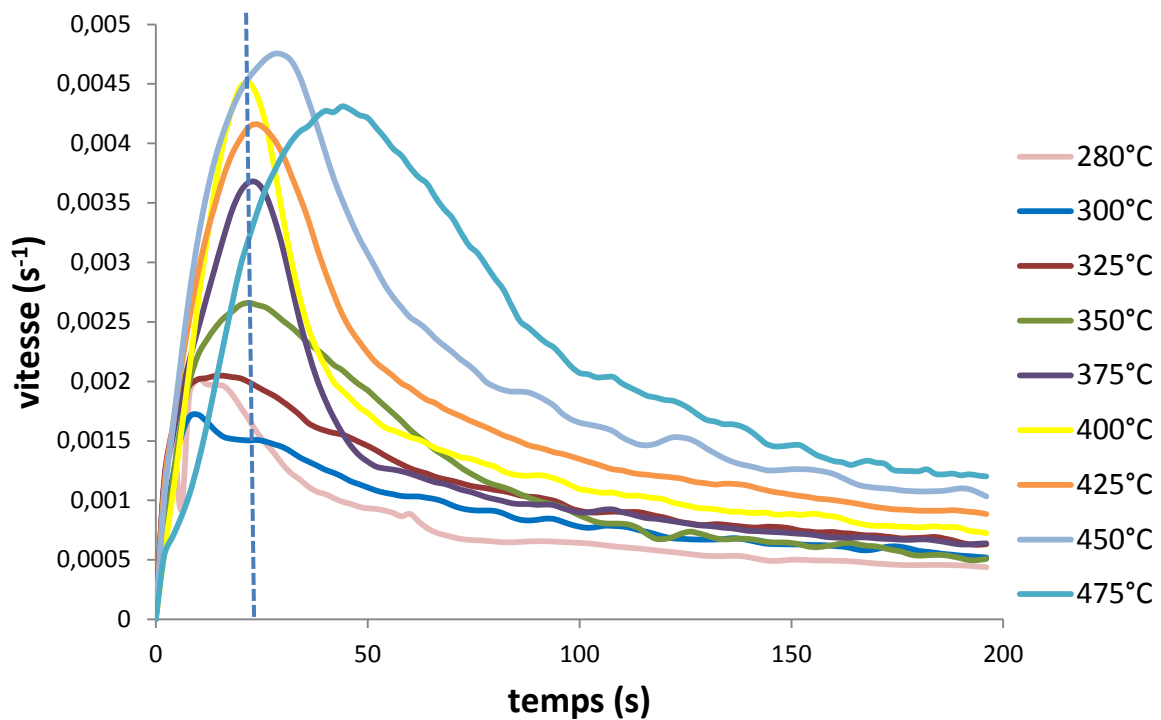


Figure 53. Vitesses de réaction en fonction du temps à différentes températures

### A.2.4.ii Formation d'un composé intermédiaire à basse température

En dessous de 350°C, certaines courbes de vitesse de la Figure 52b se coupent en cours de réaction. Par exemple, la vitesse de réaction à 350°C dépasse pendant un temps celle à 375°C, et celle à 325°C dépasse celle à 350°C. De plus, la courbe d'avancement à 325°C présente une cassure cinétique bien visible à  $\alpha=0,4$  (Figure 52a). Ces effets ne peuvent être expliqués par l'équilibre thermodynamique ou le remplissage de la thermobalance.

Nous verrons ultérieurement que ce phénomène provient probablement de la formation d'un intermédiaire réactionnel à basse température qui est un hydrate cubique d' $\text{UF}_4$ .

### A.2.4.iii Cas particulier de la courbe à 475°C

A cette température, les effets de tas ne sont plus négligeables. En effet, d'après la Figure 54, les expériences ne sont plus répétables car les vitesses de trois expériences menées dans des conditions identiques mais avec des masses de poudre différentes sont inégales durant toute la réaction. Ainsi, pour les essais menés avec 14 et 15 mg de poudre, les conditions de température et de pressions partielles locales se rapprochent de l'équilibre thermodynamique, ce qui a pour effet de faire chuter la vitesse. Pour l'essai mené avec seulement 10 mg de poudre, nous verrons dans la partie B.3.3 de ce chapitre que l'épaisseur du tas de poudre est suffisamment faible pour que la réaction se déroule bien en conditions isothermes et isobares. Les différences de masses étant très faibles entre 10 et 15 mg, la géométrie du tas de poudre a sans doute un effet important sur la variabilité des vitesses expérimentales constatées.

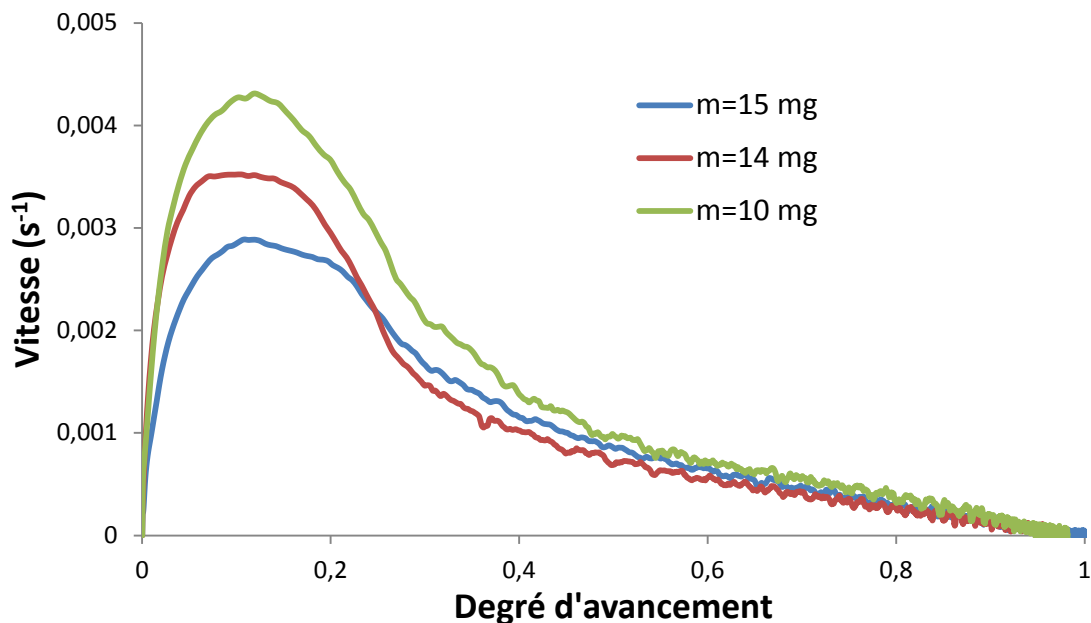


Figure 54. Répétabilité des expériences à 475°C et 140 mbar en HF.

Dans la suite de l'étude (étude de pression et test de décrochement), la température des expériences sera prise égale à 375°C afin d'une part de limiter les cinétiques réactionnelles,

de s'éloigner des conditions d'influence de l'équilibre thermodynamique, et d'éviter la formation d'hydrates qui faussent le calcul du degré d'avancement de la réaction à basse température.

### A.2.5 Etude de l'influence de la pression

Les expériences ont été menées sur une plage de pression partielle d'HF allant de 42 à 720 mbar. La température a été fixée à 375°C. Afin d'obtenir des pressions d'HF sur une telle gamme de pression, les débits d'HF mais aussi de gaz porteur (argon) ont été modifiés. Le Tableau 14 résume ces débits ainsi que les valeurs calculées des pressions partielles d'HF.

Débit Ar (L/h)	Débit HF (g/h)	P(HF) mbar
35	1,2	42
20	1,5	88
8,7	1,1	140
10	2	205
5	2	340
3	3	560
1,5	3	720

Tableau 14. Débit de gaz porteur, et pression partielle en HF correspondante

Sur la Figure 55 sont représentées les courbes du degré d'avancement et de vitesse à différentes pressions. On remarque que la pression partielle d'HF a un effet accélérateur sur la vitesse de réaction à partir d'un avancement compris entre 0,1 et 0,2.

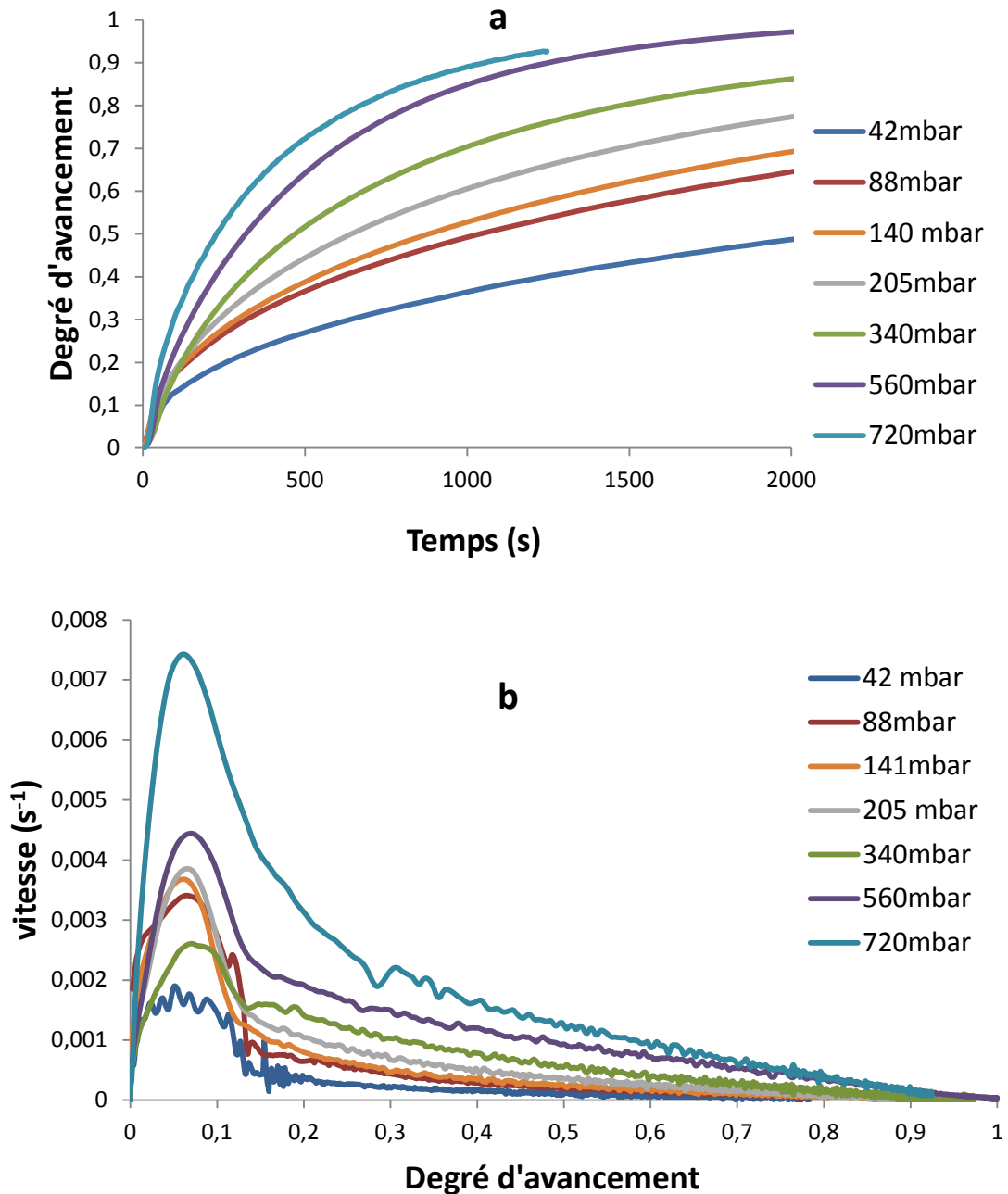


Figure 55. Courbes du degré d'avancement (a) et de vitesse (b) pour différentes pressions partielles d'HF.

En début de réaction, un maximum de vitesse apparaît et a lieu à  $\alpha=0,1$ , mais dont l'amplitude varie d'une manière qui n'est pas facilement exploitable. En effet, étant donné que le débit de gaz porteur varie d'une expérience à l'autre, le temps de remplissage de la thermobalance ainsi que la durée du régime transitoire varient. Ainsi l'amplitude du maximum de vitesse est impactée de manière significative.

En outre, on retrouve à basse pression partielle en HF le phénomène de recouplement de certaines courbes de vitesse vu précédemment lors de l'étude de l'effet de la température. Que ce soit lors de l'étude de l'effet de la température ou celle de la pression, les effets de remplissage, d'équilibre thermodynamique, ou de cassure cinétique se superposent, conduisant à des courbes qui peuvent parfois se chevaucher.

### A.3 Caractérisation des poudres en cours de réaction

#### A.3.1 Evolution des phases par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X effectuée sur des solides ayant été transformés avec des degrés d'avancement différents permet de mettre en évidence les phases présentes dans la poudre. Ainsi on peut vérifier l'éventuelle présence de phases intermédiaires lors de l'hydrofluoration. Cette étude a été menée à deux températures différentes : 300° et 375°C avec une pression partielle d'HF de 140 mbar. A 375°C, les expériences ont été réalisées dans un four tubulaire dans des nacelles alumine.

Le diffractogramme expérimental pour les poudres transformées à 375°C est reporté sur la Figure 56. A mesure que la réaction se déroule, l'intensité des pics de l' $\text{UO}_2$  diminue tandis que celle des pics de l' $\text{UF}_4$  augmente. On ne voit pas apparaître de phase intermédiaire.

Le diffractogramme expérimental pour les poudres transformées à 300°C est reporté sur la Figure 57. Diffractogrammes X des poudres en cours d'hydrofluoration à 300°C pour trois degrés d'avancement : 0,25 – 0,5 et 0,75. Figure 57. A cette température, la taille des pics relatifs à l' $\text{UO}_2$  (en rouge) diminue au cours de la réaction. Les pics correspondant à l' $\text{UF}_4$  ne sont visibles qu'au degré d'avancement  $\alpha=0,75$ , ils sont larges et de faible intensité. Ainsi l' $\text{UF}_4$  formé à cette température est presque amorphe. Un pic apparaît à 31,5° pour le degré d'avancement égal à 0,5. Ce pic, de faible intensité, pourrait correspondre à une phase intermédiaire de tétrafluorure d'uranium hydraté.

Afin de confirmer l'apparition de cette phase, des expériences de thermogravimétrie ont été menées à 250°C et 280°C durant 4h, jusqu'à un degré d'avancement calculé de l'ordre de 0,7. Les diffractogrammes de ces deux échantillons sont présentés à la Figure 58. Les deux pics de la phase hydratée apparaissent de manière claire à 31,5 et 45°. Cette phase possède une cristallinité assez proche de celle de l' $\text{UO}_2$ , et la hauteur des pics relatifs à cette phase ne semble pas dépendre de la température. La phase  $\text{UF}_4$  est presque amorphe, mais l'intensité des pics est tout de même plus élevée à 280°C qu'à 250°C.

Cette analyse par DRX permet de mieux comprendre les phénomènes de cassure cinétique observés sur les courbes de la Figure 52. Associée aux résultats de thermogravimétrie, elle permet de confirmer l'apparition d'une phase intermédiaire d'hydrate d' $\text{UF}_4$  jusqu'à 325°C, voire peut-être même 350°C. La littérature reporte une métastabilité jusqu'à 300°C[39].



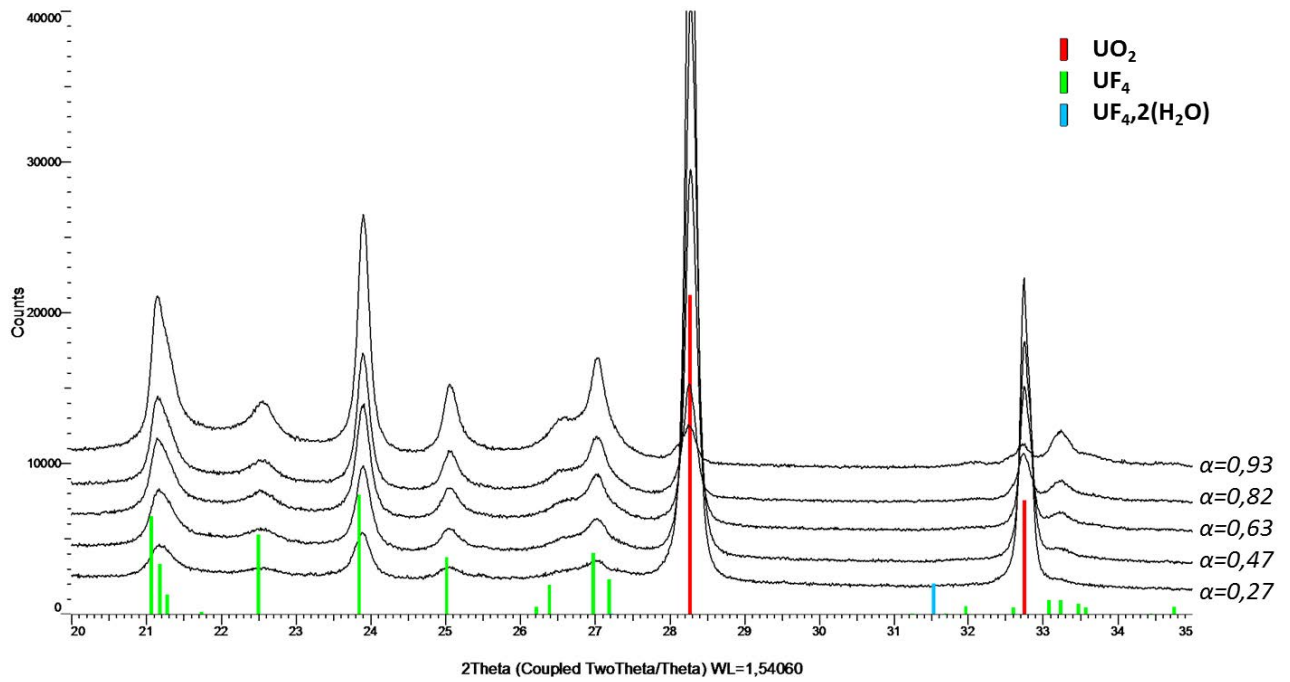


Figure 56. Diffractogrammes X des poudres en cours d'hydrofluoruration à 375°C pour cinq degrés d'avancement : 0,27 – 0,47 – 0,63 – 0,83 et 0,93.

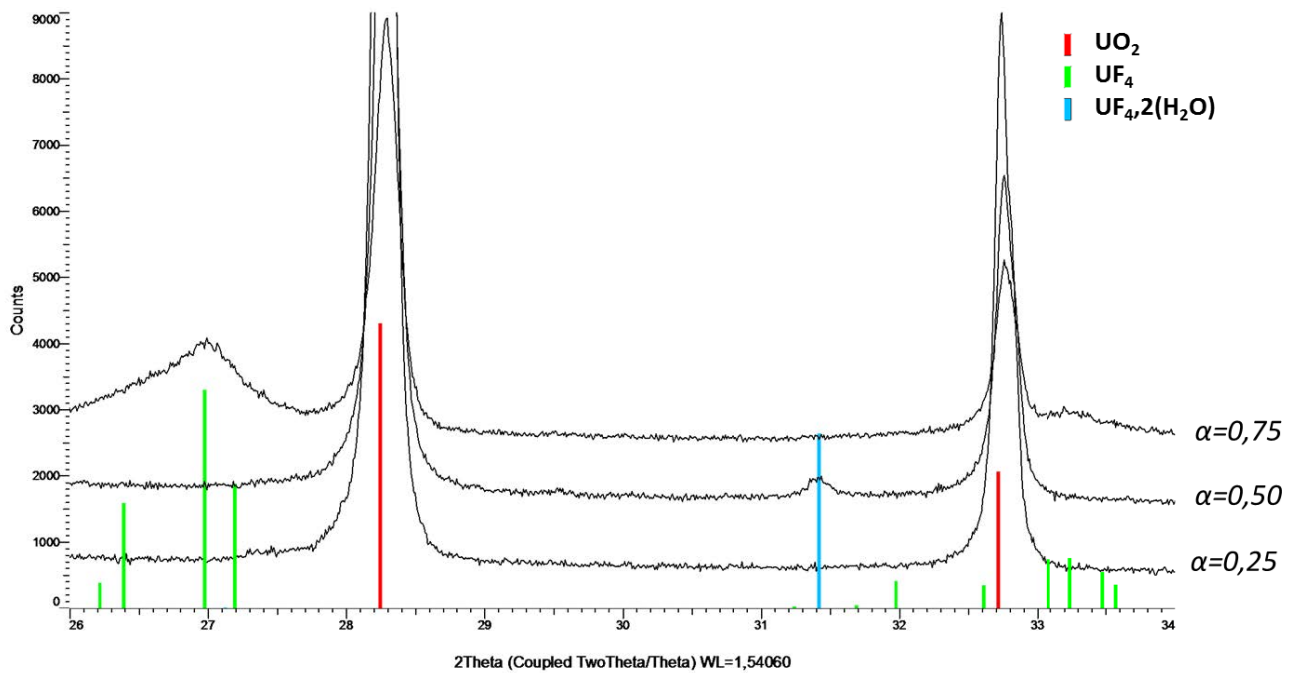


Figure 57. Diffractogrammes X des poudres en cours d'hydrofluoruration à 300°C pour trois degrés d'avancement : 0,25 – 0,5 et 0,75.

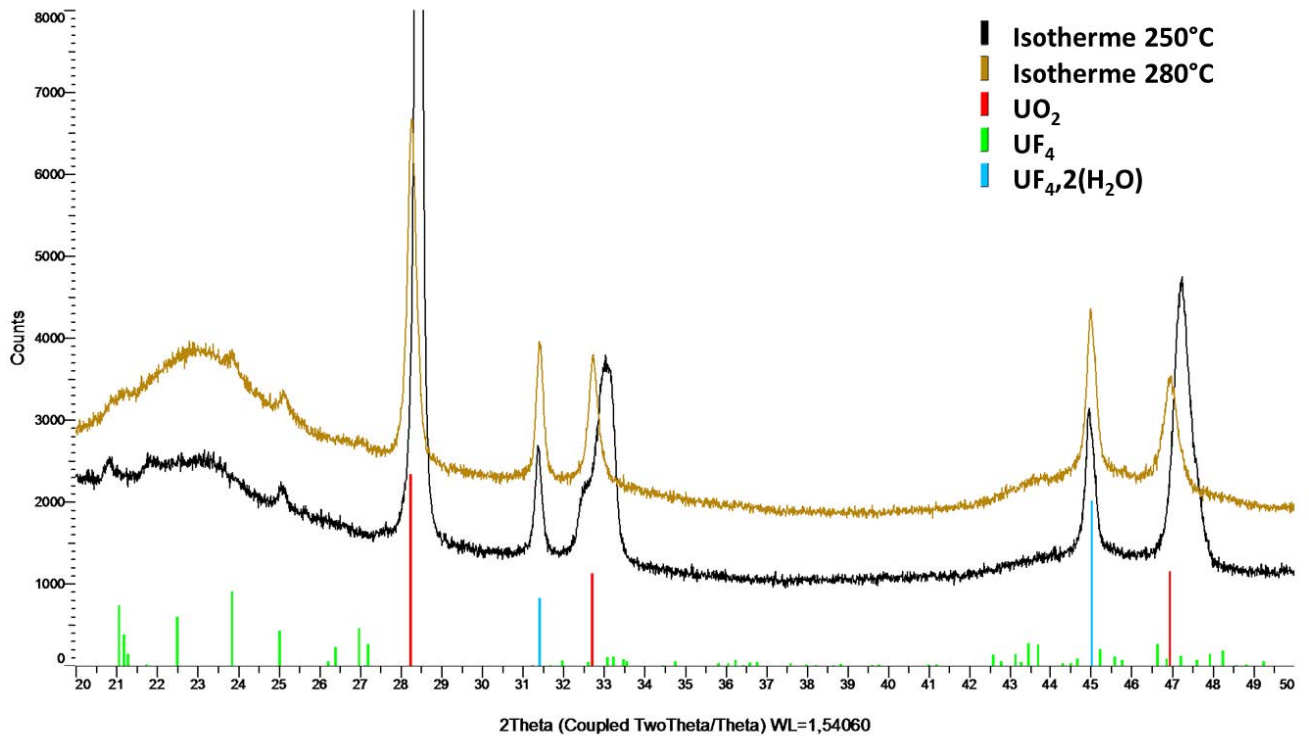


Figure 58. Mise en évidence de l'intermédiaire hydraté à 250°C et 280°C.

### A.3.2 Evolution des interfaces réactionnelles

La visualisation des interfaces réactionnelles permet d'avoir une description qualitative de la transformation des grains de la poudre. Elle permet de mieux appréhender les phénomènes tels que le recouvrement des grains ou encore l'évolution de la porosité au cours de la réaction.

L'obtention de coupes polies d'agglomérats de poudre a été réalisée par enrobage puis polissage ionique de poudre. La méthodologie d'analyse développée au cours de ce travail est détaillée en Annexe B. On obtient des cartographies X élémentaires pour l'oxygène et le fluor qui sont les éléments d'intérêt. Ces analyses ont été réalisées pour des poudres transformées à 375°C et 140 mbar d'HF à plusieurs degrés d'avancement : 0,27 – 0,47 – 0,82 et 0,93. Ce sont les mêmes échantillons que ceux présentés lors de l'étude DRX de la Figure 56. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 59.

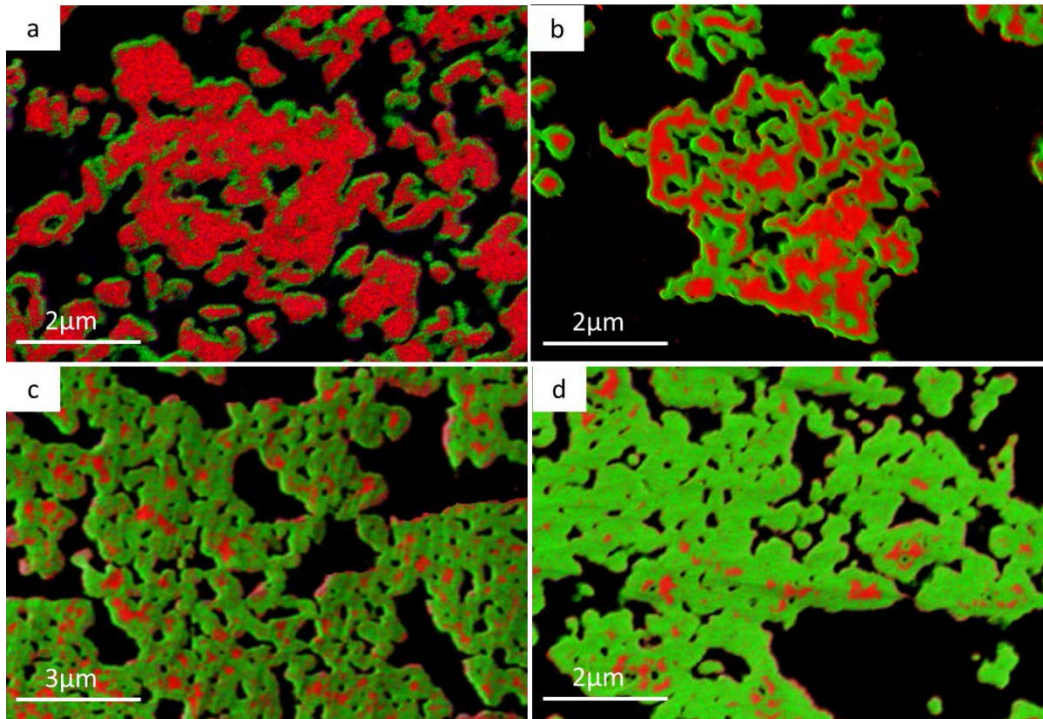


Figure 59. Cartographies élémentaires Oxygène/Fluor mettant en évidence l'évolution des interfaces réactionnelles en cours d'hydrofluoration à plusieurs degrés d'avancement : 0,27 (a), 0,47 (b), 0,83 (c) et 0,93 (d). Les parties vertes et rouges représentent respectivement l' $UF_4$  et l' $UO_2$

D'après les images de la Figure 59, la phase fluorée en vert se développe de manière uniforme autour du cœur d' $UO_2$  en rouge. En fin de réaction, certaines parties rouges correspondant au dioxyde d'uranium se situent assez loin de l'interface  $UF_4$ /gaz. Le rapport des phases rouge et verte permet de recalculer le degré d'avancement à l'échelle locale par analyse d'image en comptabilisant les pixels verts et les pixels rouges. Les mesures faites par analyse d'image montrent que les degrés d'avancement locaux (par analyse d'image) et globaux (par pesée) sont égaux aux incertitudes près (Tableau 15), et confirment que la réaction se déroule de manière homogène dans tout le volume réactionnel.

Image	Degré d'avancement calculé par pesée	Degré d'avancement calculé par analyse d'image
a	0,27	0,28
b	0,47	0,52
c	0,82	0,82
d	0,93	0,94

Tableau 15. Valeurs des degrés d'avancement calculés par pesée et par analyse d'image pour les 4 essais.

**A.3.3 Evolution de la surface spécifique**

Cinq échantillons partiellement transformés (les mêmes que pour l'analyse d'image et DRX) ont aussi fait l'objet d'analyses par adsorption/désorption d'azote. Ils ont été synthétisés à 375°C et 140 mbar d'HF dans un four tubulaire afin d'obtenir suffisamment de poudre pour pouvoir effectuer les analyses. Les isothermes complètes, que l'on retrouve sur la Figure 60, montrent que les échantillons ont une texture poreuse similaire. Les isothermes sont de type II, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent ni micropores, ni mésopores. De plus l'exploitation par la méthode BET conduit à la Figure 61, qui montre que la surface spécifique n'évolue pas au cours de la réaction, et reste égale à  $1,2 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

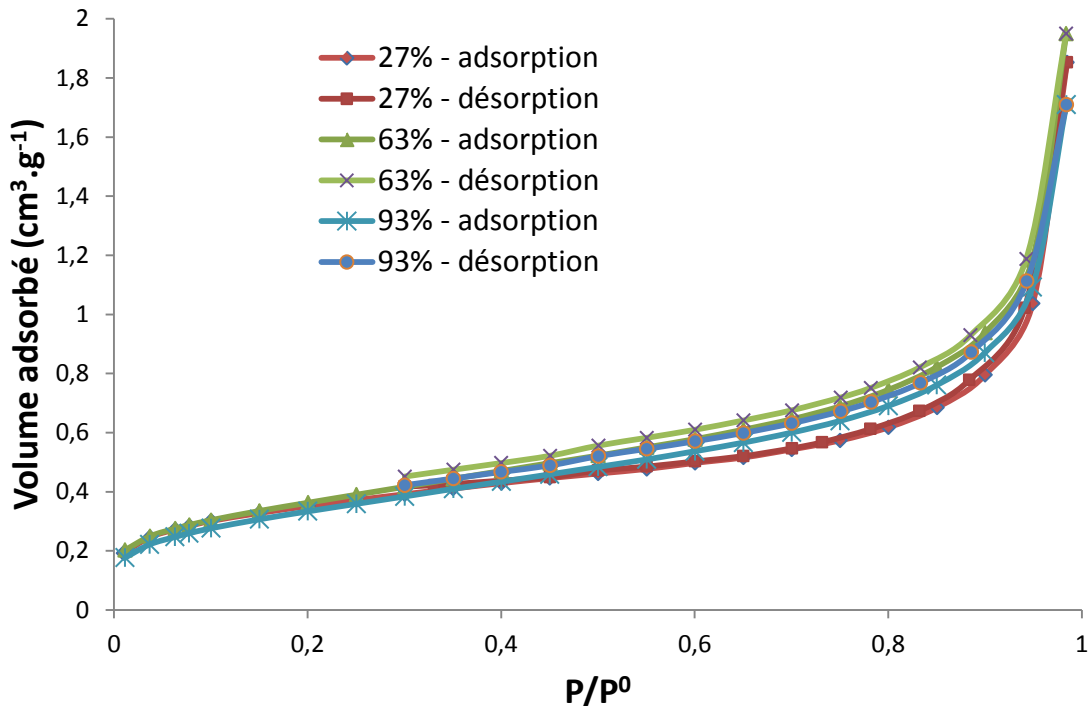


Figure 60. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote d'échantillons transformés à 375°C et 140 mbar d'HF à plusieurs degrés d'avancement : 0,27 – 0,63 et 0,93

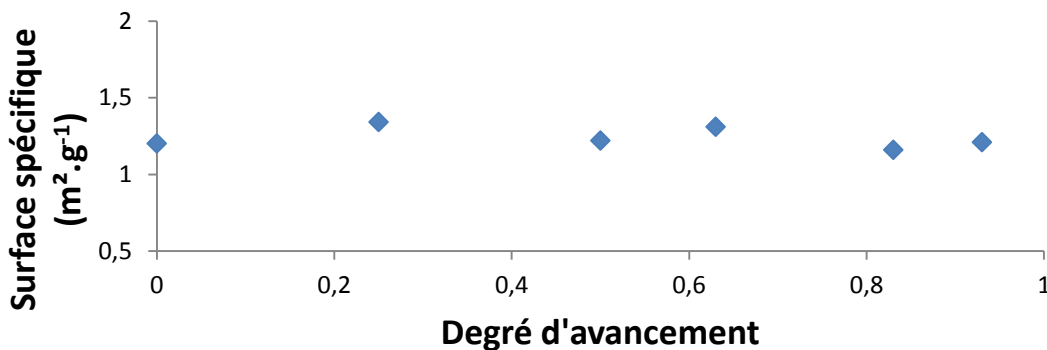


Figure 61. Evolution de la surface spécifique des poudres transformées à 375°C et 140 mbar d'HF avec le degré d'avancement de la réaction.

### A.3.4 Evolution de la porosité

La caractérisation de la porosité d'échantillons de degré d'avancement différents a été mise en œuvre par une technique tomographique qui utilise un FIB-SEM (Faisceau ionique couplée à un microscope électronique à balayage). La démarche expérimentale, la reconstruction d'image et l'exploitation des volumes reconstruits sont développées en Annexe B. Trois échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation poussée : un échantillon d' $\text{UO}_2$  ainsi que deux échantillons partiellement transformés à  $375^\circ\text{C}$  et  $140\text{ mbar}$  d'HF dont les degrés d'avancement sont respectivement de 0,5 et 0,93. L'objectif est d'une part de déterminer la porosité de la poudre, mais aussi de quantifier la distribution de taille des pores en nombre et en volume, et enfin de calculer la tortuosité.

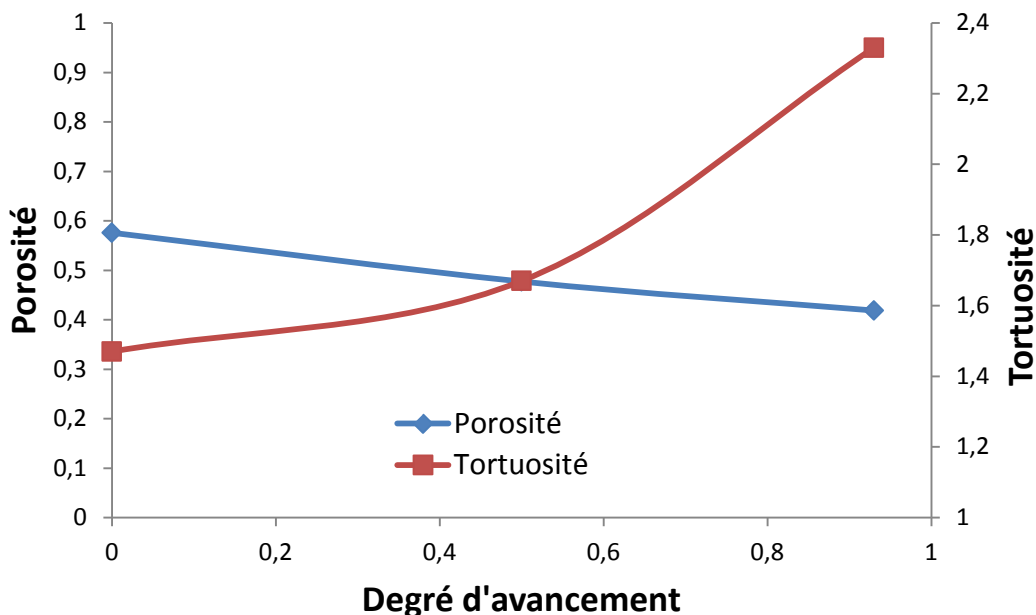


Figure 62. Evolution de la porosité et de la tortuosité en fonction du degré d'avancement pour des agglomérats transformés à  $375^\circ\text{C}$  et  $140\text{ mbar}$  d'HF. La détermination est effectuée par tomographie FIB-SEM.

La Figure 62 montre que la porosité diminue, passant de 60% pour l' $\text{UO}_2$  à 40% pour l'échantillon avec un degré d'avancement égal à 0,93. Dans le même temps, la tortuosité du milieu poreux augmente, passant de 1,5 à 2,4.

Le tracé et l'analyse du squelette poreux a aussi permis de déterminer les distributions de taille de pores en nombre et en volume pour les 3 échantillons. Les résultats en nombre sont présentés à la Figure 63 et ceux en volume à la Figure 64. D'une manière générale, les pores de petite taille deviennent plus nombreux au cours de l'hydrofluoration aux dépens des gros pores. Cependant à la vue des distributions en volume que les pores de petite taille occupent un volume faible pour le dioxyde d'uranium. Ce volume augmente au cours de l'hydrofluoration puis stagne dans la deuxième moitié de réaction.

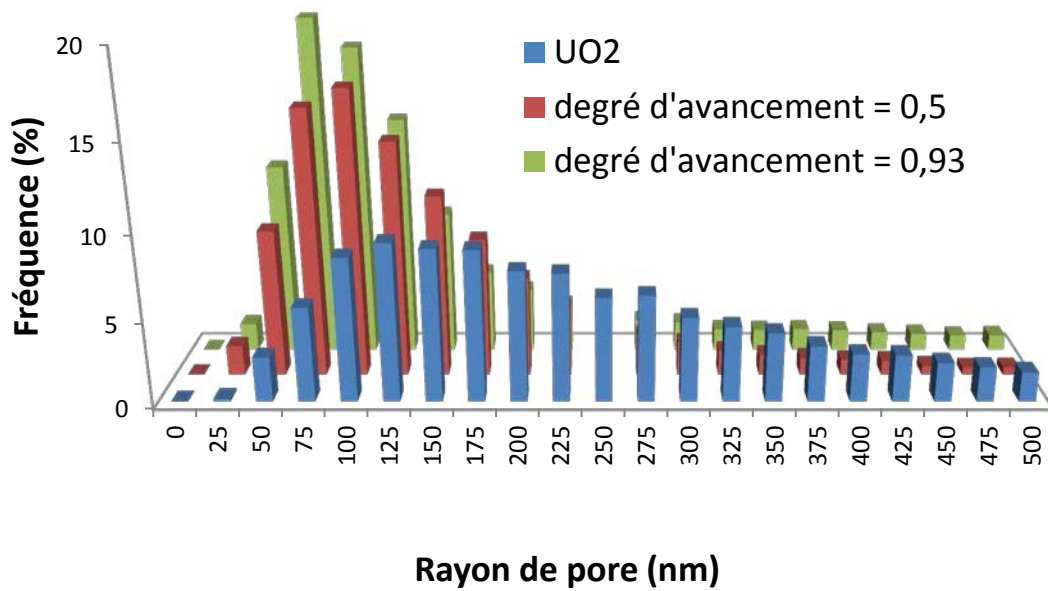


Figure 63. Evolution de la distribution de taille de pores en nombre pour UO<sub>2</sub> initial et deux échantillons partiellement transformés à 375°C et 140 mbar d'HF de degrés d'avancement respectifs 0,5 et 0,93.

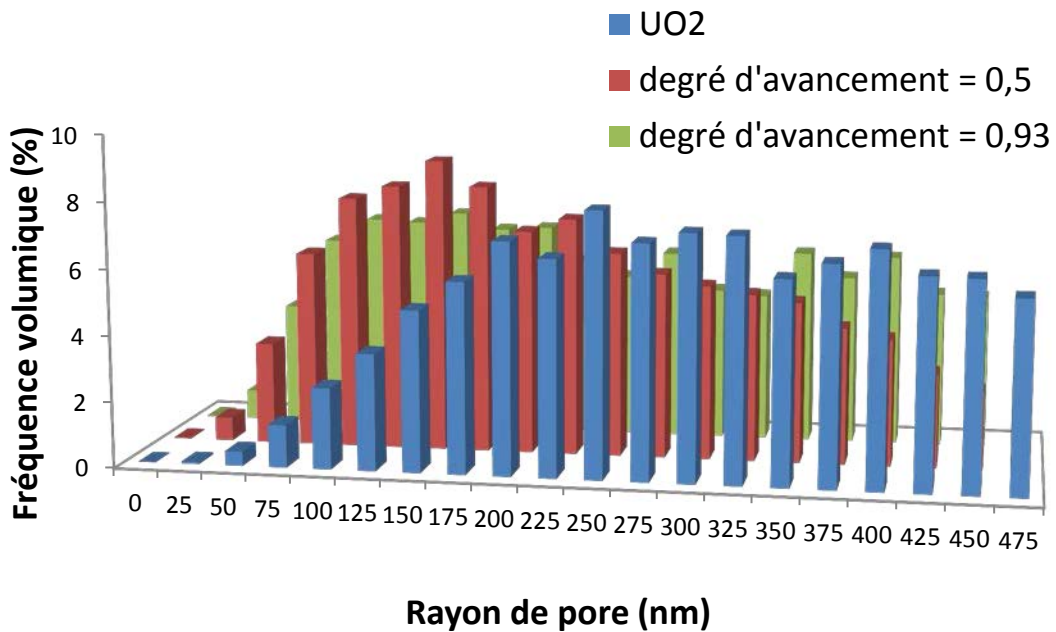


Figure 64. Evolution de la distribution volumique de taille de pores pour UO<sub>2</sub> initial et deux échantillons partiellement transformés à 375°C et 140 mbar d'HF de degrés d'avancement respectifs 0,5 et 0,93.

## B. Modélisation cinétique de la réaction

Dans cette partie, nous allons aborder la modélisation de la réaction d'hydrofluoration en conditions isotherme et isobare. Dans un premier temps, les tests de cinétique [44, 87, 88] permettant d'écrire la vitesse selon l'équation (30) seront décrits et interprétés.

$$\frac{d\alpha}{dt} (s^{-1}) = \Phi (mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) S_m (m^2 \cdot mol^{-1}) \quad (30)$$

$\Phi$  représente la réactivité surfacique de croissance et dépend des variables thermodynamiques intensives de la réaction (température et pression partielle des gaz). La fonction  $S_m$  est une fonction d'espace qui dépend du temps, du degré d'avancement de la réaction et de la géométrie des grains de poudre.

Les études thermogravimétriques et de caractérisation de poudre qui permettent d'explicitier la fonction  $S_m$  seront présentées. Puis les courbes cinétiques présentées en partie A.2 seront interprétées afin d'en déduire un modèle physico-chimique et d'écrire un mécanisme réactionnel de croissance de la phase  $UF_4$ .

Il est important de rappeler que cette modélisation cinétique s'applique à une population de grains denses, ne tient pas compte d'une éventuelle agglomération des grains, et que la température et les pressions partielles de gaz sont supposées constantes dans tout le volume de la poudre.

### B.1 Les tests de cinétiques hétérogènes

La réalisation de tests de cinétique hétérogène permet de s'assurer de la pseudo-stationnarité de la réaction, de vérifier si la réaction se déroule avec une étape limitante unique, et si le modèle de transformation doit mettre en jeu à un ou deux processus vis-à-vis de la germination et de la croissance.

#### B.1.1 Test de pseudo-stationnarité

Le test de pseudo-stationnarité permet de s'assurer de la non-accumulation d'intermédiaires réactionnels au sein de toutes les zones réactionnelles [45].

La réalisation de ce test se fait en mesurant de deux manières différentes l'évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps. Généralement lors de réactions solide-gaz, la thermogravimétrie est couplée à une technique d'analyse thermique du type ATG-ATD. Afin de valider le test, le rapport des deux vitesses doit être indépendant du temps. Autrement



dit, il faut que les courbes représentant la vitesse en fonction du temps soient superposables tout au long de la réaction.

Le test a été effectué grâce à l'installation d'une canne ATD dans la thermobalance, qui permet à la fois de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon et le flux de chaleur qui se dégage lors de la réaction. Le test a été effectué à 325°C et 140 mbar de pression partielle d'HF. Les creusets utilisés sont des creusets de platine de diamètre plus faible que ceux utilisés habituellement en ATG. On s'efforce donc de peser une masse de poudre d' $U_3O_8$  qui ne dépasse pas 10 mg pour rester dans des conditions où les phénomènes de transport sont négligeables. La hauteur de lit correspondante est de l'ordre de 1 mm. Les courbes de vitesse de prise de masse, et la courbe du flux de chaleur en fonction du temps sont superposées sur la Figure 65. Les courbes sont superposables, ainsi la réaction est bien pseudo-stationnaire.

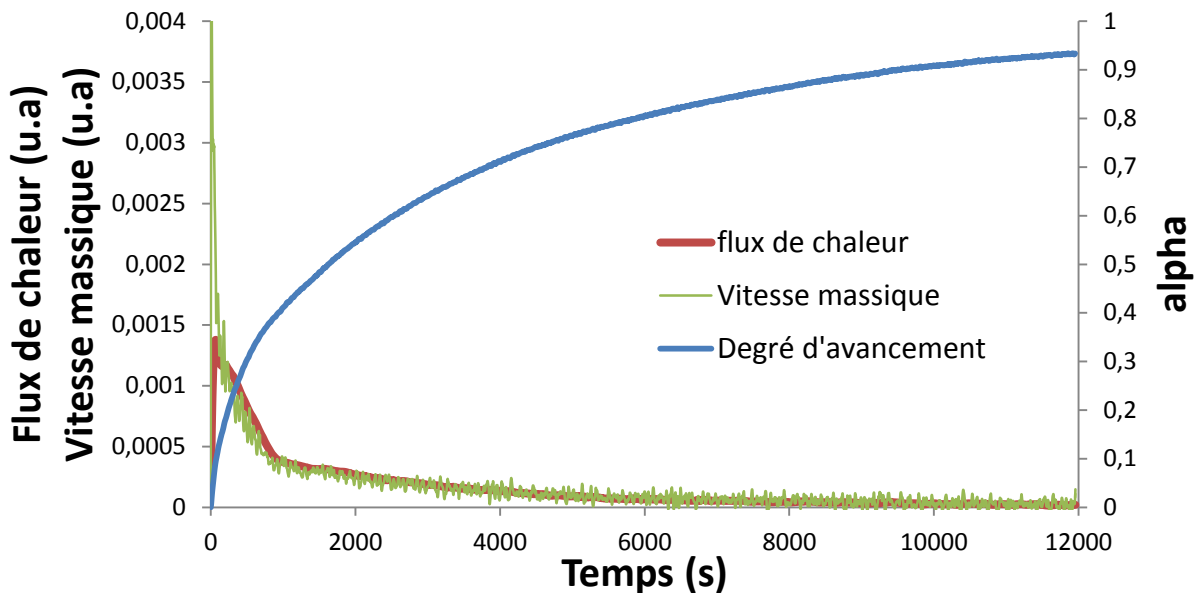


Figure 65. Superposition des courbes de vitesse massique et de flux de chaleur pour le test de pseudo-stationnarité

### B.1.2 Test du $\Phi-S_m$

Le test du  $\phi-S_m$  permet de valider ou contredire l'écriture de la vitesse sous la forme de l'équation 30, ce qui correspond le plus souvent à l'hypothèse d'une étape limitante unique au cours d'une réaction solide-gaz [44]. Il est basé expérimentalement sur des décrochements en température ou pression partielle, avec le calcul des rapports des vitesses avant et après décrochements. Dans le cas où la vitesse de réaction peut s'écrire selon l'équation 30, le rapport des réactivités surfaciques de croissance  $\phi$  doit être constant (équation 31) :



$$R = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_d}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_g} = \frac{\Phi(T, P_g)S_m(t)}{\Phi(T, P_d)S_m(t)} = \frac{\Phi(T, P_g)}{\Phi(T, P_d)} = Cte \quad (31)$$

Avant de commencer les différents tests, il est intéressant de s'interroger sur la nature et l'amplitude du décrochement à effectuer. En effet, afin que le test soit exploitable, il est nécessaire que la fonction  $S_m$  varie peu au cours du décrochement. Pour cette raison, le décrochement à  $\alpha=0,1$  n'a pas pu être effectué. En fait, la variation de la fonction  $S_m$  au cours de ce décrochement est très importante, ce qui ne permet pas d'assimiler le rapport des vitesses au rapport des réactivités surfaciques de croissance. Pour les autres degrés d'avancement, il a été nécessaire de choisir des conditions qui favorisent des cinétiques lentes, c'est-à-dire des pressions partielles d'HF faibles.

Ensuite il faut choisir la nature du décrochement, en tenant compte d'une part de la durée du décrochement, mais aussi de l'influence qu'il va avoir sur les vitesses. Dans notre cas, il a été plus aisé d'effectuer des décrochements rapides en pression, d'une part car le temps mis par le système pour changer de pression est faible, de l'ordre d'une trentaine de secondes, et d'autre part car, comme il sera indiqué dans la partie B.3, les variations de  $\Phi$  sont plus conséquentes lors d'un changement de pression que d'un changement de température à cause de la faible énergie apparente d'activation de la réaction.

Dans le Tableau 16 sont reportées les conditions du décrochement retenues pour notre étude.

	<b>Avant décrochement</b>	<b>Après décrochement</b>
Débit Ar (L/h)	20	20
Débit HF (g/h)	1,2	2,5
Pression HF (mbar)	72	139
Température (°C)	375	375

Tableau 16. Valeurs des paramètres expérimentaux avant et après décrochement

Le calcul des vitesses avant et après décrochement s'effectue de la manière suivante :

- tracé de la courbe de  $\alpha$  en fonction du temps,
- ajustement d'une courbe de tendance polynomiale de degré 3 avant décrochement,
- ajustement d'une courbe de tendance polynomiale de degré 3 après décrochement,
- dérivation des deux courbes de tendance par rapport au temps,
- pour chaque polynôme, on calcule la valeur de vitesse correspondant au temps du décrochement.

Un exemple de décrochement pour  $\alpha=0,3$  est présenté à la Figure 66. Les deux courbes de tendances sont tracées en rouge et en vert, et leurs équations respectives sont indiquées sur la Figure 66. Les fonctions dérivées sont les suivantes :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{rouge} = 1,78 \cdot 10^{-9}x^2 - 1,78 \cdot 10^{-6}x + 7,58 \cdot 10^{-4}$$

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{vert} = 8,04 \cdot 10^{-10}x^2 - 1,61 \cdot 10^{-6}x + 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Ces dérivées représentent la vitesse de réaction. A  $t=470$  secondes, elles valent :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{rouge} = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ et } \left(\frac{dy}{dx}\right)_{vert} = 5,20 \cdot 10^{-4}$$

Le rapport des vitesses vaut alors  $R = 1,65$ .

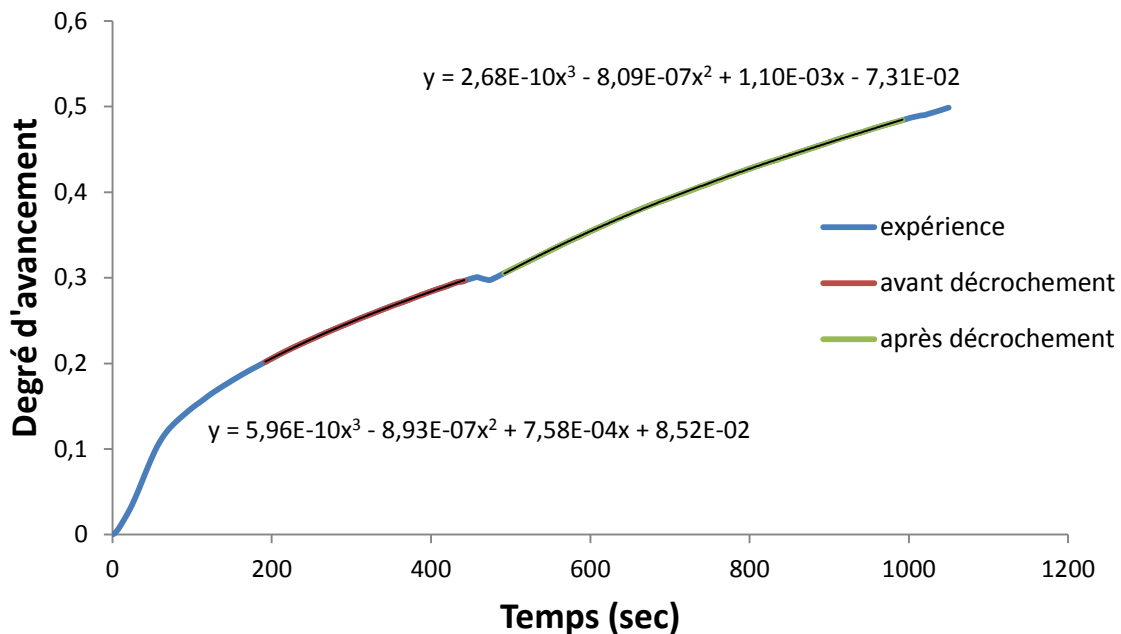


Figure 66. Calcul des vitesses avant et après décrochement par ajustement avec deux polynômes de degré 3.

L'incertitude a été calculée en répétant le décrochement au degré d'avancement 0,4 à quatre reprises et en calculant l'écart type sur les rapports obtenus. L'incertitude obtenue est égale à 4%. En tenant compte des barres d'erreurs, le rapport des vitesses est constant (Figure 67).

Ce résultat important indique que la vitesse peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions (équation 30). Ceci implique aussi que l'étape limitant la vitesse de croissance est unique. La modélisation de la réaction permettra d'en déterminer la nature.

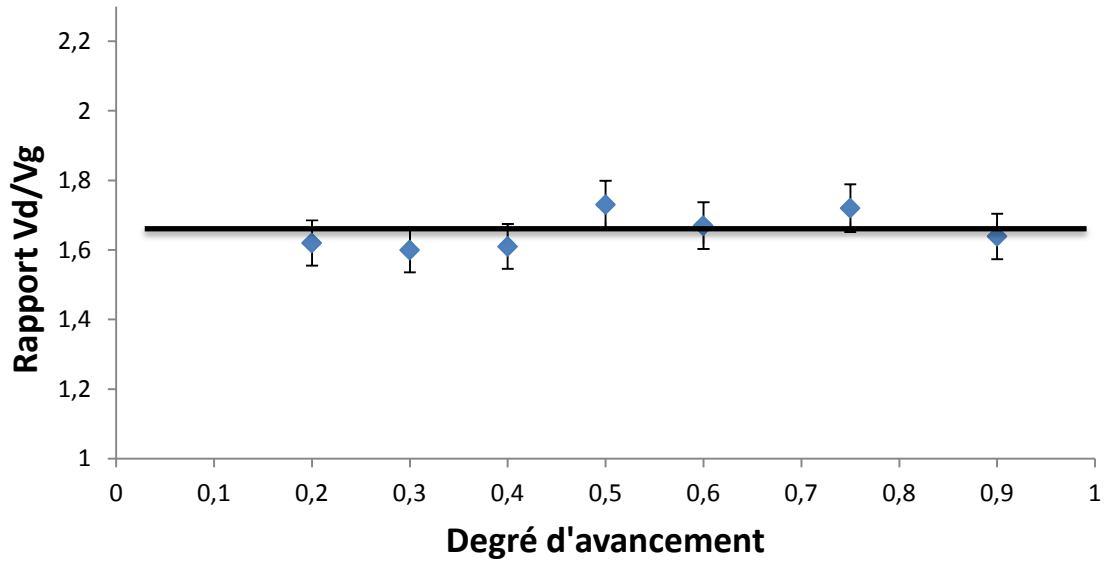


Figure 67. Rapport des vitesses avant et après décrochement en fonction du degré d'avancement pour un décrochement de 72 à 139 mbar d'HF à 375°C.

### B.1.3 Test du cas limite

Ce test permet de savoir si la réaction se déroule selon un seul ou selon deux processus qui sont la germination et la croissance [87, 88]. Il consiste à comparer les vitesses de deux expériences : une expérience de référence se déroulant en conditions isothermes et isobares, l'autre commençant dans des conditions différentes et terminant dans des conditions identiques à l'expérience de référence suite à un décrochement. Si les vitesses entre les deux expériences sont égales suite au décrochement, alors le test est validé et l'un des deux processus est très rapide devant l'autre. De plus, la fonction  $S_m$  peut donc se mettre sous la forme d'une fonction du degré d'avancement (équation 32) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, P) S_m(\alpha) \quad (32)$$

Les deux expériences réalisées pour le test du cas limite sont décrites dans le Tableau 17.

	Température (°C)	$P_{HF}$ avant décrochement (mbar)	$P_{HF}$ après décrochement (mbar)
<b>Test de référence isotherme/isobare</b>	375	139	139
<b>Test avec décrochement</b>	375	72	139

Tableau 17. Conditions du test du cas limite

Ce test a été effectué à deux avancements différents : 0,3 et 0,5. Les courbes de vitesses représentant la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement sont représentées sur la Figure 68. Il est possible de constater que les courbes de vitesse après décrochement suivent parfaitement celle de l'expérience de référence. Ainsi le test est validé et la réaction se déroule selon un seul processus. La fonction  $S_m$  dépend donc uniquement du degré d'avancement. L'histoire de l'échantillon en début de réaction n'a pas d'influence sur la fonction  $S_m$ .

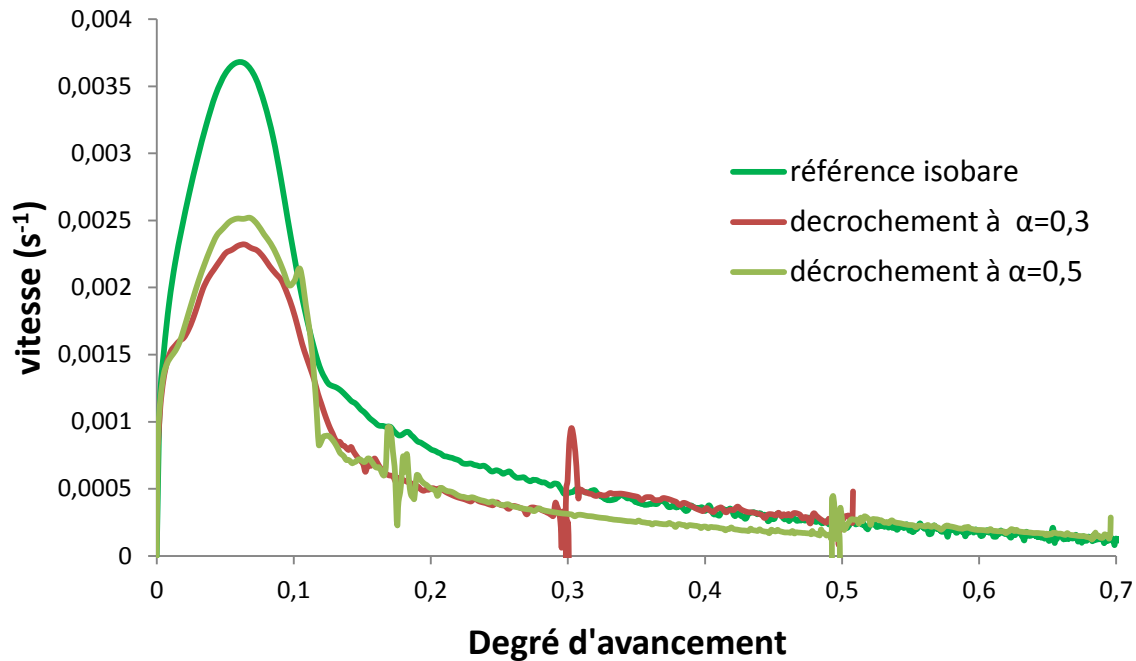


Figure 68. Courbes de vitesses représentant le test du cas limite

## B.2 Choix du modèle géométrique

L'objectif de la modélisation géométrique est de déterminer l'expression de la fonction  $S_m$ . Le modèle nécessite la connaissance de plusieurs paramètres comme la géométrie et la taille des grains, les modes de germination et de croissance, le sens de développement de la nouvelle phase, et enfin la nature de l'étape limitant la croissance. La recherche de chacun de ces paramètres sera étudiée dans cette partie.

### B.2.1 Forme et dimension des grains denses

D'après le paragraphe A.1.6, les grains de la poudre sont denses, considérés comme sphériques et possèdent un rayon moyen de 220 nm. En outre il existe une distribution de taille des grains (cf A.1.7) entre 50 et 650 nm de rayon.

### B.2.2 Germination et croissance

D'après le test du cas limite présenté en B.1.3, un des deux processus est très rapide devant l'autre. Si c'est la croissance qui est instantanée, alors à un instant  $t$ , une partie des grains de poudre est complètement transformée tandis que l'autre n'a pas encore réagi. En se référant aux cartographies présentées en Figure 59, on observe que les grains se transforment de manière uniforme. On peut ainsi conclure que la germination est instantanée et la croissance est lente. De plus, la cartographie représentée sur la Figure 69 montre que la couche d' $\text{UF}_4$  formée (en vert) recouvre complètement le grain d' $\text{UO}_2$  (en rouge), ce qui confirme que la croissance d' $\text{UF}_4$  est anisotrope.

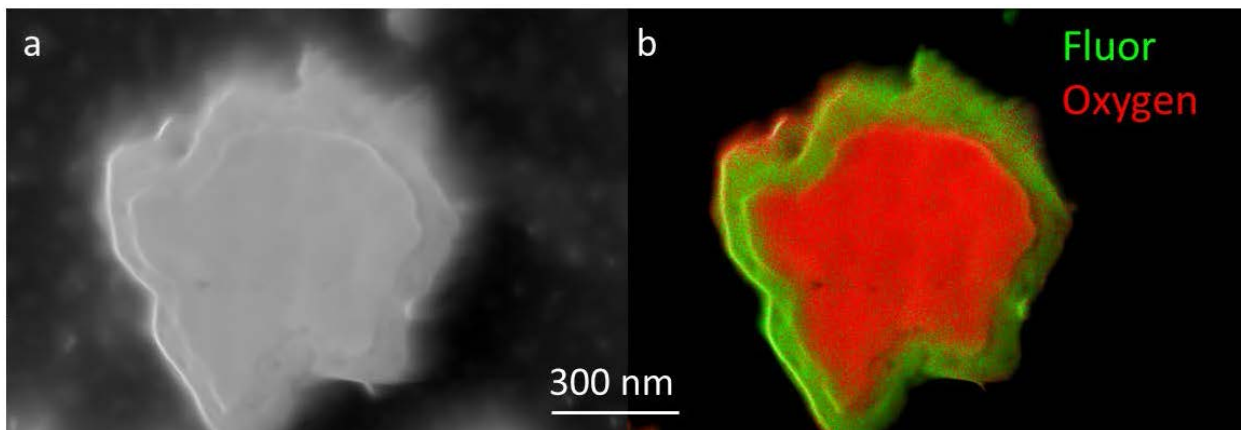


Figure 69. Cartographie Oxygène/Fluor sur une coupe polie de grain de poudre partiellement transformé.

### B.2.3 Sens de développement

Dans le cas d'une poudre constituée de grains suffisamment petit, la méthode la plus simple pour déterminer le sens de développement consiste à effectuer des clichés en microscopie électronique à transmission. Cette technique permet de mettre en évidence la porosité qui peut se créer au sein d'un grain dense de poudre si le développement est externe (cf Chapitre 1.C.1). Ainsi à l'inverse, l'absence de porosité confirme un développement interne.

La Figure 70 présente les clichés MET d'un grain d' $\text{UO}_2$  (a) et d' $\text{UF}_4$  (b). On remarque que le grain d' $\text{UF}_4$  est dense, et ne contient pas de partie poreuse. Ainsi on en conclut que le développement se fait vers l'intérieur du grain.

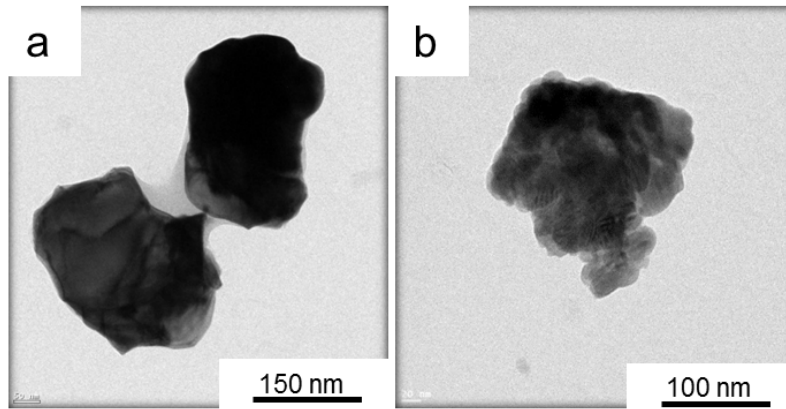


Figure 70. Clichés MET du réactif  $\text{UO}_2$  (a) et du produit de la réaction  $\text{UF}_4$  (b).

#### B.2.4 Etape limitant la vitesse de croissance

L'identification de l'étape limitant la vitesse de croissance est la dernière étape du processus de modélisation géométrique. Quelle qu'en soit sa nature, l'étape limitante se déroule dans une des trois zones réactionnelles suivantes : l'interface interne, l'interface externe ou la zone de diffusion. Connaissant l'ensemble des autres paramètres du modèle déterminés précédemment, l'expression de la fonction  $S_m(\alpha)$  peut s'écrire de trois manières différentes reportées dans le Tableau 18 [45]. La détermination de la zone qui est le siège de l'étape limitante se fait par comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes simulées. Dans ce cas, l'unique paramètre d'ajustement est la fonction  $\Phi$ . La Figure 71 présente les courbes de vitesses expérimentales et ajustées pour les trois lois du Tableau 18.

Zone réactionnelle siège de l'étape limitant la vitesse de croissance	Fonction $S_m(\alpha)$
Interface externe	$S_m = \frac{3Vm_A [1 + (Z - 1)\alpha]^{2/3}}{r_0}$
Interface interne	$S_m = \frac{3Vm_A [1 - \alpha]^{2/3}}{r_0}$
Zone de diffusion	$S_m = \frac{3Vm_A l_0 (1 - \alpha)^{1/3} [1 + (Z - 1)\alpha]^{1/3}}{r_0^2 \{ [1 + (Z - 1)\alpha]^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3} \}}$

Tableau 18. Expression des fonctions d'espace selon la zone de l'étape limitant la croissance, où  $Vm_A$ ,  $r_0$ ,  $Z$  et  $l_0$  sont respectivement le volume molaire d' $\text{UO}_2$ , le rayon moyen des grains, le coefficient de Pilling et Bedworth et une longueur arbitraire égale à 1 m.

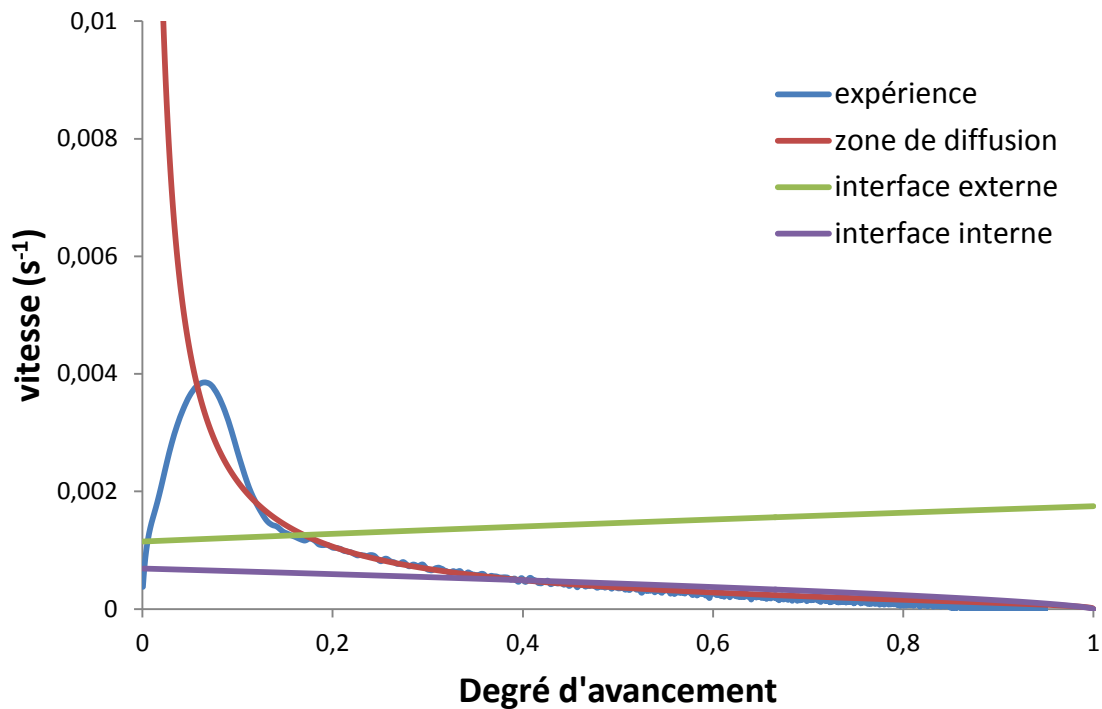


Figure 71. Comparaison entre l'expérience (400°C, 140 mbar HF) et les courbes ajustées selon les trois lois du Tableau 18.  
 $r_0 = 220 \text{ nm}$ ,  $Vm_A = 2,45 \cdot 10^{-5}$ ,  $Z = 1,88$

Avec une étape limitante située à l'interface externe, la vitesse augmente avec l'avancement. En effet, le coefficient  $Z$  est supérieur à 1, ainsi la surface de l'interface externe augmente au cours du temps. Dans le cas d'une étape limitante d'interface interne, la vitesse diminue mais l'allure est bien différente de celle de la courbe expérimentale.

La courbe simulée qui se rapproche le plus de l'expérience est donc obtenue pour une étape limitante de diffusion. La démonstration qui permet de trouver l'expression de la fonction  $S_m$  est présentée en Annexe C.

Le pic de vitesse en début de réaction n'est pas reproduit par le modèle qui ne permet pas pour l'instant de prendre en compte le remplissage de la thermobalance.

Enfin, on verra dans la partie B.2.4 que la vitesse de croissance de la réaction est limitée par la diffusion dans la couche de tétrafluorure d'uranium. Or, en début de réaction cette couche est extrêmement fine, et la matière nouvellement formée est amorphe. Ainsi la diffusion peut s'effectuer préférentiellement au joint de grain, de manière facilitée. Ceci constitue un autre élément d'interprétation des courbes cinétiques pour les degrés d'avancement faibles, en particulier pour les très faibles pressions (42 et 88 mbar).

### B.2.5 Conclusion sur le modèle géométrique

La modélisation géométrique, basée en grande partie sur l'analyse thermogravimétrique et sur des caractérisations poussées des grains de poudre tout au long de la réaction, a permis de déterminer l'expression de la fonction  $S_m(\alpha)$  (Equation 32). Nous avons donc un modèle de germination instantanée, croissance anisotrope, à développement interne et étape limitante de diffusion à travers la couche d'UF<sub>4</sub>. Cette loi est connue de longue date et avait été démontrée par Valensi [89] puis améliorée par Carter [90].

$$S_m = \frac{3Vm_A l_0 (1 - \alpha)^{1/3} [1 + (Z - 1)\alpha]^{1/3}}{r_0^2 \{ [1 + (Z - 1)\alpha]^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3} \}} \quad (33)$$

Lorsque l'on tient compte d'une distribution granulométrique, la fonction  $S_m$  peut être assimilée à la somme de toutes les fonctions  $S_{mi}$  pondérée par la fraction volumique  $f_i$  de chaque classe de grains  $i$ :

$$S_m = \sum_i \frac{3Vm_A l_0 (1 - \alpha_i)^{1/3} [1 + (Z - 1)\alpha_i]^{1/3}}{r_{0i}^2 \{ [1 + (Z - 1)\alpha_i]^{1/3} - (1 - \alpha_i)^{1/3} \}} f_i \quad (34)$$

## B.3 Modélisation physico-chimique

L'objet de la modélisation physico-chimique est de déterminer l'expression de la fonction  $\Phi$  en fonction des variables intensives de la réaction, c'est-à-dire la température et la pression partielle des gaz qui interviennent dans la réaction.

Dans notre cas, seule sera étudiée l'influence de la température et de la pression de HF. En effet, la thermobalance ne possède pas de module de génération de gaz humide. Ainsi la pression partielle d'eau est fixée égale à zéro dans l'ensemble de nos expériences, à condition de se placer loin de l'équilibre thermodynamique.

Ce choix de ne pas injecter de vapeur d'eau dans le four de la balance est lié à des problématiques de protection de la thermobalance. En effet, les mélanges HF-H<sub>2</sub>O deviennent extrêmement corrosifs si un point froid apparaît dans le four et provoque la condensation du mélange. L'acide fluorhydrique formé peut alors corroder l'ensemble des pièces métalliques constitutives du four.



**B.3.1 Obtention des valeurs de  $\Phi$  par optimisation**

Le logiciel CIN4 possède un module d'optimisation des valeurs de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  par une méthode itérative des moindres carrés entre les courbes expérimentales et les courbes calculées. Les données d'entrée de ce module sont le modèle géométrique, la distribution granulométrique des grains en volume (cf A.1.7), et les résultats expérimentaux (temps, degré d'avancement, vitesse). Le pas de temps, le nombre d'itérations, et la précision recherchée sont paramétrables.

Ce module d'optimisation a été utilisé pour l'ensemble des expériences qui ont été menées à différentes températures et pressions. Les résultats du module d'optimisation sont reportés dans le Tableau 19.

$P_{HF}$ (Pa)	T (°C)	$\phi$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Erreur Expérience/modèle
14100	300	3,87.10 <sup>-14</sup>	1,07.10 <sup>-03</sup>
14100	315	3,99.10 <sup>-14</sup>	8,86.10 <sup>-03</sup>
14100	325	5,48.10 <sup>-14</sup>	5,30.10 <sup>-02</sup>
14100	350	5,4049.10 <sup>-14</sup>	9,02.10 <sup>-04</sup>
14100	375	6,1604.10 <sup>-14</sup>	1,23.10 <sup>-02</sup>
14100	400	8,93.10 <sup>-14</sup>	1,18.10 <sup>-03</sup>
14100	425	1,27.10 <sup>-13</sup>	2,81.10 <sup>-05</sup>
14100	450	2,0329.10 <sup>-13</sup>	6,40.10 <sup>-04</sup>
14100	475	2,95.10 <sup>-13</sup>	1,50.10 <sup>-03</sup>
4200	375	2,74.10 <sup>-14</sup>	2,99.10 <sup>-03</sup>
8800	375	4,7.10 <sup>-14</sup>	4,17.10 <sup>-03</sup>
14100	375	6,16.10 <sup>-14</sup>	1,23.10 <sup>-02</sup>
20500	375	8,72.10 <sup>-14</sup>	2,74.10 <sup>-04</sup>
34000	375	1,19.10 <sup>-13</sup>	7,67.10 <sup>-04</sup>
56000	375	1,87.10 <sup>-13</sup>	1,17.10 <sup>-02</sup>
72000	375	2,52.10 <sup>-13</sup>	3,53.10 <sup>-03</sup>

Tableau 19. Valeurs de Phi obtenues par le module d'optimisation de CIN4

**B.3.2 Variation de  $\Phi$  avec la pression en HF**

La Figure 72 montre la variation de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  en fonction de la pression partielle d'HF exprimée en Pascals pour une température de 375°C.

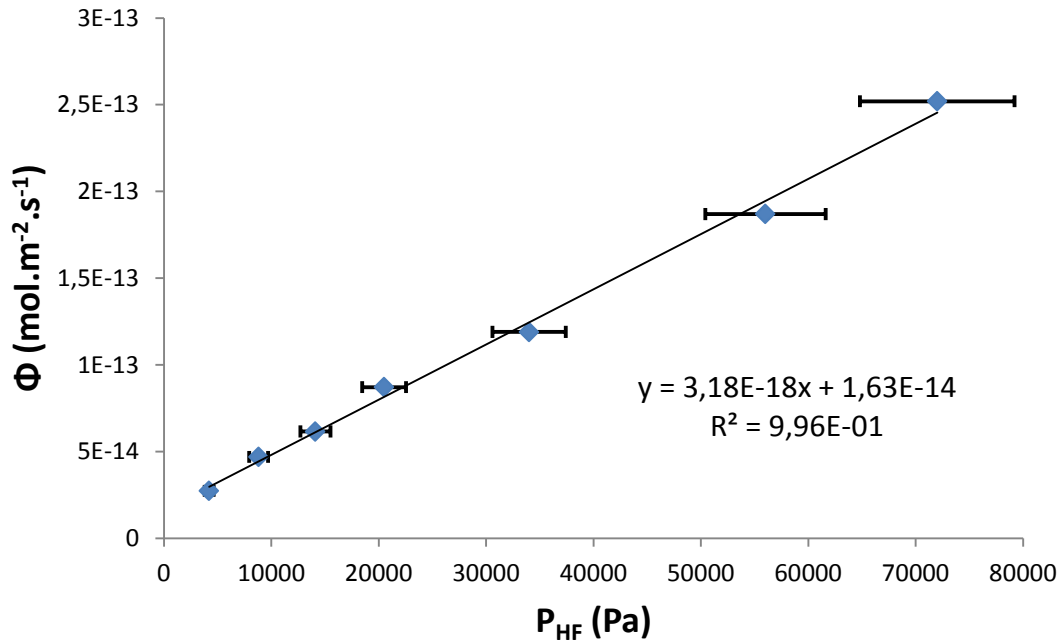


Figure 72. Evolution de  $\Phi$  en fonction de la pression partielle en HF à 375°C.

L'incertitude prise sur la pression en HF est de 10% compte tenu de l'incertitude du débitmètre. Dans ces conditions,  $\Phi$  évolue de manière linéaire avec la pression :

$$\phi = k P_{HF} \quad (35)$$

Ce résultat est en bon accord avec les précédentes études [38, 76-78].

### B.3.3 Evolution de $\Phi$ avec la température

De manière à déterminer la dépendance de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  avec la température, nous avons choisi de tracer les valeurs de  $\phi$  en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius, soit  $\ln(\phi)$  en fonction de  $1/T$ . La pression partielle d'HF correspondant aux valeurs de  $\phi$  est fixée à 140 mbar, et la température varie entre 300 et 475°C.

Entre 375 et 475°C, la réaction d'hydrofluoration suit une loi d'Arrhenius, la linéarisation des points expérimentaux possède une bonne corrélation. Pour les températures inférieures à 375°C, les points expérimentaux s'éloignent de la droite d'Arrhenius. La formation d'un composé intermédiaire de tétrafluorure d'uranium hydraté à basse température, déjà discuté au paragraphe A.2.4 (Figure 57) est à l'origine de cette déviation car le modèle géométrique n'est pas adapté à ces conditions.

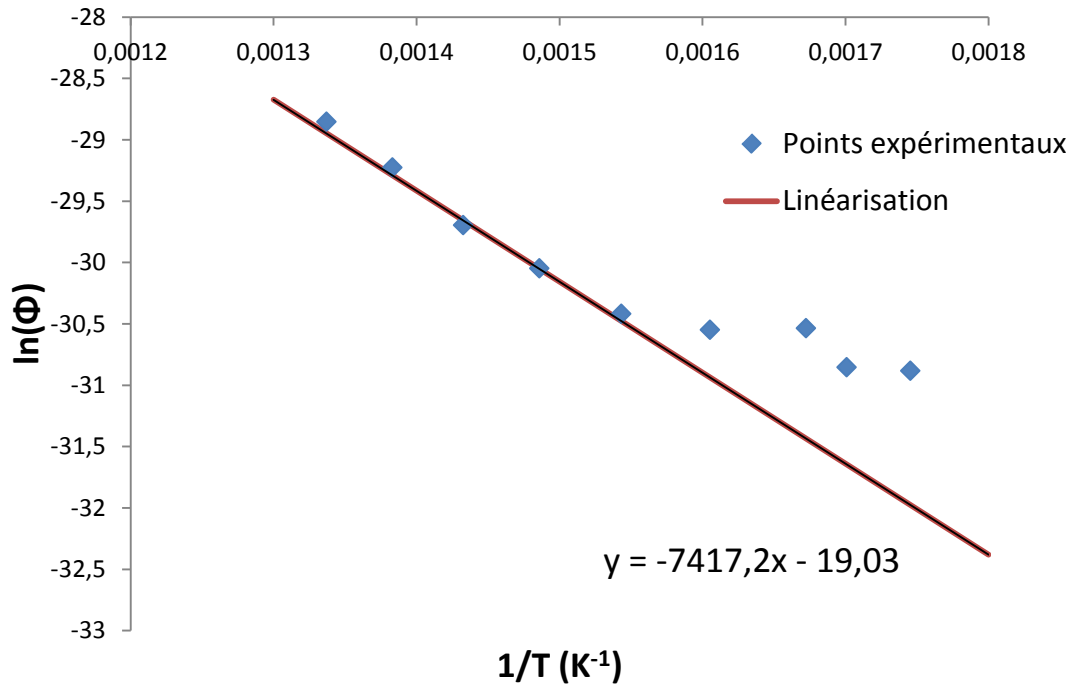


Figure 73. Représentation en coordonnées d'Arrhenius de l'influence de la température sur les valeurs de  $\Phi$

En linéarisant les points de la Figure 73 entre 375°C et 475°C, on obtient une équation dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation apparente  $E_{app}$  de la réaction, ce qui donne pour cette pression partielle d'HF une valeur de  $E_{app}$  égale à 61,7 kJ.mol<sup>-1</sup>.

L'ordonnée à l'origine de la droite, qui correspond à la valeur trouvée pour une température infinie, est reliée au coefficient préexponentiel  $k_0$  selon l'équation 34 :

$$\Phi = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} P_{HF} = k_0 P_{HF} \text{ pour } T = \infty \quad (36)$$

Il est possible d'en déduire la valeur de  $k_0$

$$k_0 = \frac{\Phi}{P_{HF}} = \frac{e^{-19,03}}{14100} = 3,85 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \quad (37)$$

Ainsi que l'expression de  $\phi$  :

$$\Phi = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} P_{HF} \quad (38)$$

avec  $k_0 = 3,85 \cdot 10^{-13}$  et  $E_a = 61700$

## B.1 Simulation à l'échelle micro des courbes cinétiques

Les équations 33 et 38 sont utilisées pour simuler les courbes cinétiques et les comparer aux courbes expérimentales. Le code de calcul intègre l'équation 38 par rapport au temps afin de déterminer à chaque pas de temps un degré d'avancement.

### B.1.1 Influence de la distribution granulométrique

L'intérêt de prendre en compte une distribution de taille des grains denses de poudre a été étudié. La Figure 74 montre les courbes cinétiques expérimentales et simulées à 400°C et 140 mbar d'HF.

Deux simulation ont été réalisées dans les mêmes conditions. La seule différence réside dans le fait que la courbe rouge a été simulée avec un rayon moyen de grain de 220 nm (valeur calculée en A.1.6) et la courbe verte avec la distribution granulométrique déterminée en A.1.7.

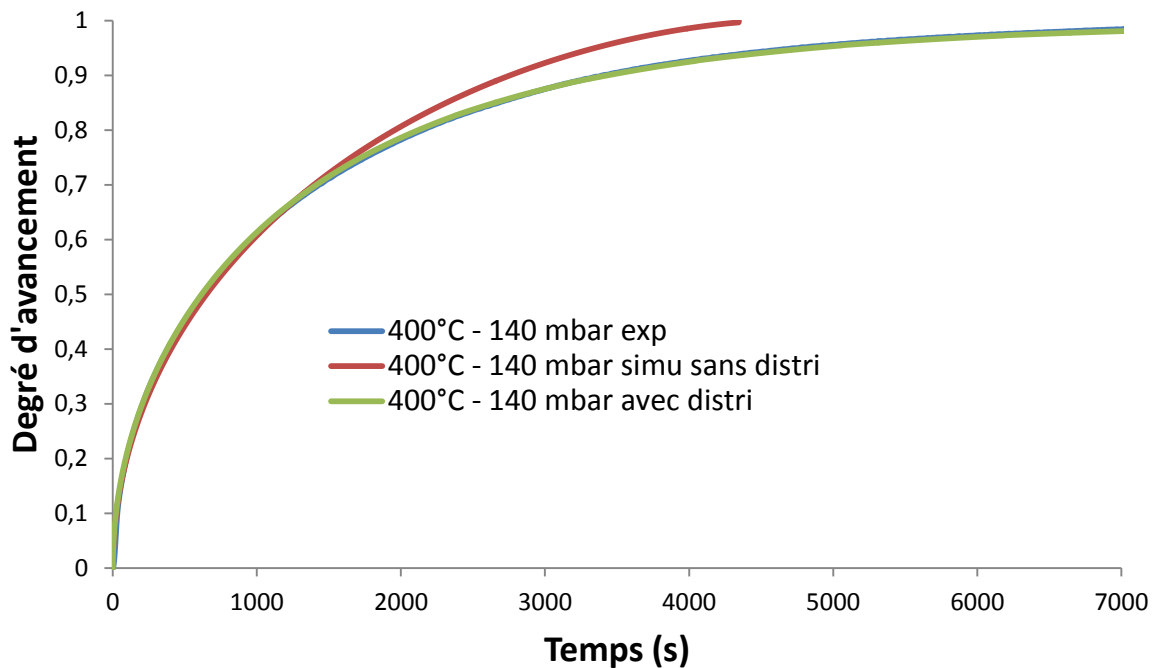


Figure 74. Courbes cinétiques du degré d'avancement en fonction du temps à 400°C et 140 mbar d'HF : courbe expérimentale (bleu), courbe simulée avec un rayon moyen de grain de 220 nm (rouge) et courbe simulée avec une distribution de taille de grain (vert)

Les deux courbes simulées possèdent une bonne corrélation avec la courbe expérimentale dans la première partie de la réaction, jusqu'à un degré d'avancement de 0,7. Dans la deuxième partie de la courbe, la simulation effectuée avec une distribution de taille de grain est superposée à la courbe expérimentale alors que celle effectuée avec un rayon moyen de grain décroche. L'intérêt de tenir compte de la distribution de taille des grains réside surtout dans la prise en compte des gros grains. En effet, avec une étape limitante de diffusion, les

gros grains se transforment très lentement car la couche de diffusion devient très épaisse. Les effets sur la vitesse de réaction seraient probablement moins flagrant dans le cas d'une étape limitante d'interface interne par exemple.

Dans ces conditions de température et de pression, les simulations reproduisent parfaitement les courbes expérimentales. Les simulations suivantes sont effectuées à plusieurs températures et pressions partielles d'HF, toujours avec une distribution granulométrique des grains.

### *B.1.2 Simulation dans différentes conditions de température et de pression partielle d'HF*

Les résultats de ces simulations sont présentés sur les Figure 75 et Figure 76, et ne tiennent pas compte du remplissage de la thermobalance ni des effets de l'équilibre thermodynamique car à l'échelle micro, les variables T et P sont fixées lors des simulations.

Les Figure 75a et Figure 76a représentent les degrés d'avancement en fonction du temps et montrent une très bonne corrélation entre expérience et modèle quelles que soient les conditions de température et de pression partielle d'HF, y compris à 475°C. Ce résultat appuie les hypothèses faite en A.2.4.iii selon lesquelles les conditions isothermes et isobares sont respectées pour une masse de poudre de 10 mg à 475°C et 140 mbar d'HF.

En début de réaction, les Figure 75b et Figure 76b montrent un écart important des vitesses expérimentales et simulées. Dans les premiers instants de la réaction, la vitesse simulée tend vers l'infini car la couche de diffusion possède une épaisseur nulle. Afin de lever cette indétermination, une valeur initiale du degré d'avancement est fixée égale à  $10^{-3}$  et permet d'éviter la divergence du calcul.

Malgré ça, les écarts de vitesse restent importants en début de réaction car la pression partielle d'HF est prise égale à la pression de consigne dès les premiers instants, ce qui représente une grosse approximation par rapport à la réalité expérimentale où la montée en pression se fait lors d'une régime transitoire. La prise en compte du remplissage de la thermobalance est décrite dans la prochaine partie.

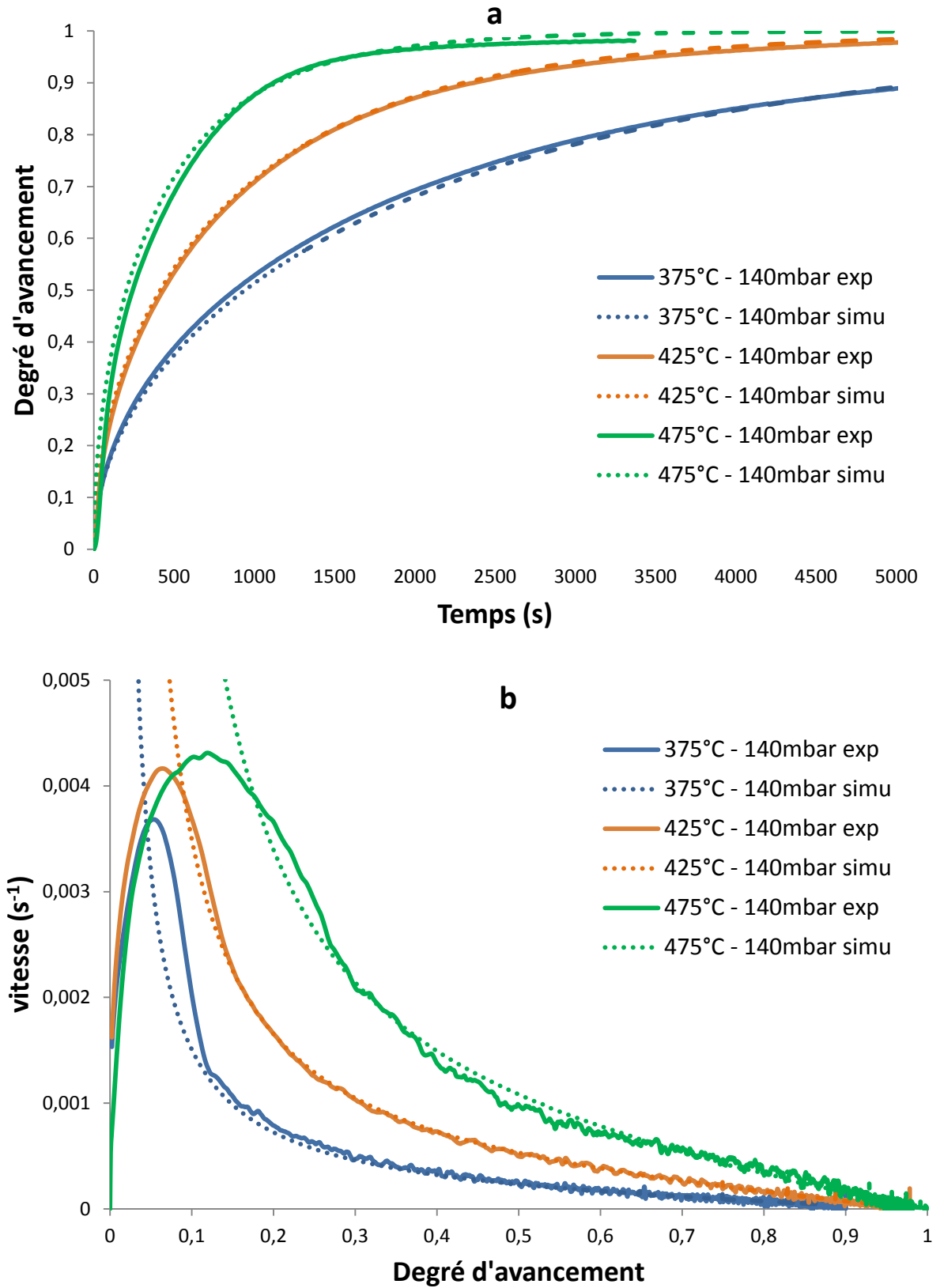


Figure 75. Comparaison entre expérience et modèle pour 3 essais menés à 140 mbar en HF et à des températures comprises entre 375 et 475°C : a) courbes du degré d'avancement en fonction du temps b) courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement

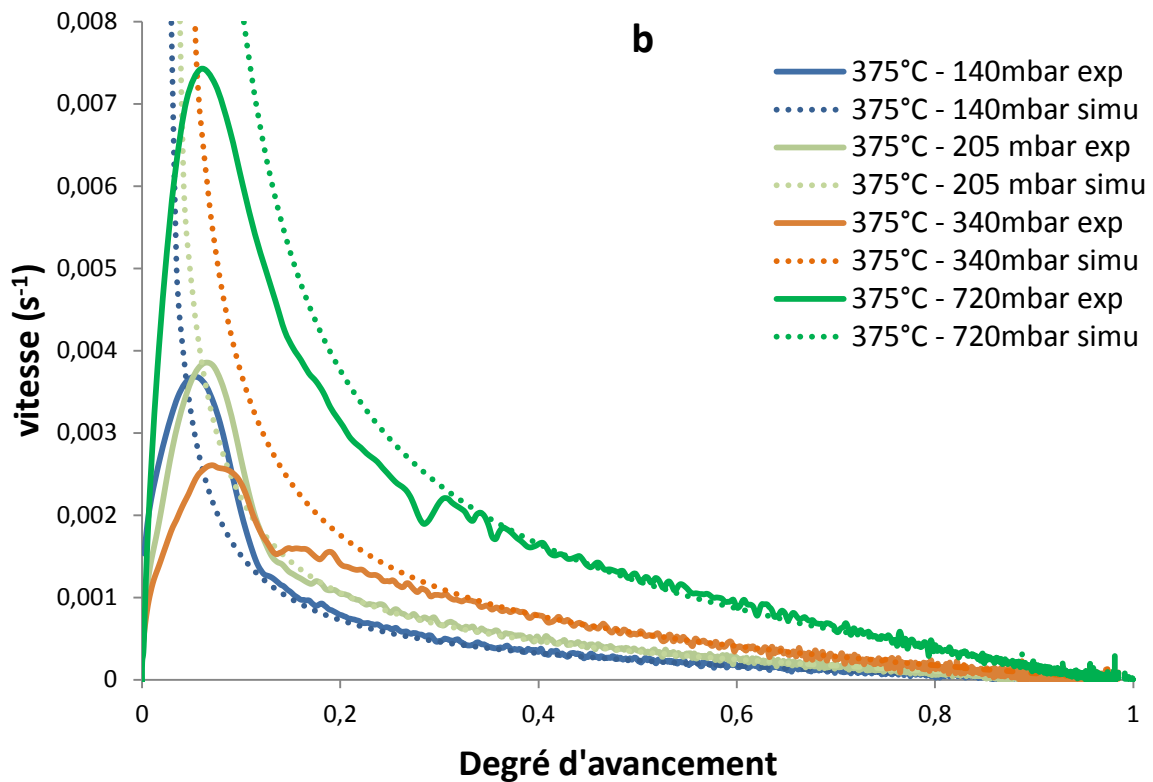
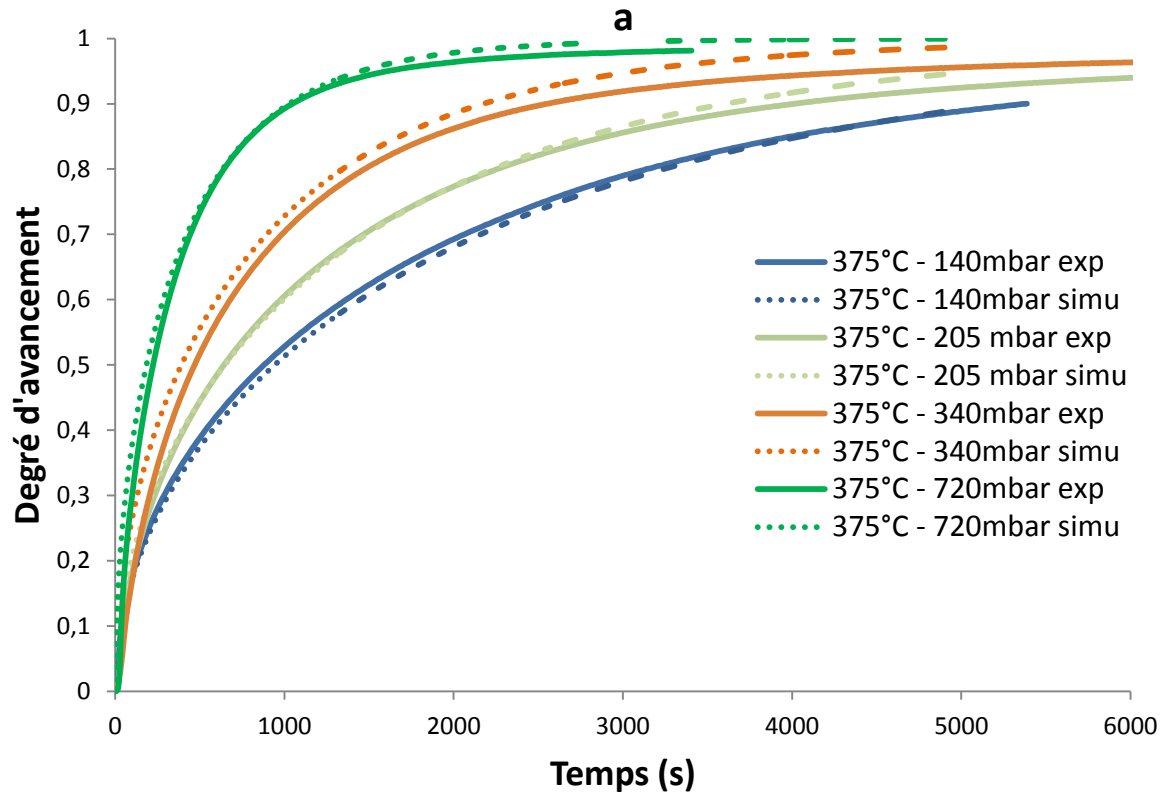


Figure 76. Comparaison entre expérience et modèle pour 3 essais menés à 375°C et à des pressions en HF comprises entre 140 et 720 mbar : a) courbes du degré d'avancement en fonction du temps b) courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement

**B.1.3 Prise en compte du remplissage de la thermobalance**

Afin de mieux simuler les courbes cinétiques, la variation de la pression en fonction du temps en début de réaction a été implémentée dans le modèle. A l'aide de CIN4, l'écoulement des gaz dans la thermobalance a été modélisé afin de déterminer l'évolution de la pression en HF en fonction du temps au niveau de la poudre.

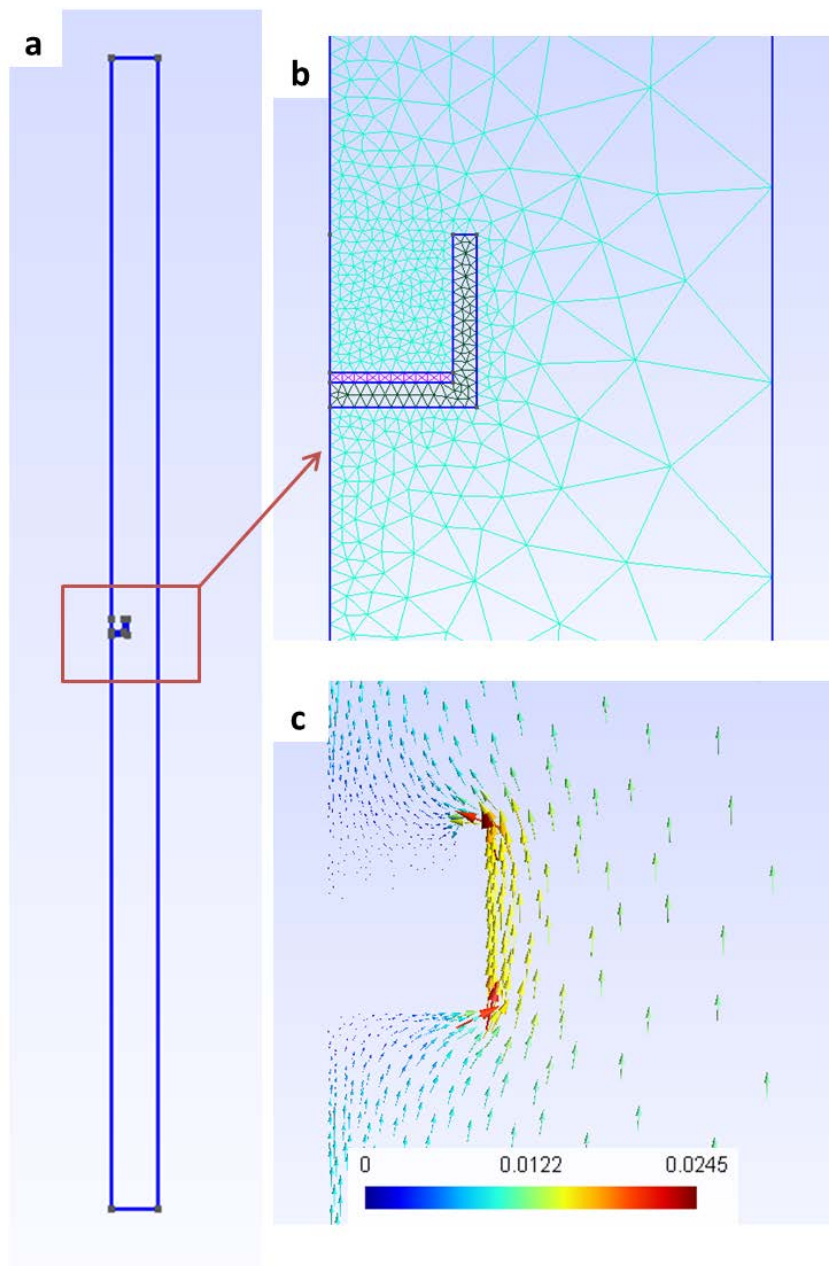


Figure 77. Représentation géométrique de la thermobalance (a), ainsi que le zoom sur le maillage autour du creuset (b) et les vitesses d'écoulement du gaz en  $m.s^{-1}$  (c) dans la zone autour du creuset.



La Figure 77a décrit le schéma de la thermobalance. Il n'est pas nécessaire de modéliser l'ensemble du four du fait de l'axe de symétrie cylindre, ainsi seule une moitié du four est représentée, de rayon 9 mm et de hauteur égale à 22 cm. Le maillage triangulaire présenté sur la Figure 77b a été réalisé avec le logiciel libre gmsh. La vitesse linéaire du gaz est égale à  $0,011 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Elle est calculée en considérant un débit de  $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les vitesses autour du creuset sont illustrées sur la Figure 77c. Une sonde de pression est placée à l'interface entre le tas de poudre et l'atmosphère environnante. Les variations de pression en fonction du temps sont donc enregistrées et représentées sur la Figure 78.

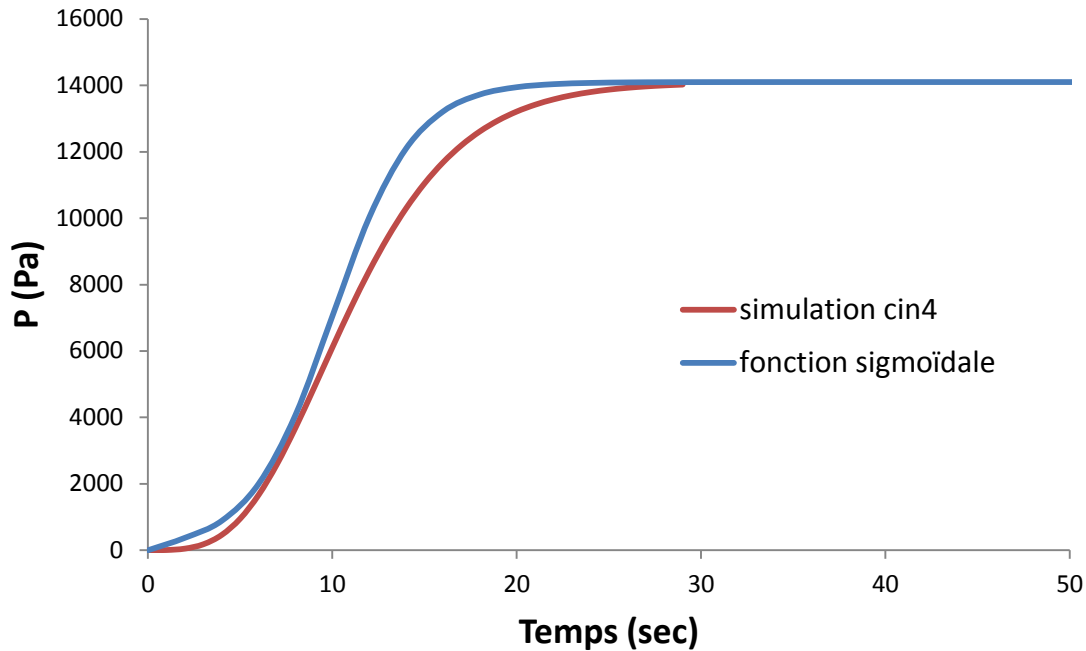


Figure 78. Evolution de la pression d'HF avec le temps dans la thermobalance. La courbe rouge a été simulée avec CIN4, et la bleue est une fonction sigmoïdale représentative.

Pour intégrer ces variations dans CIN4 à l'échelle micro, une fonction sigmoïdale, représentative de la distribution des temps de séjour dans un réacteur réel soumis à une injection échelon, a été utilisée [91] :

$$P(t) = \frac{P_{consigne}}{1 + \exp\left(\frac{-(t - t')}{\tau}\right)}$$

où  $t'$  représente le point d'inflexion de la sigmoïde et  $\tau$  influence la vitesse de montée en pression. La valeur de  $t'$  a été fixée à 10 secondes, et  $\tau$  a été fixé à 2,2. Ces valeurs ont été utilisées pour toutes les expériences qui ont été menées à débit constant, donc à pression constante.

La Figure 79 montre les courbes cinétiques expérimentales et simulées à plusieurs températures et à 140 mbar d'HF, avec cette fois une prise en compte de la montée en pression décrite précédemment. La concordance entre expérience et modèle s'en trouve améliorée. Cependant des écarts sont toujours présents : la courbe simulée se situe parfois en dessous (courbe bleue), parfois au-dessus (courbe orange et verte) de la courbe expérimentale. L'ouverture manuelle des vannes de gaz lors des expériences est sans doute à l'origine de ces effets.

Pour la courbe verte, l'écart reste assez important, il est probable que la pression partielle en eau soit localement suffisamment élevée pour ralentir pendant quelques instants la réaction. Seule une modélisation couplant la cinétique et les phénomènes de transport permettrait de s'en assurer. C'est ce qui fera l'objet du prochain chapitre.

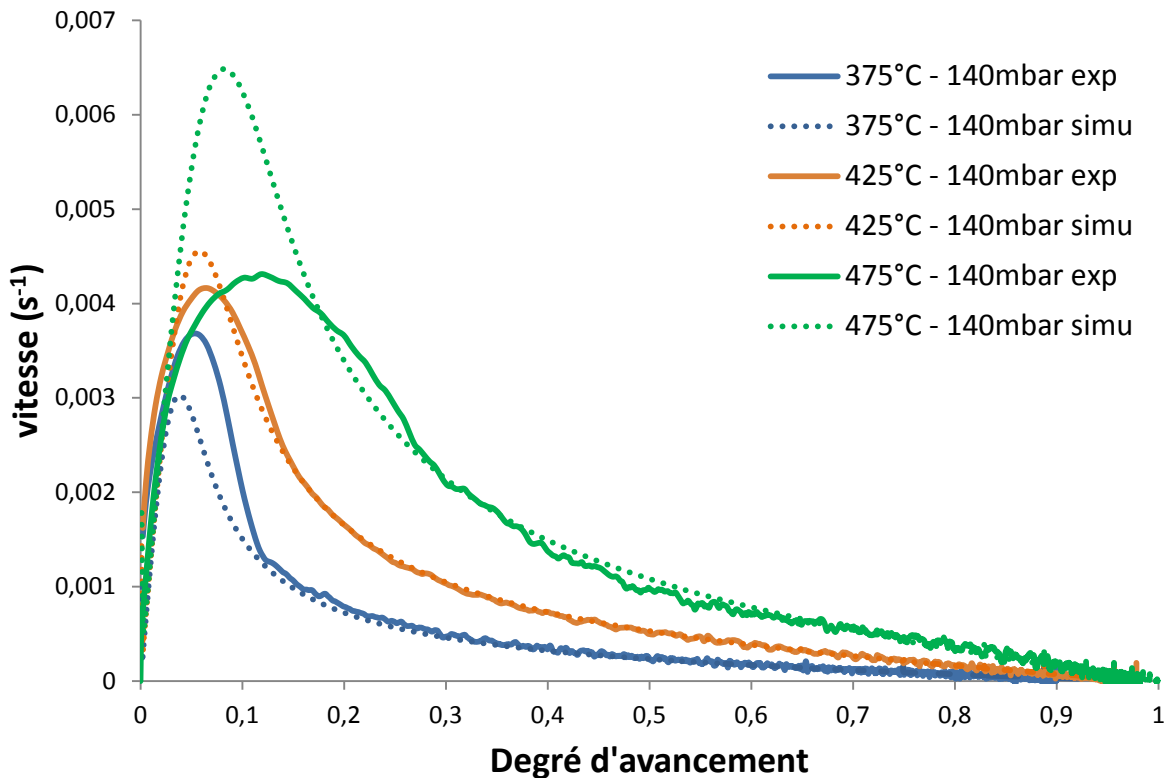


Figure 79. Courbes cinétiques comparatives entre expérience et modèle avec prise en compte du remplissage de la thermobalance.

### B.1.4 Proposition d'un mécanisme réactionnel de croissance d' $UF_4$

Compte tenu de l'ensemble des résultats présentés dans cette étude, on se propose d'écrire un mécanisme réactionnel de croissance d' $UF_4$  faisant intervenir des défauts ponctuels avec

la notation de Kroger-Vink qui doit rendre compte de la dépendance de la vitesse vis-à-vis de la pression des gaz. Nous présentons ci-dessous le mécanisme proposé ainsi que la résolution des équations qui en découlent. Ce mécanisme fait intervenir les huit étapes élémentaires suivantes :

- L'étape (1) consiste à l'adsorption non dissociative de HF.
- La seconde étape (2) est la création d'un défaut ponctuel moléculaire HF en position interstitielle, qui va ensuite diffuser (3) dans la couche d'UF<sub>4</sub> de l'interface externe à l'interface interne.
- A l'interface interne, le cristal d'UO<sub>2</sub> et le défaut HF réagissent (4) pour former une unité de structure du cristal UF<sub>4</sub> ainsi que deux défauts ponctuels : un ion hydroxyde d'une part, et un ion hydrogène d'autre part.
- Ces deux défauts vont diffuser à travers la couche d'UF<sub>4</sub> (5,6) dans des sites interstitiels jusqu'à l'interface externe où ils seront consommés (7) pour former de l'eau adsorbée à la surface de l'UF<sub>4</sub>.
- La dernière étape (8) du processus est la désorption de la molécule d'eau.

La Figure 80 donne une représentation schématique du mécanisme réactionnel de croissance.

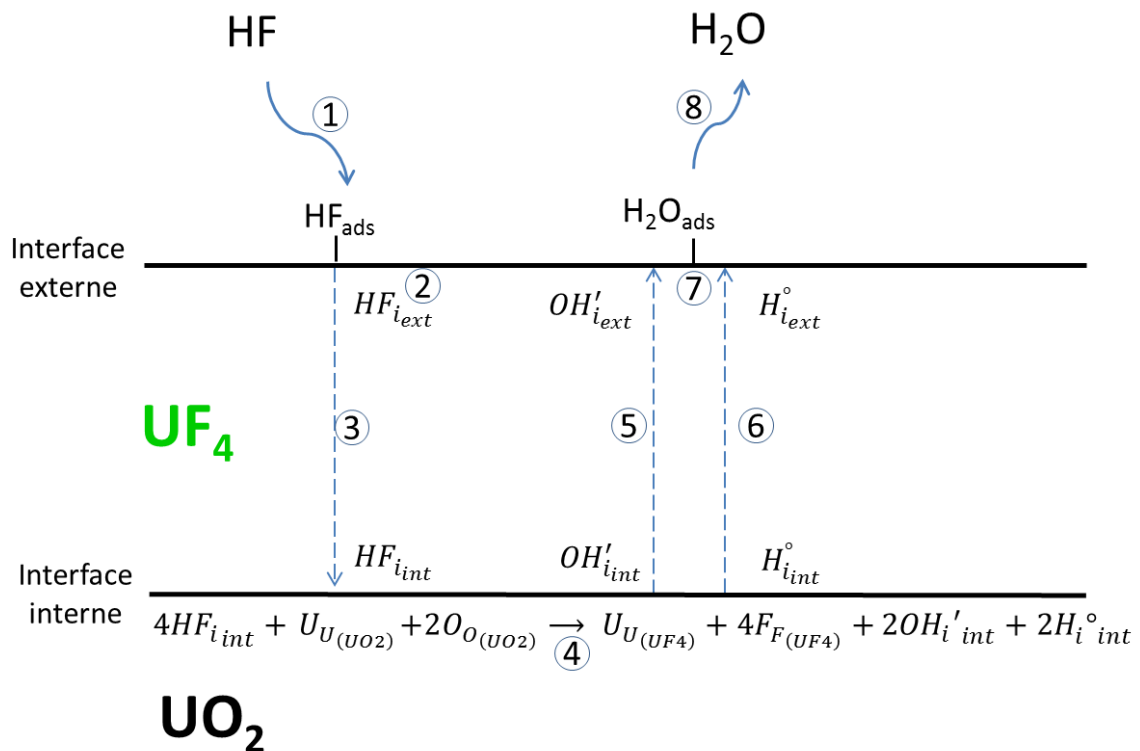
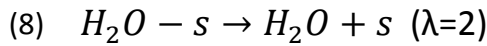
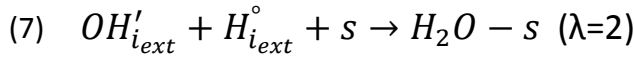
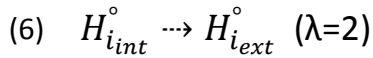
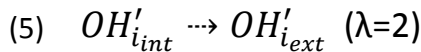
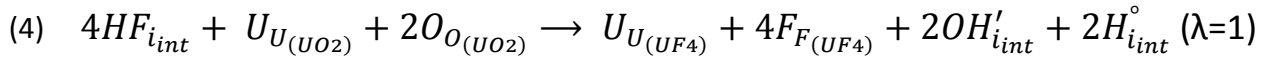
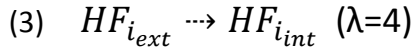
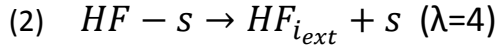
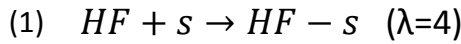


Figure 80. Représentation schématique du mécanisme réactionnel de croissance de UF<sub>4</sub>

Les différentes étapes élémentaires s'écrivent de la façon suivante en utilisant les notations de Kroger-Vink pour les défauts ponctuels et les éléments de structure d' $UO_2$  et d' $UF_4$  :



La notation  $s$  représente un site d'adsorption libre à la surface d' $UF_4$

La combinaison linéaire de toutes ces étapes pondérée par leurs coefficients stœchiométriques permet de retrouver l'équation bilan de la réaction. L'étude du modèle géométrique nous a conduit à conclure que l'étape limitant la vitesse de croissance est une étape de diffusion. Cela signifie que toutes les autres étapes sont à l'équilibre des vitesses.

La loi d'action de masse appliquée à chaque étape (excepté les diffusions) conduit aux équations suivantes :

$$K_1 = \frac{[HF - s]}{[s] P_{HF}}$$

$$K_7 = \frac{[H_2O - s]}{[OH'_{i_{ext}}][H^\circ_{i_{ext}}][s]}$$

$$K_2 = \frac{[s][HF_{i_{ext}}]}{[HF - s]}$$

$$K_8 = \frac{P_{H_2O}[s]}{[H_2O - s]}$$

$$K_4 = \frac{[OH'_{i_{int}}]^2 [H^\circ_{i_{int}}]^2}{[HF_{i_{int}}]^4}$$

La constante d'équilibre globale de la réaction s'écrit :

$$K = \prod_i K_i^{\lambda_i} = K_1^4 K_2^4 K_4^1 K_7^2 K_8^2 = \frac{P_{H_2O(eq)}^2 P_0^2}{P_{HF(eq)}^4}$$

En considérant la diffusion d'HF comme étape limitante, la réactivité surfacique de croissance s'exprime selon l'équation suivante :

$$\Phi = \frac{D}{l_0} \Delta C = \frac{D}{l_0} ([HF]_{i_{ext}}] - [HF]_{i_{int}}]) \quad (39)$$

où  $\Delta C$  représente la différence de concentration de l'espèce diffusante entre l'interface externe et l'interface interne,  $D$  est le coefficient de diffusion d'HF dans la couche  $d$  est le coefficient de diffusion d'HF dans la couche d'UF<sub>4</sub> et  $l_0$  est une longueur arbitraire égale à 1 m. La résolution du système d'équation précédent permet d'exprimer ces concentrations en fonction des pressions partielles en gaz et des constantes d'équilibres de chaque étape :

$$[HF]_{i_{ext}}] = K_1 K_2 P_{HF} \quad [HF]_{i_{int}}] = K_4^{-1/4} K_7^{-1/2} K_8^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2}$$

En injectant ces expressions dans l'équation 36, on obtient :

$$\Phi = \frac{D}{l_0} K_1 K_2 e^{\frac{-(E_{app})}{RT}} P_{HF} \left( 1 - \frac{K_4^{-1/4} K_7^{-1/2} K_8^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2}}{K_1 K_2 P_{HF}} \right) \quad (40)$$

Le coefficient de diffusion  $D$  et les constantes d'équilibres  $K_1$  et  $K_2$  peuvent s'écrire :

$$D = D_0 e^{\frac{-(E_{app})}{RT}}, \quad K_1 = K_{10} e^{\frac{-(\Delta_r H_1)}{RT}} \quad \text{et} \quad K_2 = K_{20} e^{\frac{-(\Delta_r H_2)}{RT}}$$

De plus, le terme  $\frac{K_4^{-1/4} K_7^{-1/2} K_8^{-1/2}}{K_1 K_2} = K^{-1/4}$

Ainsi, la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  s'exprime :

$$\phi = \frac{D_0 K_{10} K_{20}}{l_0} e^{\frac{-(\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + E_a)}{RT}} P_{HF} \left( 1 - K^{-1/4} \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{P_{HF}} \right) \quad (41)$$

Dans cette expression, le terme  $\frac{D_0 K_{10} K_{20}}{l_0}$  correspond au coefficient préexponentiel  $k_0$  déterminé précédemment,  $\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + E_a$  est l'énergie apparente d'activation de la réaction, et le terme entre parenthèse représente l'écart à l'équilibre thermodynamique. Dans les conditions de température, de pression et d'épaisseur de tas choisies pour nos expériences, ce terme d'équilibre peut être considéré égal à 1.

Enfin,  $\phi$  est bien proportionnel à la pression partielle d'HF, donc le mécanisme réactionnel permet de rendre compte de l'expérience.

## B.2 Expression de la vitesse

En regroupant les modèles géométrique et physico-chimique, l'expression complète de la vitesse de la réaction qui dépend de la température, de la pression en HF, des caractéristiques de la poudre (rayon initial, volume molaire, coefficient Z), et du degré d'avancement de la réaction s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, P) S_m(\alpha) \quad (42)$$

avec

$$\phi = \frac{D_0 K_{10} K_{20}}{l_0} e^{\frac{-(\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + E_a)}{RT}} P_{HF} \left( 1 - K^{-1/4} \frac{P_{H_2O}^{1/2}}{P_{HF}} \right) \quad (43)$$

et

$$S_m = \sum_i \frac{3V m_A l_0 (1 - \alpha_i)^{1/3} [1 + (Z - 1)\alpha_i]^{1/3}}{r_{0i}^2 \{ [1 + (Z - 1)\alpha_i]^{1/3} - (1 - \alpha_i)^{1/3} \}} f_i \quad (44)$$

Les valeurs des constantes utilisées dans ces expressions sont résumées dans le tableau :

Constante	Valeur numérique
$\frac{D_0 K_{10} K_{20}}{l_0} (mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1})$	$3,85.10^{-13}$
$\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + E_a (J.mol^{-1})$	61700
$R (J.mol^{-1}.K^{-1})$	8,314
$Vm_A (m^3.mol^{-1})$	$2,45.10^{-5}$
$Z$	1,88
$r_0 (nm)$	Distribution

### C. Conclusion

Ce chapitre rassemble les résultats de l'étude cinétique de la réaction d'hydrofluoration du dioxyde d'uranium. Cette étude s'est faite à l'échelle micro, c'est-à-dire celle de la population de grains de poudre.

Après avoir choisi un matériau de référence, nous l'avons caractérisé afin d'en déterminer les caractéristiques morphologiques et texturales par différentes méthodes expérimentales (MEB, MET, BET, PSD, ATG-ATD) Les expériences thermogravimétriques ont permis d'une part d'effectuer les tests cinétiques nécessaires à la modélisation, et d'autre part d'acquérir les variations de la vitesse de réaction en fonction de la température et de la pression partielle des gaz intervenant dans la réaction.

Les résultats d'ATG, couplés à une caractérisation poussée des poudres, ont permis de mettre en évidence un modèle de germination instantanée, croissance anisotrope, développement interne et étape limitante de diffusion dans la couche d' $\text{UF}_4$ . L'équation de vitesse correspondante est connue sous le nom de loi de Carter-Valensi. Le modèle physico-chimique a montré que la réactivité surfacique de croissance est proportionnelle à la pression partielle de fluorure d'hydrogène entre 42 et 720 mbar, et suit une loi d'Arrhénius entre 375 et 475°C. Ainsi un mécanisme réactionnel a été proposé et la résolution du régime cinétique de diffusion a abouti à une loi de vitesse qui dépend de paramètres connus. Ce modèle cinétique ne comporte aucune variable d'ajustement.

Les simulations effectuées à l'échelle micro montrent une très bonne corrélation avec les courbes expérimentales sur l'intervalle de température et de pression étudié.

Les expériences montrent cependant que dans certains cas, les hypothèses de l'échelle micro ne sont pas respectées, en particulier le fait que l'on néglige les phénomènes de transport (matière, chaleur) et le terme d'écart à l'équilibre thermodynamique. Par exemple, les expériences menées à 475°C présentent une mauvaise répétabilité à cause d'une géométrie de tas de poudre variable.

La suite de l'étude s'intéresse à la mise en place des bilans locaux (thermique et matière) à l'échelle des agglomérats puis à l'échelle des tas de poudre ou des comprimés. A ces échelles, la consommation d'HF et la production d'eau augmentent considérablement, pouvant provoquer l'apparition de gradients de pression ou pouvant ralentir la réaction du fait d'une trop grande pression partielle en vapeur d'eau. Il en va de même pour la chaleur libérée par la réaction.

De plus, on s'intéresse à la prise en compte de la transformation structurale de la poudre. En effet, dans de nombreuses réactions solide/gaz non catalytiques, la structure poreuse du matériau évolue avec le temps et le degré d'avancement de la réaction. Lorsque le volume



moléculaire du solide produit est différent de celui du réactif, ou encore lorsque le produit de la réaction est un gaz, alors tous les paramètres représentatifs de la structure poreuse évoluent : porosité, distribution de taille des pores, tortuosité ou encore connectivité des pores. C'est le cas de la réaction d'hydrofluoration dont le coefficient de Pilling et Bedworth vaut 1,88.

## Chapitre 3 Modélisation à l'échelle de l'agglomérat et de la thermobalance

---

A l'échelle industrielle, le dioxyde d'uranium a été préalablement mis en forme sous forme de boulets, qui sont des comprimés de forme sphérique, avant d'être transformé en tétrafluorure d'uranium. Comme il a été expliqué dans le Chapitre 1, la modélisation cinétique de la transformation des boulets d' $\text{UO}_2$  nécessite un couplage entre la cinétique intrinsèque de la réaction à l'échelle des grains et les phénomènes de transport de matière et de chaleur.

Dans ce chapitre, une première partie traitera du couplage entre la cinétique et les transferts à l'échelle d'un agglomérat (échelle méso dans CIN4). Les résultats de simulation permettent de visualiser les variations de température et de pressions partielles de gaz au sein d'un agglomérat de poudre au cours du temps. La modélisation de l'hydrofluoruration à cette échelle a deux objectifs :

- démontrer que dans le cas de la poudre étudiée, les conditions isothermes et isobares sont respectées, et que le terme d'écart à l'équilibre est proche de 1. Ceci permettrait de valider les hypothèses émises pour l'échelle micro,
- montrer que les variations dans la structure poreuse des agglomérats peuvent entraîner des modifications dans la vitesse de réaction, ce qui présente un intérêt particulier à l'échelle industrielle.

Une deuxième partie abordera le couplage à l'échelle de la thermobalance (échelle macro dans CIN4) qui permet de modéliser la transformation de tas ou de comprimés de poudre. La préparation des tas de poudre et des pastilles, leur caractérisation, ainsi que les résultats expérimentaux de thermogravimétrie seront présentés, puis seront confrontés aux résultats de simulations numériques réalisés avec CIN4.

## A. Couplage à l'échelle de l'agglomérat

Les équations bilans qui sont utilisées à cette échelle pour calculer à chaque pas de temps les pressions partielles ainsi que la température en tout point de l'agglomérat ont été explicitées dans le Chapitre 1, partie F.1.2 et sont rappelées ci-dessous :

$$\rho_{agg} C_{p_{agg}} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) = \Delta h_r(T) \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{d\alpha}{dt}$$

$$\frac{\varepsilon}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left( -\frac{D_{ij_{eff}}}{RT} \vec{\nabla} P_i \right) = v_i \frac{(1 - \varepsilon)}{V_{M_s}} \frac{d\alpha}{dt}$$

Dans cette partie, les simulations seront effectuées à 475°C et 140 mbar d'HF. Plusieurs raisons sont à l'origine de ce choix :

- dans ces conditions, les courbes cinétiques expérimentales sont bien reproduites par le modèle à l'échelle micro,
- ces conditions se rapprochent de celles de l'entrée du four industriel.

Dans un premier temps, les simulations seront effectuées sur un agglomérat de poudre ayant les caractéristiques morphologiques et de porosité déterminées au Chapitre 2. Dans un second temps, le modèle sera appliqué à des agglomérats possédant des propriétés initiales différentes: diamètre de l'agglomérat, porosité initiale et diamètre moyen des pores. L'impact de ces changements sur la vitesse de réaction sera discutés.

Afin de réaliser les calculs des courbes cinétiques à l'échelle de l'agglomérat, il faut établir les lois de variation des propriétés physiques de l'agglomérat qui interviennent dans les différents bilans.

### A.1 Calcul du coefficient de diffusion des gaz

Dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion effectif d'une espèce gazeuse s'écrit [92]:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} D \quad (45)$$

où  $\varepsilon$  est la porosité,  $\tau$  la tortuosité géométrique, et  $D$  le coefficient de diffusion du gaz (en  $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

Les lois de variation de la porosité et de la tortuosité des agglomérats ont été déterminées au Chapitre 2, partie A.3.4, et s'écrivent respectivement:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 0,2\alpha \quad (46)$$

$$\tau = \varepsilon^{-0.85} \quad (47)$$

où  $\varepsilon_0$  est la porosité initiale et  $\alpha$  le degré d'avancement de la réaction.

Le transport des gaz dans les pores fait intervenir deux modes de diffusion distincts : la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen. Cette dernière devient prépondérante lorsque la pression totale est très faible ou lorsque la diffusion se déroule dans des pores de très petites tailles car les collisions avec les parois des pores sont alors plus fréquentes que les collisions entre les molécules gazeuses. Ainsi le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime selon la formule de Bosanquet :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (48)$$

où  $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire et  $D_{Kn}$  le coefficient de diffusion de Knudsen qui dépend du diamètre des pores. L'application de la théorie cinétique des gaz de Chapman-Enskog permet de calculer le coefficient de diffusion moléculaire d'un mélange de deux gaz A et B selon l'équation suivante [47]:

$$D_m (m^2 \cdot s^{-1}) = 1,858 \cdot 10^{-7} \frac{[T^3 (M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}^{(1,1)*}} \quad (49)$$

où  $T$  est la température (K),  $M_A$  et  $M_B$  les masses molaires de A et B ( $g \cdot mol^{-1}$ ),  $p$  la pression totale (atm) prise égale à 1 atm,  $\sigma_{AB}^2$  la distance caractéristique ( $\text{\AA}$ ) et  $\Omega_{AB}^{(1,1)*}$  l'intégrale de collision. Le détail du calcul du coefficient de diffusion moléculaire est disponible en Annexe E. Ainsi on obtient les expressions des coefficients de diffusion qui dépendent uniquement de la température :

$$D_{HF/Ar} = 1,09 \cdot 10^{-10} T^2 + 8,20 \cdot 10^{-8} T - 1,58 \cdot 10^{-5} \quad (50)$$

$$D_{H_2O/Ar} = 6,71 \cdot 10^{-11} T^2 + 9,99 \cdot 10^{-8} T - 1,23 \cdot 10^{-5} \quad (51)$$

Pour des pores cylindriques, le coefficient de diffusion de Knudsen d'un gaz A s'écrit [47]:

$$D_{KA}(m^2 \cdot s^{-1}) = \frac{1}{3} d \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (52)$$

avec  $d$  le diamètre des pores en mètres.

L'évolution des coefficients de diffusion d'HF (moléculaire, Knudsen et Bosanquet) en fonction du diamètre de pore à 475°C est représentée sur la Figure 81. Pour des pores de diamètre inférieur à 1 µm, la diffusion est régie par la diffusion de Knudsen. Ainsi, compte tenu que la distribution de tailles de pores est comprise entre 0,1 et 1 µm (cf Chapitre 2), le régime de diffusion dans les agglomérats de poudre est celui de Knudsen.

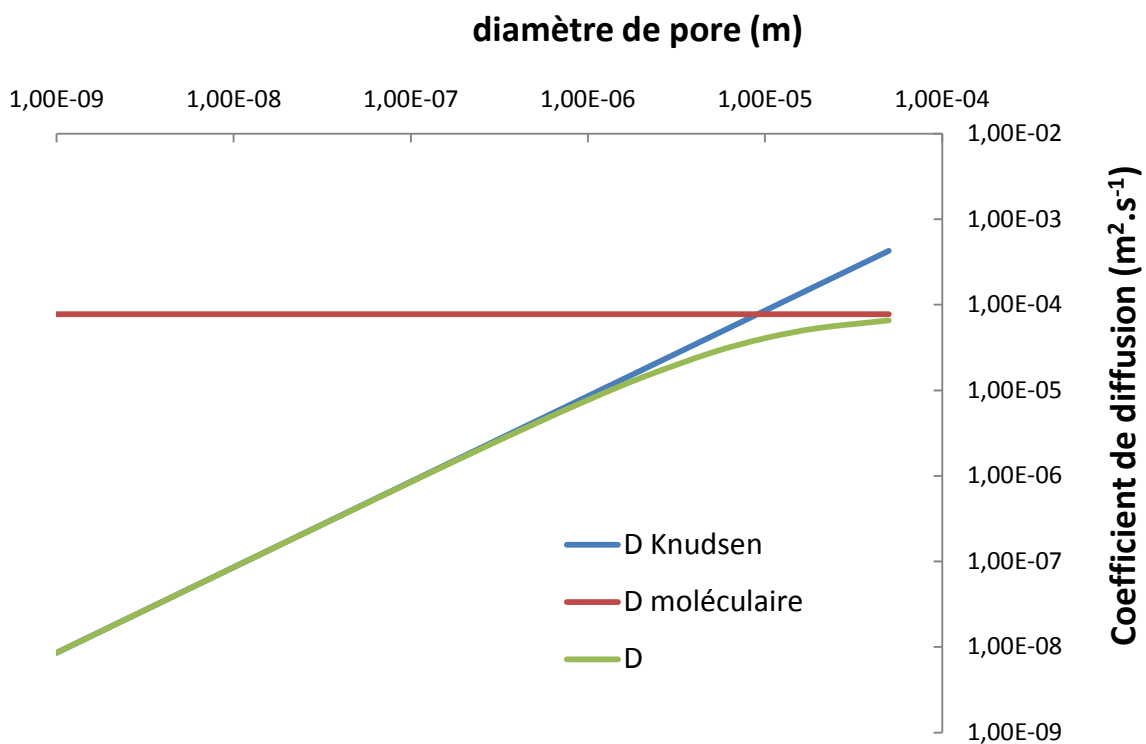


Figure 81. Evolution des coefficients de diffusion de Knudsen (bleu), moléculaire (rouge) et de Bosanquet (vert) en fonction du diamètre de pore à 475°C pour l'HF.

## A.2 Calcul de la conductivité thermique de l'agglomérat

Plusieurs modèles existent pour calculer la conductivité thermique  $\lambda_{agg}$  d'un agglomérat. Ce sont des modèles empiriques qui font intervenir la porosité ainsi que la conductivité thermique du solide  $\lambda_s$  et du gaz  $\lambda_g$  [93].

Parmi eux, les modèles dits « parallèle » et « série » conduisent à des valeurs limites inférieures et supérieures de  $\lambda_{agg}$  et paraissent simpliste pour décrire notre système, tout comme les modèles de Maxwell (inférieur et supérieur) car pour des rapports de conductivité solide/gaz de l'ordre de 100, ce qui le cas pour cette étude, les valeurs des modèles sont assez éloignés de la réalité expérimentale. L'utilisation d'un modèle géométrique paraît plus réaliste : il simule mieux les résultats expérimentaux et l'expression de la conductivité reste simple à mettre en œuvre [93]. Il est donné par l'équation 53 :

$$\lambda_{agg} = \lambda_g^\varepsilon \lambda_s^{(1-\varepsilon)} \quad (53)$$

La conductivité thermique du solide s'écrit :

$$\lambda_s = \alpha \lambda_{UF_4} + (1 - \alpha) \lambda_{UO_2} \quad (54)$$

La conductivité d' $UF_4$  est égale à  $1,96 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , c'est la seule valeur trouvée dans la littérature [35]. Entre 300 et 1000 K, la conductivité thermique de l' $UO_2$  peut s'écrire [94]:

$$\lambda_{UO_2} = 12,5 - 1,5 \cdot 10^{-2}T + 6,3 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (55)$$

Afin de calculer la conductivité thermique du mélange gazeux, il est nécessaire de calculer la viscosité et la conductivité thermique des gaz purs. Les calculs sont détaillés dans l'annexe E.

Ainsi entre 350 et 600°C, les expressions des conductivités thermiques d' $HF$ , d' $H_2O$  et d' $Ar$  s'expriment en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et s'écrivent respectivement:

$$\lambda_{HF} = 6,96 \cdot 10^{-8}T - 3,17 \cdot 10^{-7} \quad (56)$$

$$\lambda_{H_2O} = 1,10 \cdot 10^{-7}T - 1,51 \cdot 10^{-5} \quad (57)$$

$$\lambda_{Ar} = 3,0 \cdot 10^{-5}T + 1,05 \cdot 10^{-2} \quad (58)$$

La conductivité thermique du mélange gazeux s'écrit selon l'équation 59 [47]:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{y_i \lambda_i}{(y_i + \sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij})} \right] \quad (59)$$

avec  $y_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  et  $\lambda_i$  sa conductivité thermique ;  $\phi_{ij}$ , le coefficient de couplage de Wilke, est défini par l'équation 60 [47]:

$$\phi_{ij} = \left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (60)$$

La Figure 82 présente les variations de la conductivité thermique du mélange gazeux en fonction de la température sur l'intervalle [350-600°C] pour trois compositions différentes de la phase gazeuse.

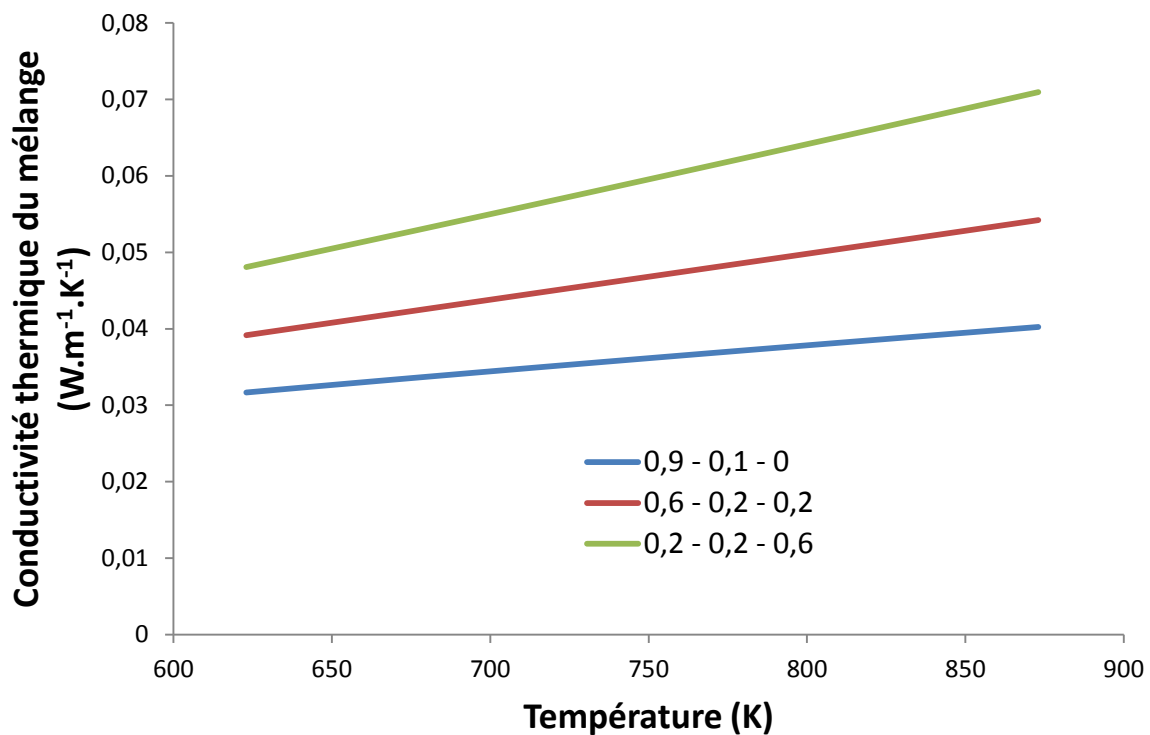


Figure 82. Variation de la conductivité thermique du mélange gazeux en fonction de la température pour trois compositions de mélange. Les valeurs de la légende sont respectivement les fractions molaires d'Argon, d'HF et de vapeur d'eau.

Les variations de la conductivité thermique sont assez faibles sur l'intervalle de température considéré, par contre dans certaines conditions elles peuvent varier d'un facteur deux en fonction de la composition du gaz. Les calculs présentés précédemment n'étant pas intégrés dans le code de calcul, la conductivité sera prise égale à  $0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , car elle correspond à celle d'une composition réaliste avec un gaz porteur majoritaire et des fractions molaires en HF et vapeur d'eau comprises entre 0,1 et 0,2.

### A.3 Résultats

#### A.3.1 Simulation du comportement d'un agglomérat de référence

La modélisation à l'échelle méso permet de faire varier un certain nombre de paramètres qui concernent l'agglomérat tels que son diamètre, le diamètre moyen des pores, le maillage etc. Les paramètres d'entrée du modèle sont résumés dans le Tableau 20, et serviront de simulation de référence car ils représentent la poudre de dioxyde d'uranium étudiée lors du chapitre 2.

Paramètre	Valeur
<i>Conditions initiales (dans l'agglomérat)</i>	
Température (K)	748
Pression d'HF (Pa)	0
Pression de vapeur d'eau (Pa)	0
<i>Conditions aux limites (bord de l'agglomérat)</i>	
Température (K)	748
Pression d'HF (Pa)	14100
Pression de vapeur d'eau (Pa)	0
<i>Propriétés de l'agglomérat</i>	
Rayon de l'agglomérat ( $\mu\text{m}$ )	50
Porosité initiale	0,6
Diamètre moyen des pores (nm)	200
Masse volumique Ar ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1,78
Masse volumique HF ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0,83
Masse volumique $\text{UO}_2$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	10,97
Masse volumique $\text{UF}_4$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	6,70
$C_p$ (Ar) à $475^\circ\text{C}$ ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	519
$C_p$ (HF) à $475^\circ\text{C}$ ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	1550
$C_p$ ( $\text{UO}_2$ ) à $475^\circ\text{C}$ ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	328
$C_p$ ( $\text{UF}_4$ ) à $475^\circ\text{C}$ ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	285
<i>Paramètre du solveur numérique</i>	
Temps initial (sec)	0
Durée de l'étude (sec)	4000
Pas de temps (sec)	$1\cdot 10^{-6}$
Nombre de nœuds sur un rayon d'agglomérat	100

Tableau 20. Paramètres d'entrée du modèle qui servent de référence

L'équation de vitesse utilisée pour ces simulations est celle définie au Chapitre 2 par les équations 43 et 44 et qui inclut une distribution de taille de grains.



La Figure 83 montre la comparaison entre les courbes cinétiques expérimentales et les courbes simulées à l'échelle des grains (micro, cf Chapitre 2) et à l'échelle de l'agglomérat (méso) à 475°C et 140 mbar.

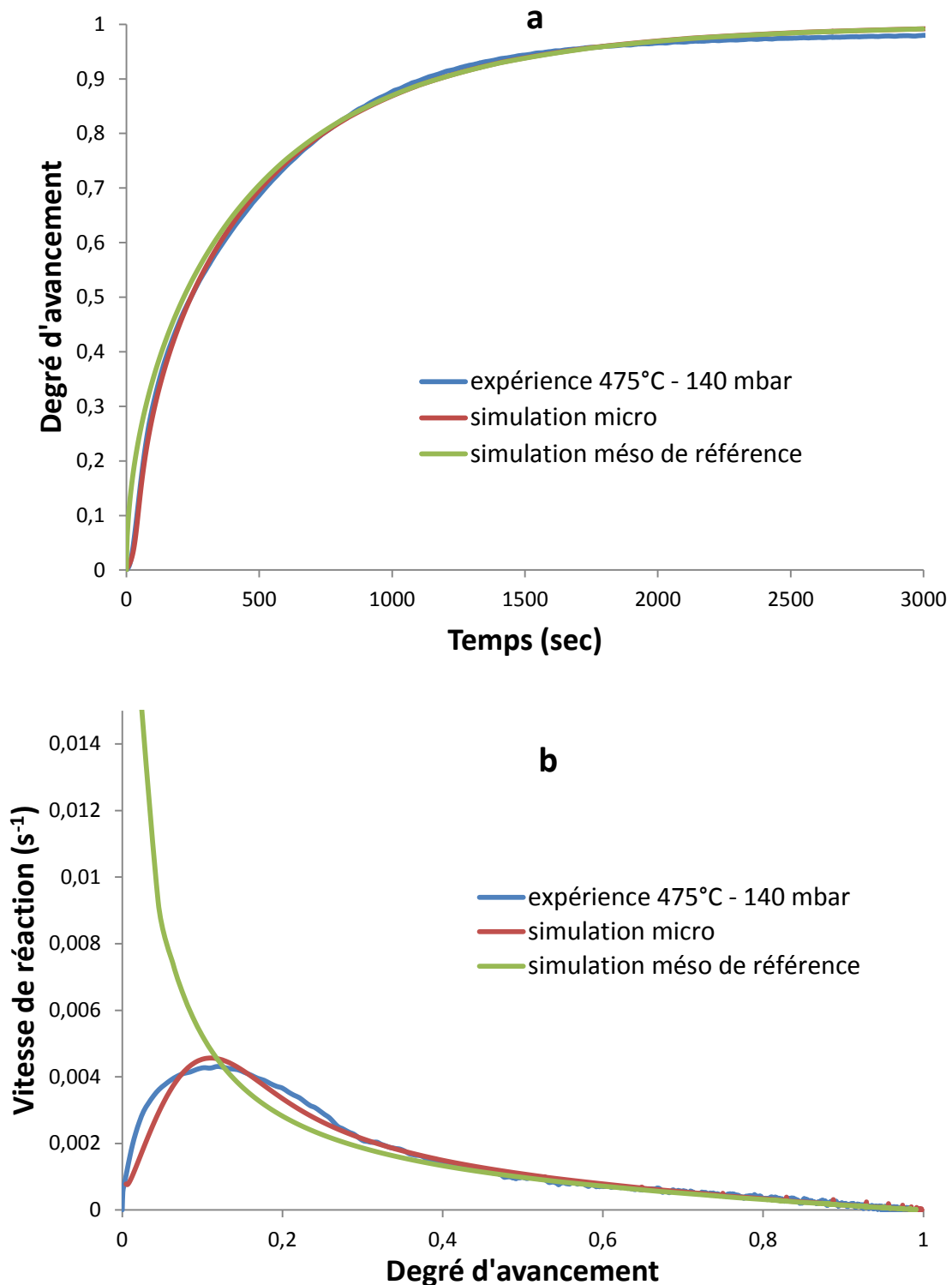


Figure 83. Comparaison entre l'expérience, la simulation à l'échelle micro et la simulation méso de référence : degré d'avancement en fonction du temps (a), vitesse en fonction du degré d'avancement (b).

Dans ces conditions, la simulation à l'échelle méso reproduit la simulation obtenue à l'échelle micro : les courbes du degré d'avancement sont presque superposées. Ce résultat indique que les phénomènes de transport (diffusion gazeuse, conduction thermique) sont très rapides à l'échelle de l'agglomérat : ni l'élévation de température dans l'agglomérat ni les pressions partielles de gaz n'impactent sensiblement la cinétique réactionnelle comme le montre la Figure 83a.

Les courbes de vitesses (Figure 83b) présentent un profil différent en début de réaction car à l'échelle de l'agglomérat, le code de calcul ne permet pas encore de simuler une montée en pression aux frontières de l'agglomérat.

La Figure 84 montre les résultats de simulation mettant en évidence l'évolution de la température, des pressions partielles d'HF et de vapeur d'eau, et du degré d'avancement en fonction de la position radiale dans l'agglomérat à différents instants.

- La diffusion des gaz jusqu'au centre de l'agglomérat est très rapide. A titre d'exemple, la pression d'HF au centre de l'agglomérat vaut déjà 80% de la pression de consigne dès la première seconde (Figure 84a).
- La pression de vapeur d'eau augmente dans un premier temps dans la partie externe de l'agglomérat (Figure 84b), car c'est la zone où débute la réaction (Figure 84e). Puis la vapeur d'eau produite diffuse à la fois vers l'extérieur et vers l'intérieur de l'agglomérat. Les valeurs de pression continuent d'augmenter jusqu'à 0,05 seconde avant de diminuer de manière continue durant toute la fin de la réaction.
- A l'échelle de l'agglomérat, les transferts thermiques sont très rapides (Figure 84c). En effet, la température n'augmente que de  $10^{-3}$  K en début de réaction, lorsque la réaction est la plus rapide. Cette valeur paraît extrêmement faible compte tenu de la valeur élevée de l'enthalpie de la réaction ( $171 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à 298K).
- Le degré d'avancement de la réaction ne varie que très légèrement suivant la position radiale dans l'agglomérat (Figure 84d), le degré d'avancement en périphérie de l'agglomérat étant un peu plus élevé qu'au centre de celui-ci à un instant donné, ce qui confirme que la diffusion des gaz dans l'agglomérat est rapide.
- L'évolution des pressions partielles de gaz dans l'agglomérat permet de calculer en tout point et à chaque instant la valeur du terme d'écart à l'équilibre thermodynamique qui varie entre 0 (vitesse nulle) et 1. La Figure 85 montre ses variations en fonction du temps et de la position radiale dans l'agglomérat. On remarque qu'il reste assez éloigné de 1, par exemple il est environ égal à 0,9 après 100 secondes, et 0,95 après 1000 secondes. Cela explique que la vitesse de réaction (Figure 83b) simulée est inférieure à la vitesse simulée à l'échelle des grains pendant une grande partie de la réaction.

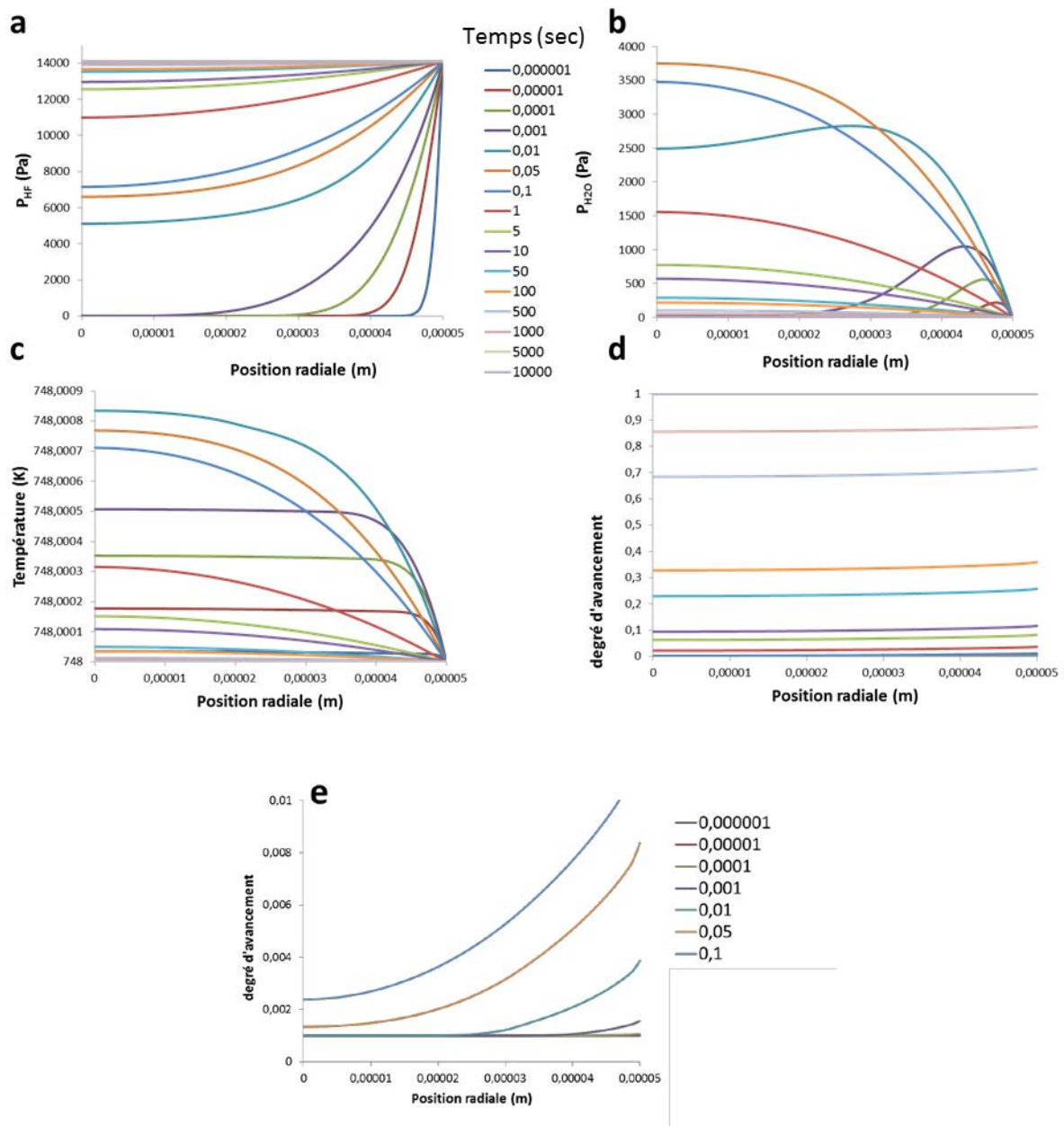


Figure 84. Evolution de la pression d'HF (a), d' $H_2O$  (b), de la température (c), du degré d'avancement sur toute la réaction (d) et durant les premiers instants (e) en fonction de la distance radiale dans l'agglomérat et à différents instants (cf légende) pour la simulation de référence.

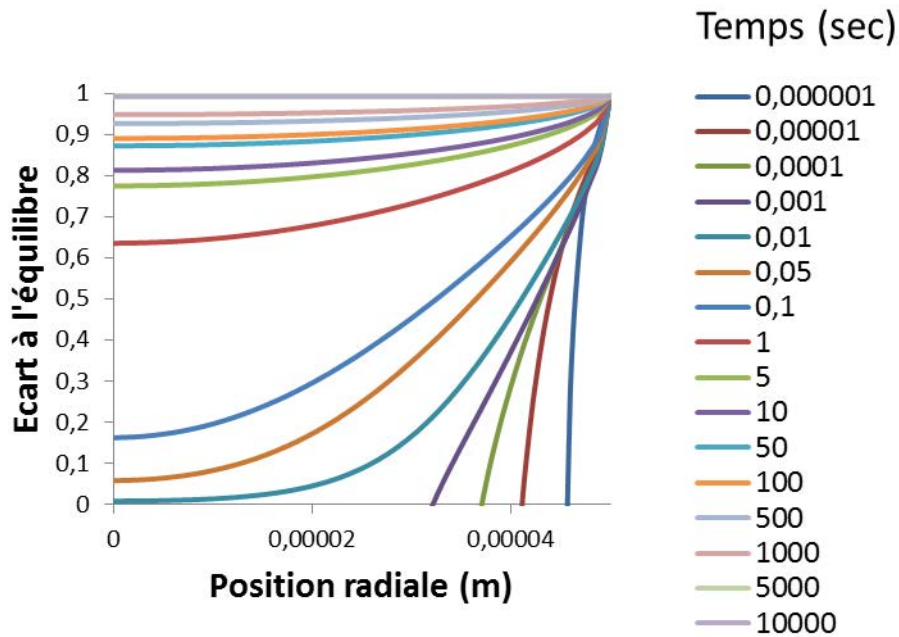


Figure 85. Variation du terme d'écart à l'équilibre thermodynamique en fonction du temps et de la position radiale dans l'agglomérat

Il est important de noter que pour cette simulation, la pression partielle en vapeur d'eau est imposée à une valeur nulle à l'extérieur de l'agglomérat. Ceci constitue en grosse approximation car dans la réalité expérimentale, cette pression partielle est positive et varie en fonction du flux de vapeur qui sort de l'agglomérat. Afin d'étudier l'influence de cette valeur de pression partielle de vapeur d'eau, deux simulations ont été effectuées à des pressions partielles de 500 et 5000 Pa. Les courbes cinétiques qui en résultent sont reportées sur la Figure 86. Les résultats montrent que plus la pression de vapeur d'eau à l'extérieur est élevée, plus la vitesse de réaction est faible. En effet, la pression de vapeur d'eau dans l'agglomérat devient vite proche de la pression externe, entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  secondes (Figure 87b), et impacte à la baisse la vitesse de réaction via le terme d'écart à l'équilibre qui reste inférieur à 0,5 dans le cas d'une pression externe de 5000 Pa (Figure 87c).

De plus, comme la vitesse de réaction est plus faible que pour la simulation de référence et que la consommation d'HF est directement proportionnelle à la vitesse, la pression d'HF dans l'agglomérat augmente donc plus vite (Figure 87a) que lorsque la pression partielle de vapeur à l'extérieur de l'agglomérat est fixée à 0 Pa.

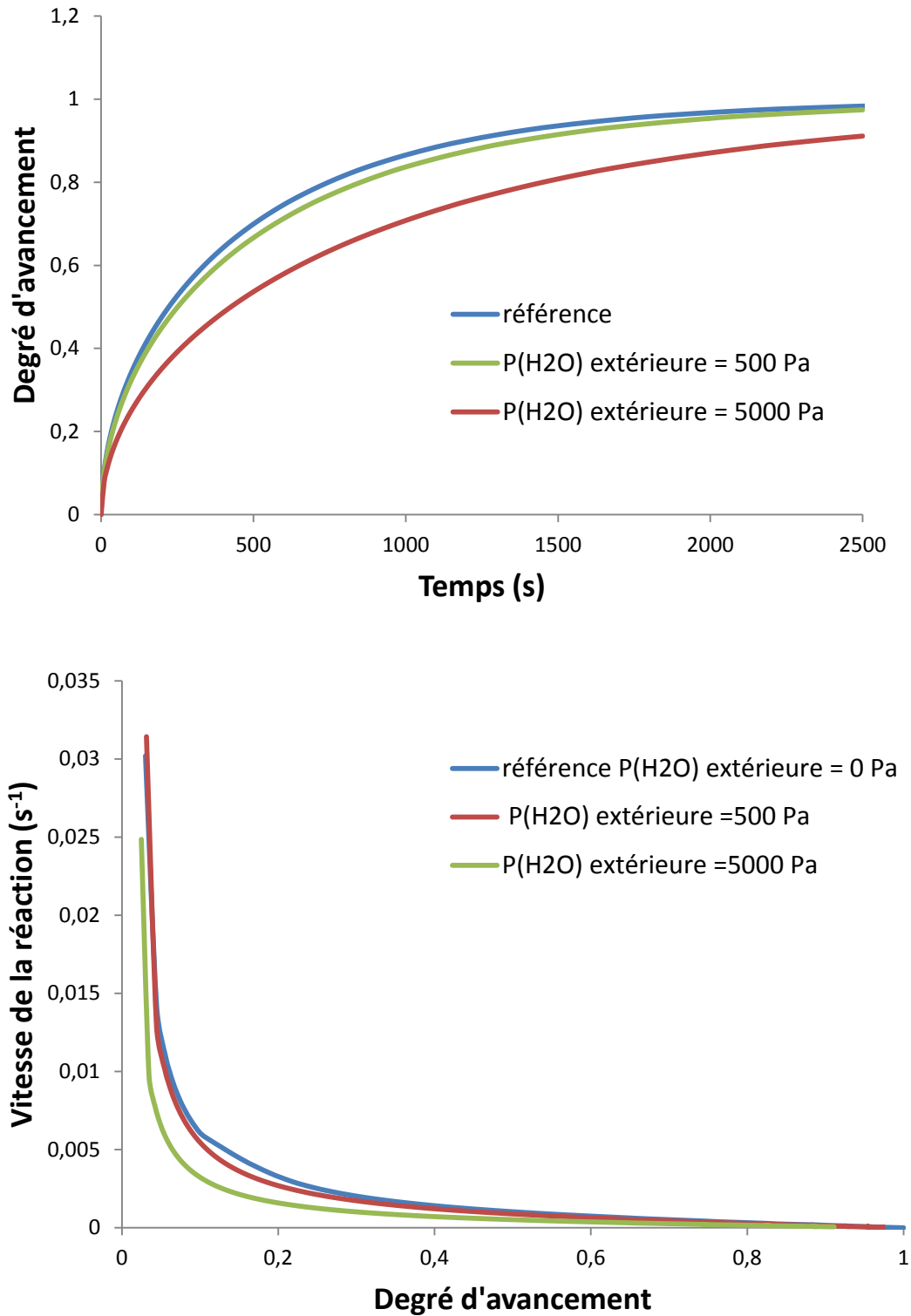


Figure 86. Courbes cinétiques du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse en fonction du degré d'avancement (b) pour la simulation de référence, et deux simulations où la pression extérieure de vapeur d'eau est fixée à 500 et 5000 Pa.

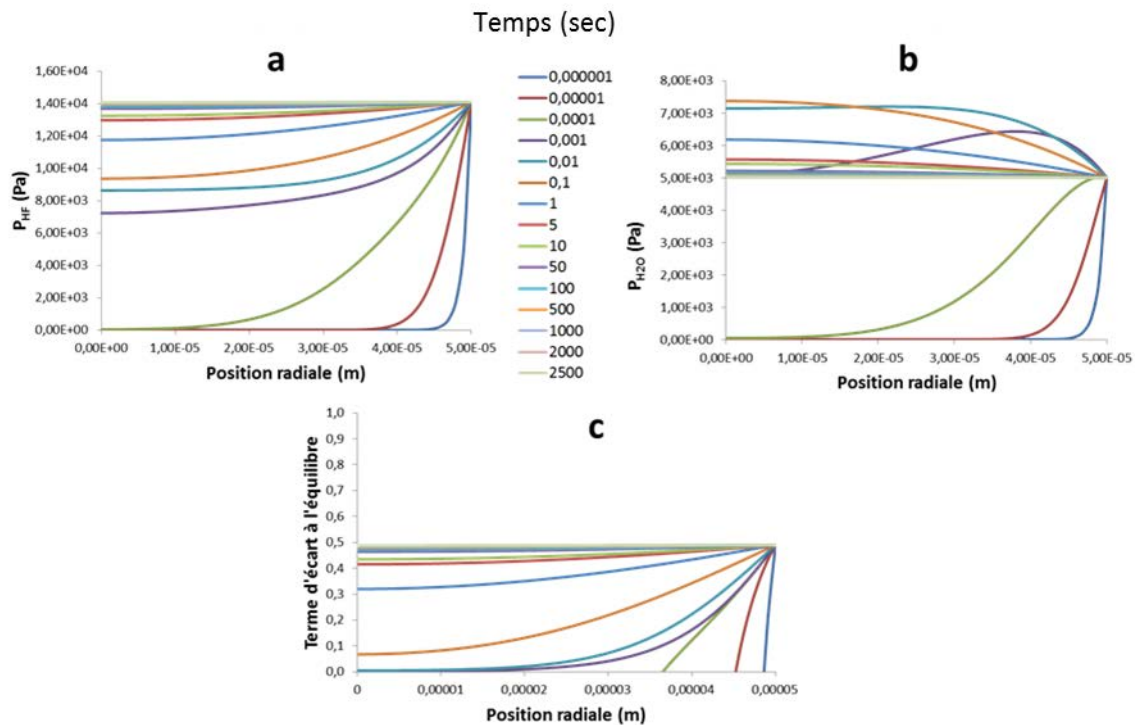


Figure 87. Variations de la pression partielle d'HF, d'H<sub>2</sub>O et du terme d'écart à l'équilibre en fonction de la position radiale dans l'agglomérat à différents instants pour une pression extérieure fixée à 5000 Pa.

Fixer la pression de gaz produit à l'extérieur de l'agglomérat fait partie des inconvénients des simulations à l'échelle de l'agglomérat. Un couplage entre les trois échelles de modélisation (grain, agglomérat, four) permettrait de calculer l'évolution de la pression à l'extérieur de l'agglomérat, mais n'a pas été abordé dans cette étude.

### A.3.2 Etude de la sensibilité de la vitesse aux paramètres de l'agglomérat

L'intérêt des simulations à l'échelle de l'agglomérat est aussi d'étudier la sensibilité de la vitesse de la réaction lorsque l'on fait varier les grandeurs d'entrée du modèle. Trois paramètres sont étudiés : le rayon de l'agglomérat, le diamètre moyen des pores et la porosité initiale. Ces trois paramètres peuvent influencer les valeurs des pressions de gaz dans l'agglomérat, en modifiant soit les distances de diffusion, soit le coefficient de diffusion lui-même.

#### A.3.2.i Influence de la taille de l'agglomérat

Trois tailles d'agglomérats différentes ont été testées : 25, 50 et 100  $\mu\text{m}$  de rayon. La Figure 88 montre les courbes cinétiques et les courbes de vitesse pour ces trois tailles. D'une manière générale, la vitesse de la réaction diminue lorsque les dimensions de l'agglomérat augmentent. D'après les courbes, c'est surtout en début de réaction que se font les différences de vitesse. Néanmoins, les écarts sur les courbes d'avancement restent limités malgré des fortes variations de dimensions de l'agglomérat.

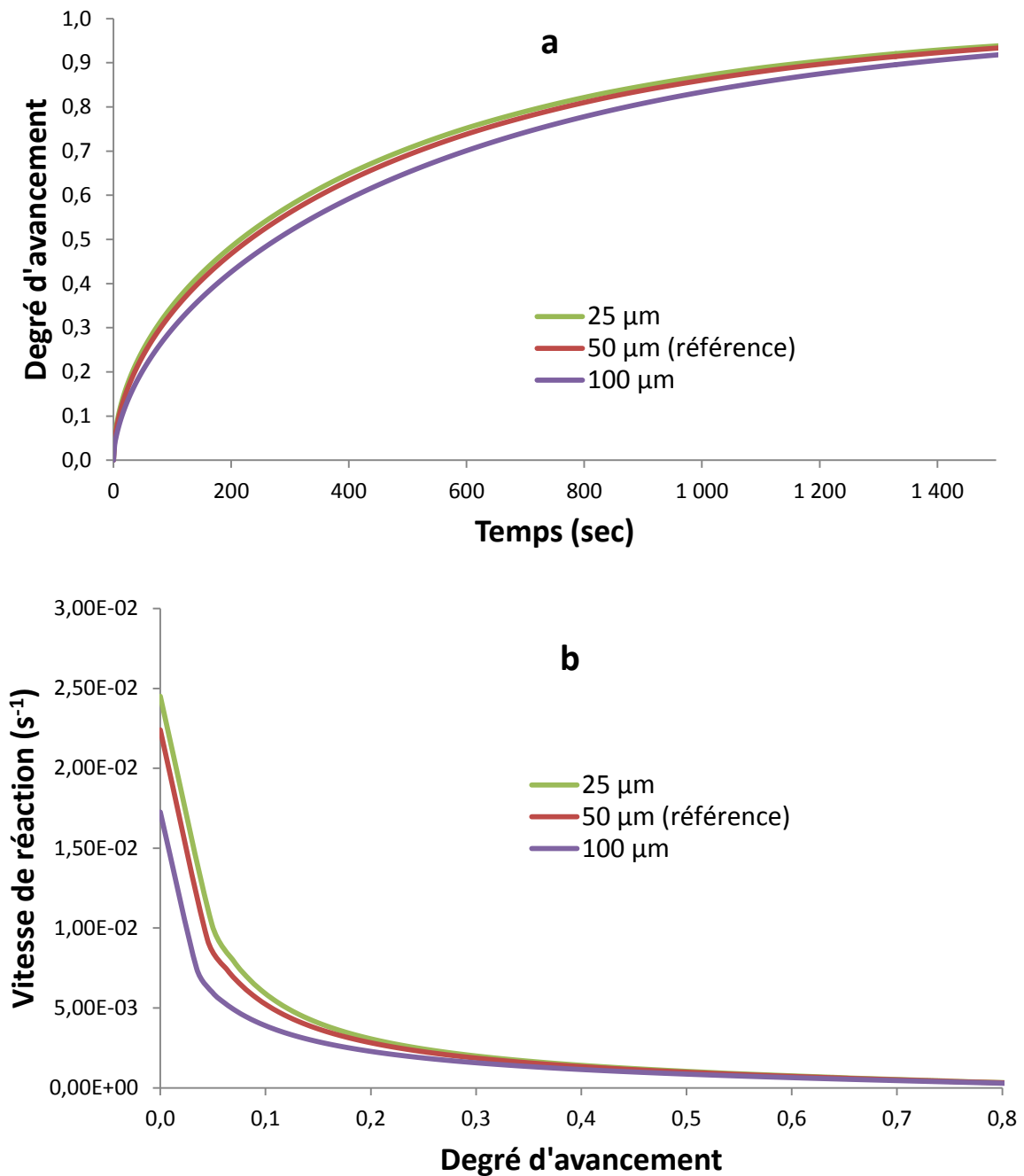


Figure 88. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour les trois tailles d'agglomérat de rayon 25, 50 et 100 μm.

### A.3.2.ii Influence du diamètre moyen des pores

Quatre diamètres de pores différents ont été testés entre 50 et 400 nm. Ce diamètre influence le coefficient de diffusion de Knudsen. Les courbes cinétiques simulées dans les quatre cas sont reportées sur la Figure 89. La vitesse de réaction diminue lorsque le diamètre de pore diminue. Comme pour l'étude de l'influence de la taille de l'agglomérat, c'est surtout en début de réaction que les écarts de vitesse se font, pendant le régime

transitoire durant lequel la pression d'HF dans l'agglomérat est inférieure à la pression de consigne imposée à l'extérieur de l'agglomérat. Les écarts en termes de degré d'avancement sont toutefois plutôt faibles entre les quatre simulations.

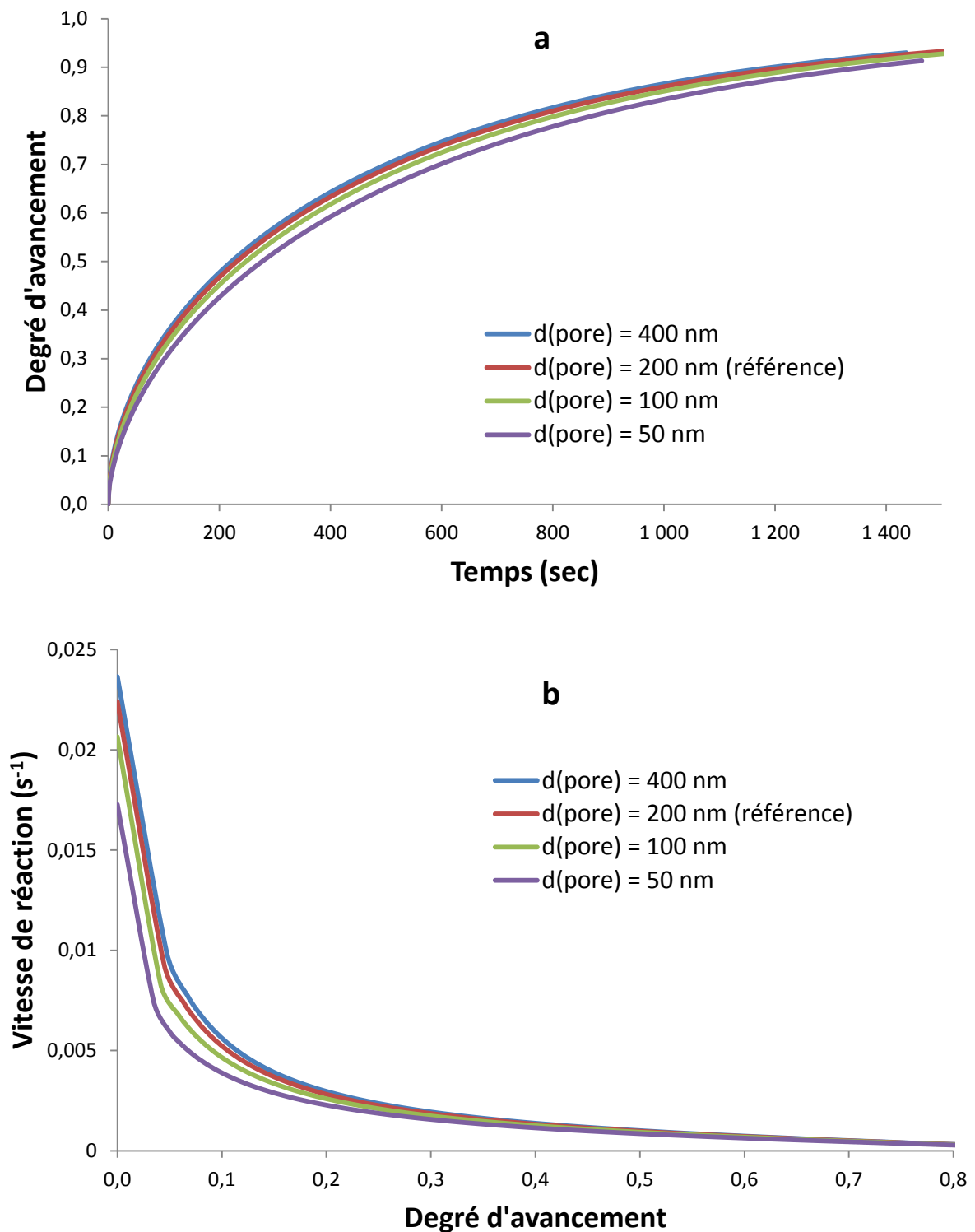


Figure 89. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour les quatre diamètres moyens de pore : 50, 100, 200 et 400 nm.



A.3.2.iii Influence de la porosité initiale

La porosité initiale influence fortement la diffusion des gaz car elle intervient dans l'expression du coefficient de diffusion effectif. La diminution de porosité fait aussi augmenter la tortuosité selon une loi puissance (cf équation 47). Ainsi une porosité initiale plus faible conduit à des vitesses de réaction plus faibles comme le montre la Figure 90. Ce phénomène est encore une fois lié à la diffusion des gaz dans l'agglomérat. HF rentre difficilement dans l'agglomérat et sa pression reste faible. A l'inverse la pression de vapeur d'eau reste élevée, faisant chuter la vitesse de la réaction.

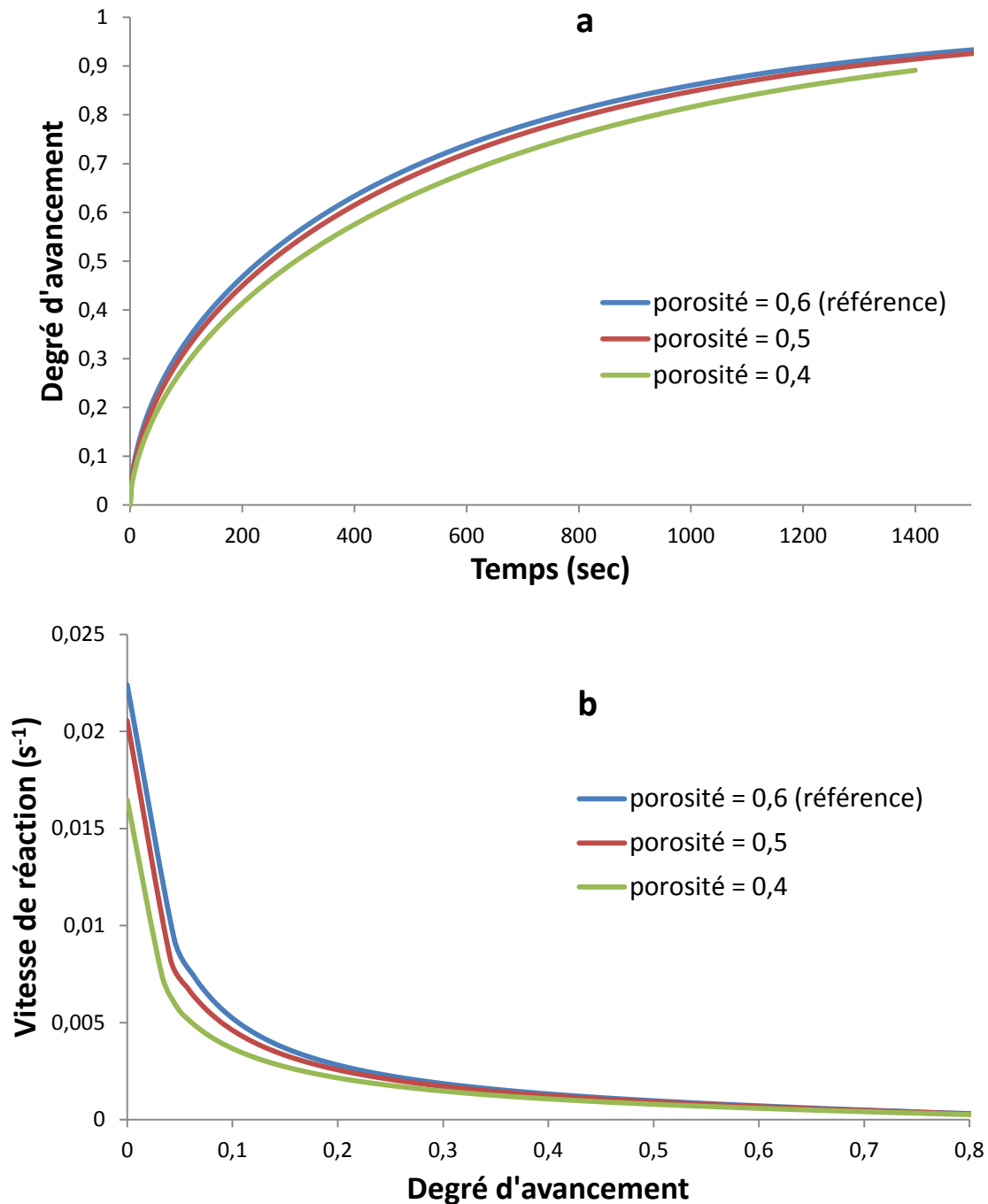


Figure 90. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour les trois porosités initiales : 0,6 - 0,5 et 0,4.

A.3.2.iv Effets cumulés de plusieurs paramètres

En changeant plusieurs paramètres qui ont tendance à faire baisser la vitesse de réaction, on obtient des résultats où l'impact est bien plus conséquent. C'est le cas des résultats présentés sur la Figure 91 où les écarts sur les courbes cinétiques et les courbes de vitesse par rapport à la simulation de référence sont importants. Cette simulation a été réalisée avec un agglomérat de 100  $\mu\text{m}$  de rayon et une porosité initiale de 0,4.

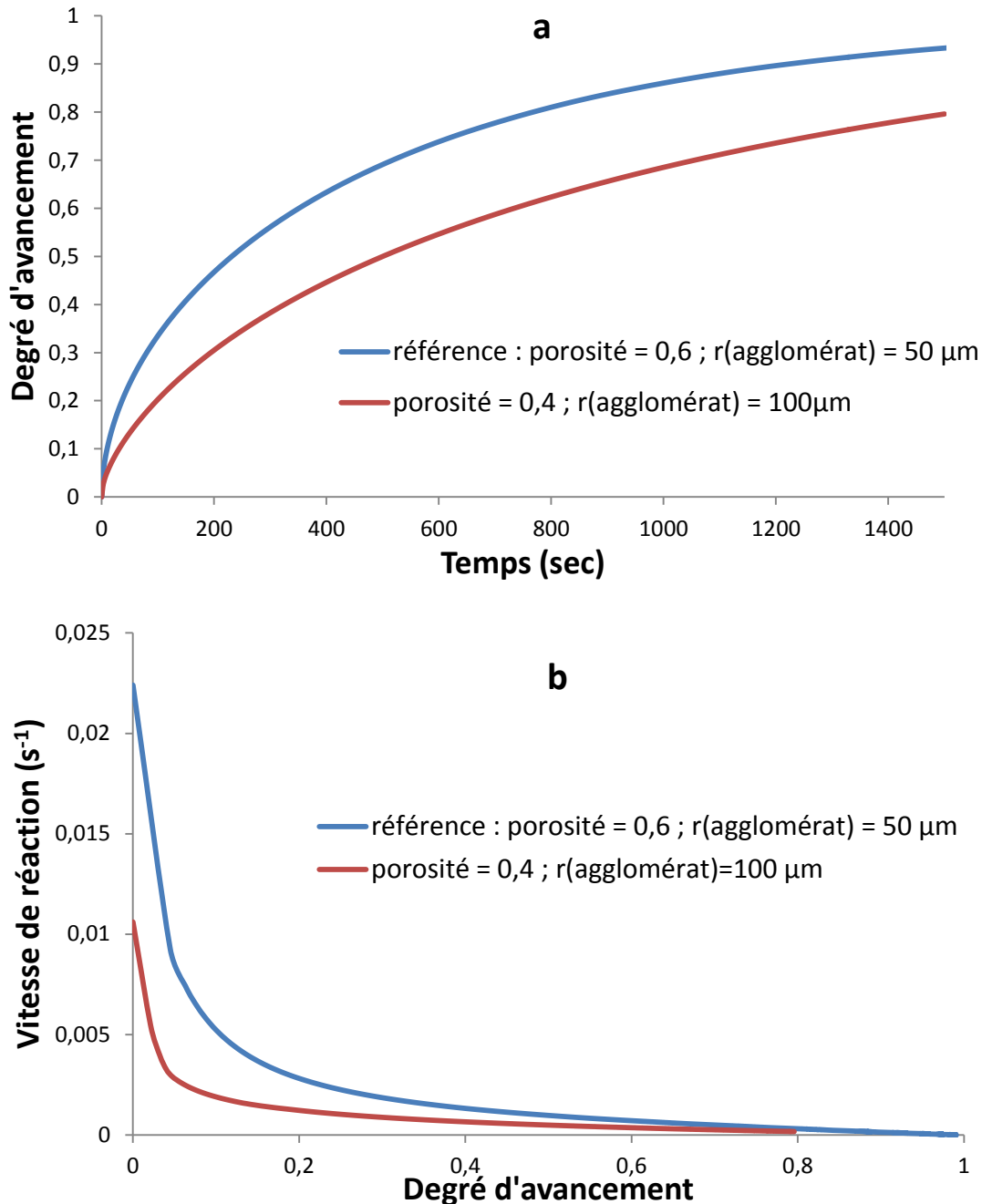


Figure 91. Comparaison entre la simulation de référence (bleu) et celle faite avec l'hypothèse d'une porosité initiale égale à 0,4 et un rayon d'agglomérat de 100  $\mu\text{m}$  (rouge) : degré d'avancement en fonction du temps (a), vitesse en fonction du degré d'avancement (b).

Les évolutions des pressions partielles des gaz, de la température et du degré d'avancement en fonction du temps et de la distance depuis le centre de l'agglomérat sont reportées sur la Figure 92. On constate que la pression d'HF n'atteint jamais la pression de consigne, même après 1500 secondes de réaction. A l'inverse, l'eau produite durant la réaction diffuse lentement vers l'extérieur, et donc la pression de vapeur d'eau reste très élevée dans l'agglomérat. Cela s'explique par les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des gaz qui sont beaucoup plus faibles que lors de la simulation de référence à cause de la porosité initiale plus faible.

D'après les Figure 92c et d, la réaction se déroule plus rapidement à l'extérieur de l'agglomérat que dans la partie centrale, et le terme d'écart à l'équilibre reste assez éloigné de 1 dans une majeure partie de l'agglomérat. Enfin, étant donné que la partie externe de l'agglomérat se transforme plus vite l'intérieur, il se forme une sorte de barrière de diffusion : la porosité devient très faible et donc les gaz travers encore plus lentement cette partie de l'agglomérat. Si la porosité initiale était encore plus faible, on pourrait in fine aboutir à un bouchage des pores et un blocage cinétique ; ce phénomène a déjà été observé, par exemple lors de la carbonatation de l'oxyde de calcium [81].

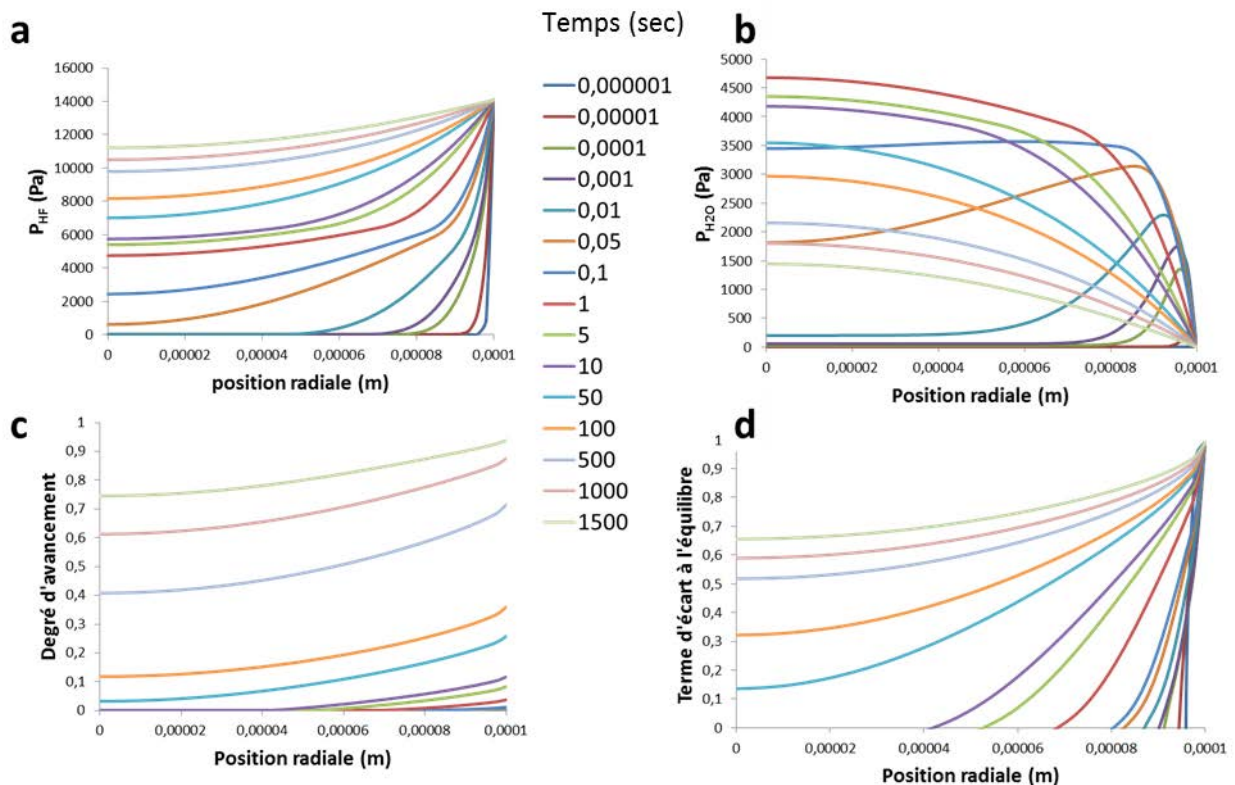


Figure 92. Evolution de la pression d'HF (a), d'H<sub>2</sub>O (b), du degré d'avancement (c) et du terme d'écart à l'équilibre (d) en fonction de la position radiale dans l'agglomérat et du temps (cf légende) pour une simulation avec une porosité initiale de 0,4 et un rayon d'agglomérat de 100µm.

### A.4 Conclusion

Cette partie de simulation à l'échelle de l'agglomérat a montré que dans les conditions opératoires utilisées lors des expériences thermogravimétriques, les agglomérats de poudre de dioxyde d'uranium utilisés dans cette étude ne présentent pas de fortes résistances diffusionnelles. Ainsi les pressions partielles d'HF dans l'agglomérat sont rapidement égales à la pression de consigne. De même, la pression de vapeur d'eau reste faible dans l'agglomérat, permettant de rester loin de l'équilibre thermodynamique. Les effets thermiques sont négligeables à l'échelle d'un agglomérat. Néanmoins, les valeurs de température obtenues paraissent peu réalistes, il serait donc nécessaire de vérifier la validité des équations qui calculent la production de chaleur de la réaction. Enfin le degré d'avancement de la réaction varie de manière uniforme quelle que soit la position dans l'agglomérat. A cette échelle, l'intégration d'une distribution de taille de pores permettrait de calculer de manière plus précise les coefficients de diffusion, en tenant compte de la contribution des gros pores qui représentent un volume poreux important.

On a vu qu'en changeant les propriétés structurales de l'agglomérat (taille, porosité, taille des pores), on pouvait aboutir à des courbes cinétiques fortement freinées par rapport à l'expérience. Le code de calcul simule donc bien les changements structuraux de la poudre qui influencent les coefficients de diffusion des gaz. Ainsi il serait intéressant de pouvoir comparer l'expérience et la simulation sur un oxyde possédant des agglomérats plus grands, des pores de plus petite taille avec une porosité initiale plus faible comme c'est le cas pour l' $\text{UO}_3$  ex-ADU (cf Chapitre 2).

A l'échelle du tas de poudre, d'autres phénomènes peuvent se produire. Les aspects thermiques, tout comme la consommation de gaz et l'équilibre thermodynamique vont certainement jouer un rôle plus important car la masse de poudre en transformation est plus grande. C'est l'objet de la prochaine partie qui traite du couplage entre l'échelle des grains et l'échelle de la thermobalance.

## B. Couplage avec l'échelle de la thermobalance

Dans cette partie de l'étude seront présentés les résultats des expériences de thermogravimétrie et de caractérisation des tas de poudre et des pastilles.

En ce qui concerne le couplage entre la cinétique (échelle micro) et les phénomènes d'écoulement et de transfert (échelle macro), la première étape de la modélisation consiste à définir la géométrie du four et de la nacelle, réaliser un maillage cohérent et simuler l'écoulement des gaz dans le four. Puis dans un second temps, la réaction chimique ainsi que les sources de pression sont prises en compte afin de reproduire par simulation les expériences de thermogravimétrie.

Le bilan thermique sera négligé à cette échelle, car le logiciel nécessite encore des améliorations afin d'assurer la stabilité et la convergence du calcul. Ainsi la température sera constante dans le temps et l'espace. La température sera donc constante dans le temps et l'espace. Cette hypothèse aura forcément des répercussions sur la qualité des simulations.

Il est important de noter que pour les simulations à l'échelle macro, les propriétés physico-chimiques des gaz et du milieu poreux tels que les coefficients de diffusion, les conductivités, les masses volumiques ou encore la porosité sont supposées constantes au cours de la réaction et sont fixées en début de simulation. Un couplage micro-méso-macro permettrait de prendre en compte l'évolution de ces paramètres, mais le stade de développement du code de calcul ne permet pas encore de réaliser ce type de simulation.

### B.1 Etude expérimentale

Pour toutes les expériences présentées dans cette partie, l'appareil utilisé et le protocole expérimental sont les mêmes que ceux décrits pour les expériences du Chapitre 2.

#### *B.1.1 Transformation des tas de poudre*

##### B.1.1.i Géométrie de la nacelle et préparation des tas de poudre

La nacelle qui contient la poudre est en platine, son diamètre est de 1 cm et sa hauteur de 2 cm. Afin de connaître la densité apparente du tas de poudre et donc de calculer sa porosité, la nacelle a été remplie intégralement en alternant des étapes de remplissage partiel de la nacelle et de tassage sans contrainte du tas.

Dans ces conditions, la nacelle remplie accueille une masse de poudre de trois grammes d' $U_3O_8$ . Le calcul de la porosité apparente du tas de poudre est le suivant :

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{U_3O_8}}{V_{nacelle}\rho_{U_3O_8}} = 0,77 \quad (61)$$

avec  $\rho_{U_3O_8}$  et  $m_{U_3O_8}$  respectivement la masse volumique et la masse de l' $U_3O_8$ , et  $V_{nacelle}$  le volume de la nacelle.

On considèrera que lors de la phase de réduction, la porosité ne varie pas.

Ainsi, sachant que la perte de masse en réduction est de 3,57%, on peut calculer la hauteur de tas de poudre pour l' $UO_2$  :

$$h_{UO_2} = \frac{(1 - 0,0357)\rho_{U_3O_8}}{\rho_{UO_2}} h_{U_3O_8} \quad (62)$$

Le calcul donne une perte de hauteur d'environ 25%.

#### B.1.1.ii Résultats de thermogravimétrie

Plusieurs hauteurs de tas de poudre d' $UO_2$  ont été testées : 0,8 – 2,4 et 4,8 mm. Les expériences ont été menées à 400°C et 340 mbar d'HF. La Figure 93 montre les courbes cinétiques pour ces trois épaisseurs de tas. Le temps de conversion du dioxyde d'uranium augmente avec l'épaisseur du tas de poudre. Le profil de la courbe de vitesse pour un tas de 0,8 mm est assez similaire à celui des expériences menées au chapitre 2. Lorsque l'épaisseur du tas augmente, on voit apparaître un palier de vitesse qui est d'autant plus long que le tas de poudre est épais, ce qui fait penser à un régime limitant d'apport de gaz réactif, c'est-à-dire que tout le gaz est consommé au fur et à mesure qu'il pénètre dans le milieu poreux.

La Figure 94 montre les variations du degré d'avancement en fonction du temps pour la transformation d'un tas de poudre de 2,4 mm d'épaisseur à différentes températures et pressions d'HF. Une des expériences a été répétée deux fois afin de valider la répétabilité des essais, en particulier les étapes de la préparation du tas (tassage).

L'intérêt de ces courbes réside surtout dans l'acquisition de données afin de comparer ultérieurement les résultats expérimentaux et ceux provenant de la simulation. On peut toutefois remarquer que la réaction ne se déroule pas plus vite à 450°C qu'à 400°C. A 450°C, les conditions de température et de pressions partielles des gaz font que la réaction se déroule dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique, ce qui expliquerait que la vitesse soit plus faible que prévu. Les simulations doivent permettre de mieux comprendre ces phénomènes.

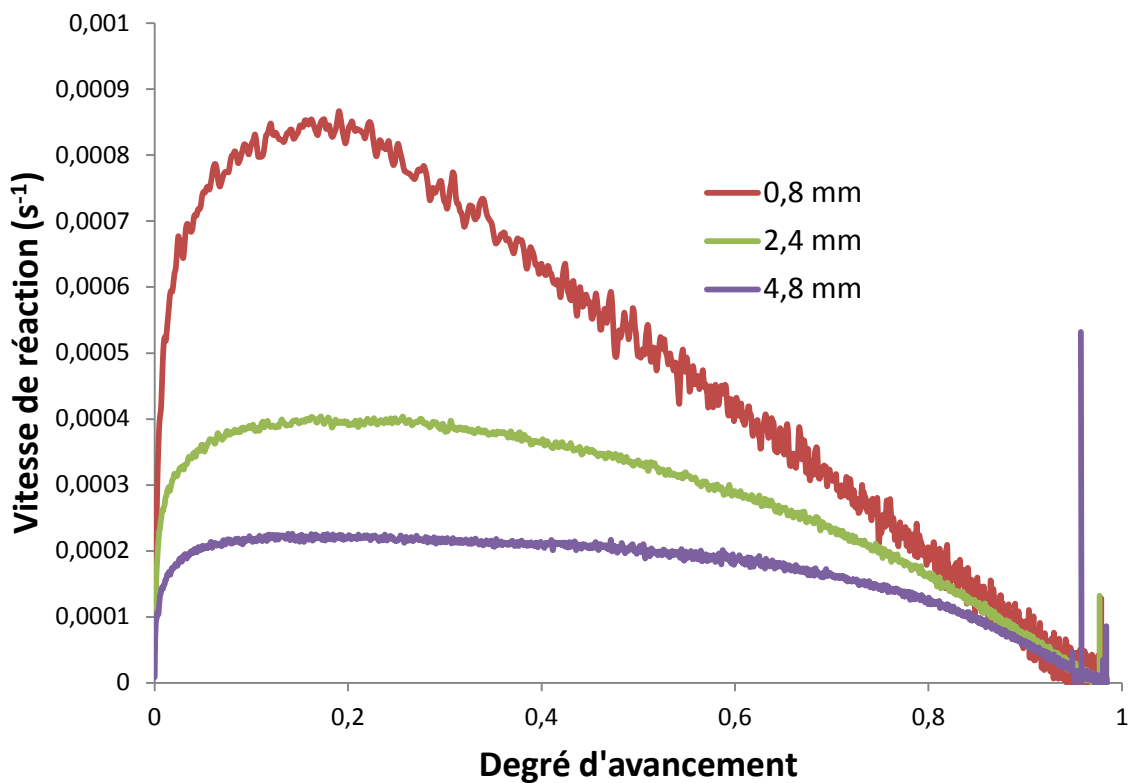
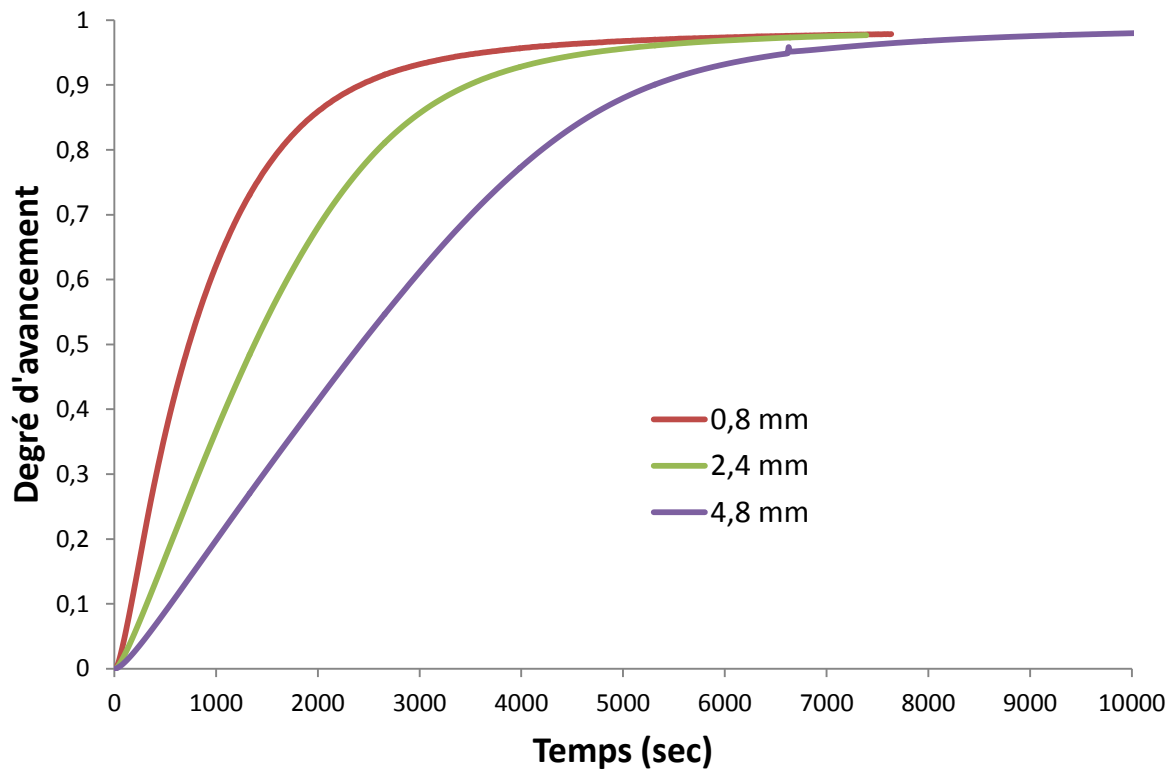


Figure 93. Variation du degré d'avancement en fonction du temps (a) et variation de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour trois tas de poudre d'épaisseur variable : 0,8 – 2,4 et 4,8 mm.

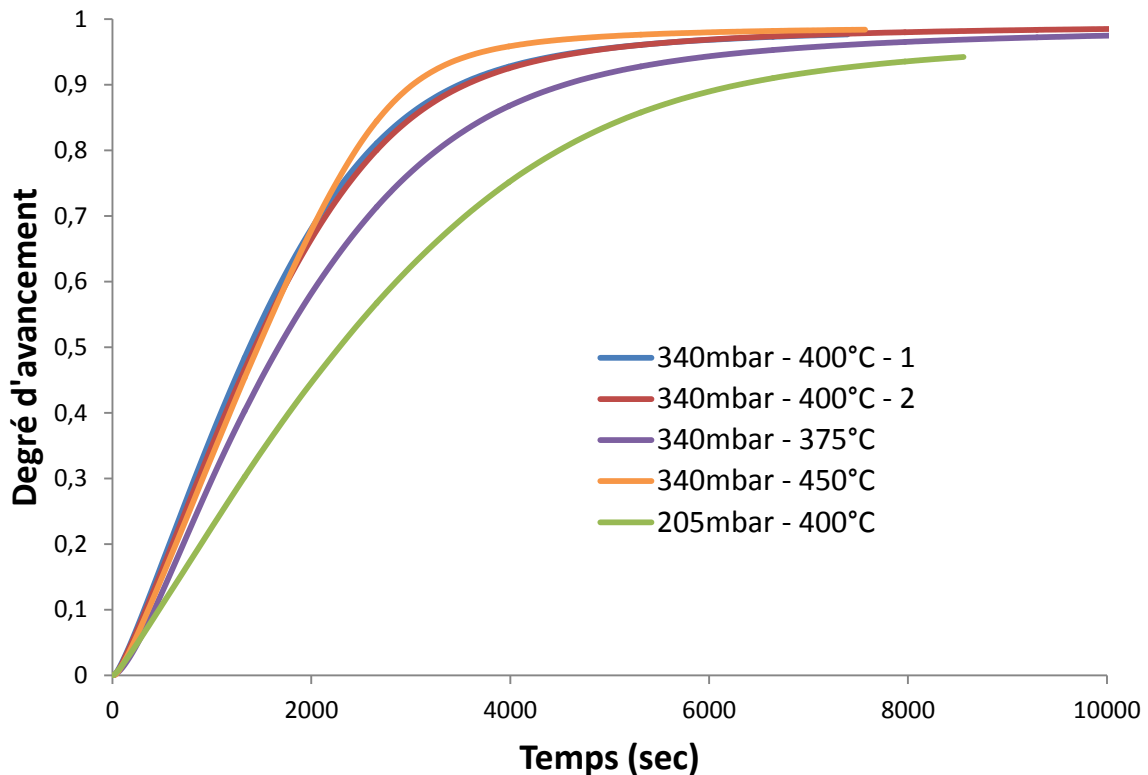


Figure 94. Variations du degré d'avancement en fonction du temps pour un tas de poudre de 2,4 mm d'épaisseur se transformant à différentes températures et pressions partielles d'HF.

### B.1.2 Transformation des pastilles

#### B.1.2.i Préparation des pastilles

Les pastilles sont préparées avec une masse de 300 mg de poudre d' $U_3O_8$ , avec une presse hydraulique manuelle sous une pression de 300 kg pour un diamètre de pastille de 5 mm. Ce diamètre a été utilisé afin de pouvoir insérer la pastille complète dans la nacelle platine grillagée utilisée pour ces expériences.

L'utilisation d'une pression de compactage plus élevée aboutit souvent à des pastilles qui cassent lors du démoulage. La masse de poudre utilisée permet d'obtenir des pastilles d'environ 3 mm de hauteur qui ne s'effritent pas et qui ne cassent pas lors des phases de réduction et d'hydrofluoration.

#### B.1.2.ii Résultats de thermogravimétrie

Une pastille préparée dans les conditions présentées ci-dessus a été transformée à 400°C et 340 mbar d'HF. Le protocole utilisé est le même qu'au Chapitre 2 excepté le type de nacelle. La Figure 95 présente les courbes cinétiques et de vitesse de cette expérience.



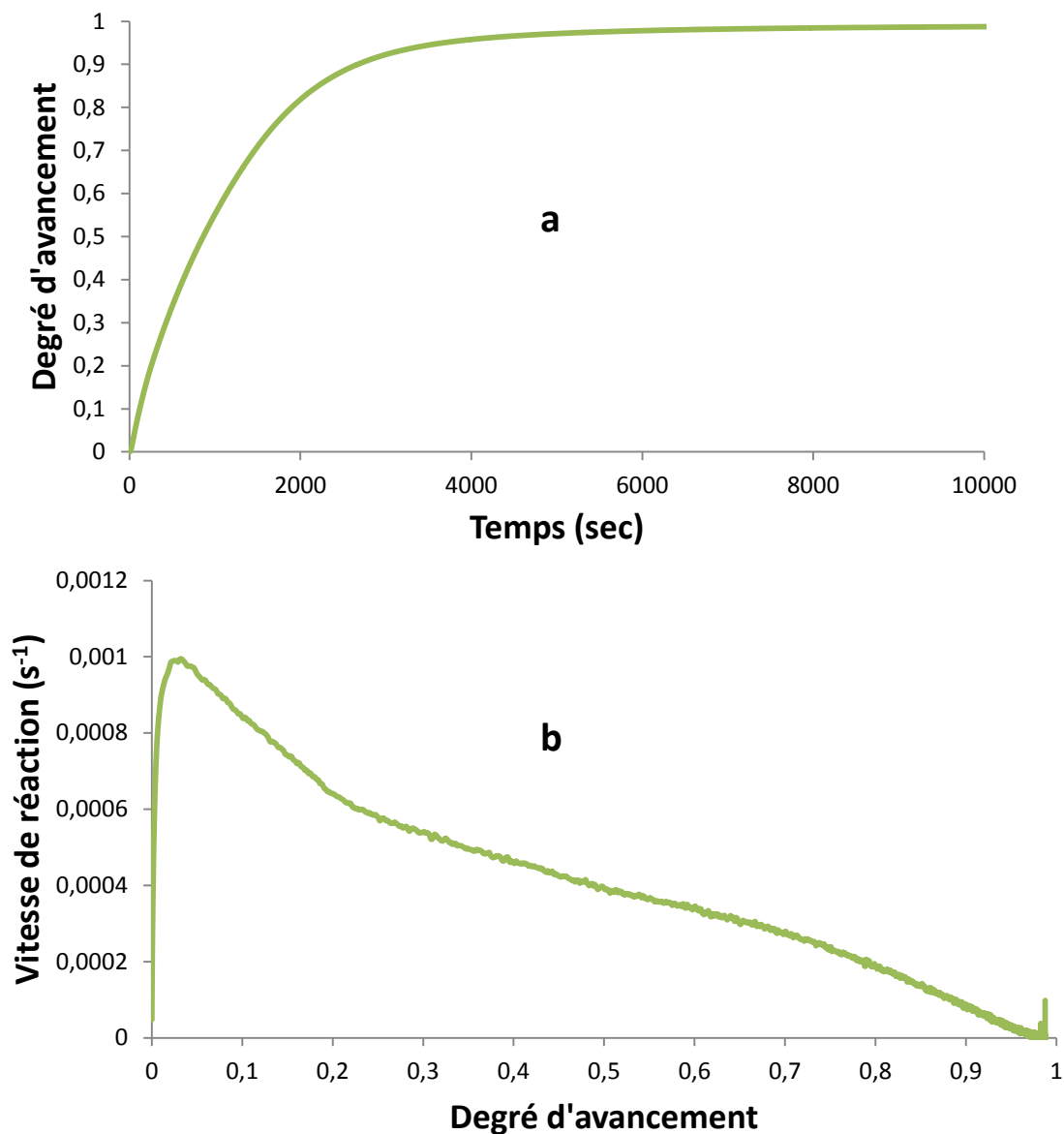


Figure 95. Variation du degré d'avancement en fonction du temps (a) et variation de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour l'hydrofluoruration d'une pastille à 400°C et 340 mbar d'HF.

Le profil de la courbe de vitesse de la transformation d'une pastille est différent de celui de la transformation d'un tas de poudre. Le palier de vitesse présent pour un tas de poudre n'apparaît plus pour une pastille. Dans cette expérience, la nacelle est grillagée, ainsi le gaz accède facilement à l'ensemble de la pastille contrairement au tas de poudre pour lequel le gaz doit traverser la totalité du tas pour accéder aux grains de poudre situés au fond du creuset.

### B.1.2.iii Caractérisation des pastilles

Afin de mesurer l'évolution de la porosité et des dimensions de la pastille au cours de la transformation, plusieurs expériences de thermogravimétrie ont été réalisées dans les mêmes conditions. La coupure d'alimentation en HF a permis de stopper la réaction à plusieurs degrés d'avancements : 0,35 – 0,61 et 0,83. Ces différentes expériences ont aussi permis d'évaluer la répétabilité des essais, surtout en ce qui concerne le compactage des pastilles. La Figure 96 montre les courbes d'évolution du degré d'avancement en fonction du temps pour tous ces essais. La répétabilité est moins bonne que pour les expériences en tas de poudre, ce qui est certainement lié au pastillage des poudres. En effet, la presse utilisée est manuelle et son domaine d'utilisation (0 – 15 tonnes) est mal adapté aux faibles pressions de compactage.

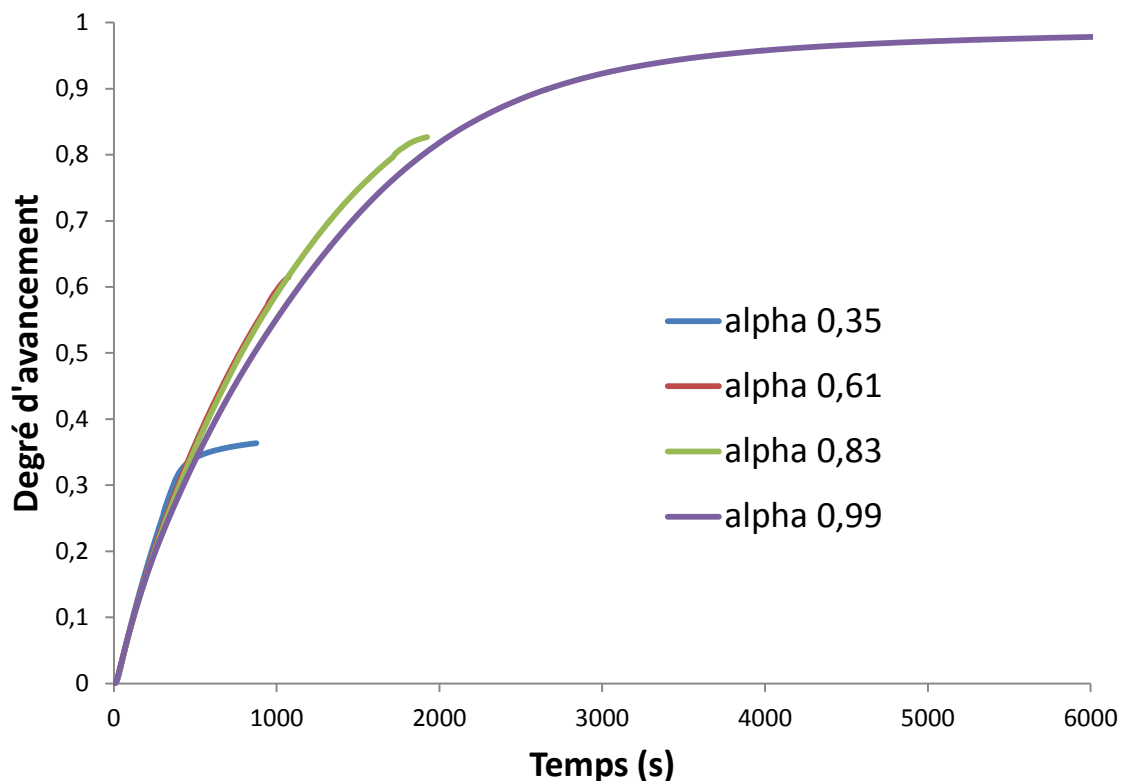


Figure 96. Evolution du degré d'avancement en fonction du temps sur plusieurs essais réalisés dans les mêmes conditions de température, de pression (400°C, 340 mbar d'HF) et de compactage.

La porosité des pastilles a été mesurée par analyse d'image sur les trois échantillons précédemment cités, ainsi qu'une pastille d' $\text{UO}_2$  et une pastille d' $\text{UF}_4$ . La pastille est d'abord enrobée à froid dans une résine époxy, puis polie sur la face du dessus sur une épaisseur d'environ 500  $\mu\text{m}$  comme le montre le trait orange de la Figure 97.

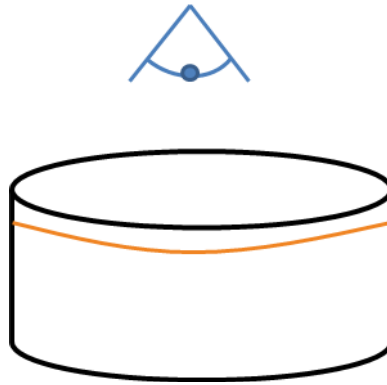


Figure 97. Schéma illustrant la zone d'analyse pour la mesure de porosité. La pastille est polie jusqu'au trait orange, les images MEB sont prises par le haut de la pastille.

La procédure d'acquisition et de traitement des images qui aboutit à la mesure de porosité est détaillée dans l'annexe B. Pour chaque échantillon, une mesure a été faite au centre de la pastille, et une autre au bord. La Figure 98 présente l'évolution de la porosité de la pastille en fonction du degré d'avancement de la réaction pour les deux mesures. La porosité au centre de la pastille est plus grande que sur les bords car le compactage n'est pas isotrope et les forces exercées sur les bords sont plus fortes qu'au centre. Par contre l'évolution de la porosité est la même durant la réaction quelle que soit la zone considérée : elle baisse d'environ 0,17 (soit environ 43% par rapport la porosité initiale). Cette évolution est en bon accord avec la loi (46).

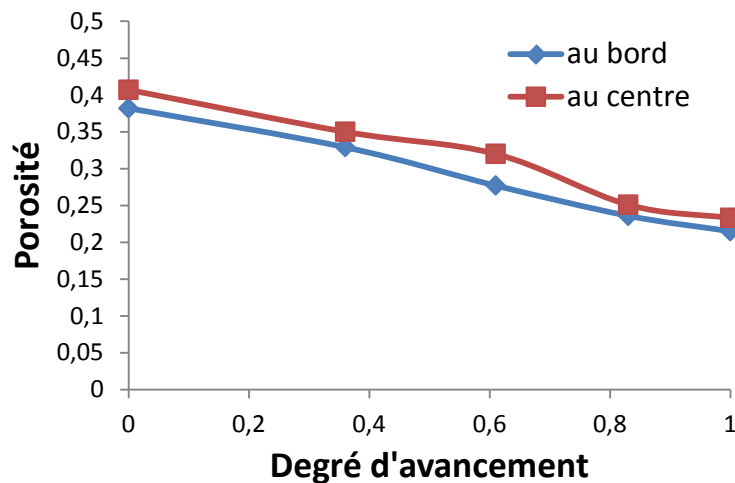


Figure 98. Courbes d'évolution de la porosité des pastilles durant la transformation d' $\text{UO}_2$  en  $\text{UF}_4$  au centre de la pastille (rouge) et au bord de la pastille (bleu).

Le diamètre de la pastille au cours de la réaction a aussi été mesuré par microscopie électronique, et les résultats montrent qu'il est constant, égal à 5 mm. Néanmoins en fin de

réaction, la pastille a tendance à se fissurer sur les bords (Figure 99). Ce phénomène est certainement causé par les contraintes mécaniques qui s'exercent sur la pastille probablement à cause du grossissement des grains (coefficient de Pilling et Bedworth égal à 1,88).

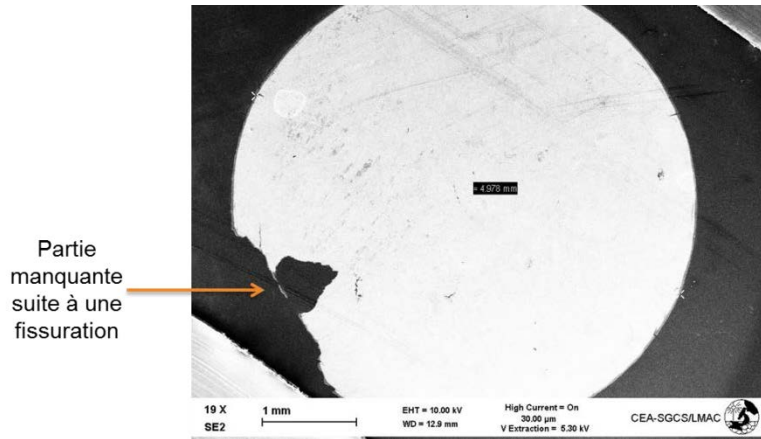


Figure 99. Micrographie MEB d'une pastille d'UF4. Le diamètre de la pastille est égal à 5 mm, et une partie externe de la pastille s'est fissurée puis s'est désolidarisée

### B.2 Modélisation des transformations

Les simulations s'effectuent en couplant la cinétique chimique avec les phénomènes de transport selon le bilan de matière suivant, déjà explicité au Chapitre 1 :

$$\frac{\varepsilon}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{RT} \vec{u} \cdot \vec{\nabla} P_i + \vec{\nabla} \cdot \left( -\frac{D_{ijeff}}{RT} \vec{\nabla} P_i \right) = Q_i \quad (63)$$

avec  $P_i$  la pression partielle en gaz  $i$ ,  $D_{ijeff}$  le coefficient de diffusion effectif de l'espèce,  $\varepsilon$  la porosité et  $Q_i$  la densité de source de pression qui s'exprime :

$$Q_i = \nu_i \frac{(1 - \varepsilon) d\alpha}{V_{M_s} dt} \quad (64)$$

La méthode des éléments finis est utilisée pour résoudre l'équation.

### B.2.1 Transformation des tas de poudre

#### B.2.1.i Paramètres d'entrée du modèle

Le Tableau 21 résume les valeurs des propriétés des solides et des gaz entrées dans le modèle pour la transformation des tas de poudre.

	Mélange Ar/HF	Nacelle platine	Poudre	Milieu poreux
<b>Porosité</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,77</b>
<b>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>1,78</b>	<b>3900</b>	<b>11000</b>	
<b>Perméabilité (m<sup>2</sup>)</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.10<sup>-11</sup></b>
<b>Vitesse d'entrée du gaz (m.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>6,7.10<sup>-3</sup></b>			

Tableau 21. Valeurs numériques des paramètres d'entrée du modèle pour la transformation des tas de poudre.

La perméabilité du gaz a été prise de manière arbitraire égale à  $1.10^{-11}$  car c'est l'ordre de grandeur pour les écoulements en milieux poreux constitués de grains sphériques.

Les coefficients de diffusion des gaz ont été calculés grâce aux équations 45 et 49 et sont résumés dans le Tableau 22. On considère uniquement la diffusion moléculaire à travers le tas de poudre car la taille moyenne des pores est ici bien supérieure à  $1 \mu\text{m}$ .

	HF/Ar	H <sub>2</sub> O/Ar
<b>Coefficient de diffusion moléculaire (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>8,8.10<sup>-5</sup></b>	<b>2,3.10<sup>-5</sup></b>
<b>Coefficient de diffusion effectif (tas de poudre) (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>1,0.10<sup>-4</sup></b>	<b>2,4.10<sup>-5</sup></b>

Tableau 22. Coefficients de diffusion moléculaire et effectif du fluorure d'hydrogène et de la vapeur d'eau.

#### B.2.1.ii Simulation des écoulements

La représentation du four de la thermobalance ainsi que le maillage associé est décrit sur la Figure 100. Il a été réalisé avec le logiciel Gmsh [105]. La simulation s'effectue en 2D axysymétrique, donc seule une moitié de la thermobalance est représentée et suffit à décrire l'ensemble du four.

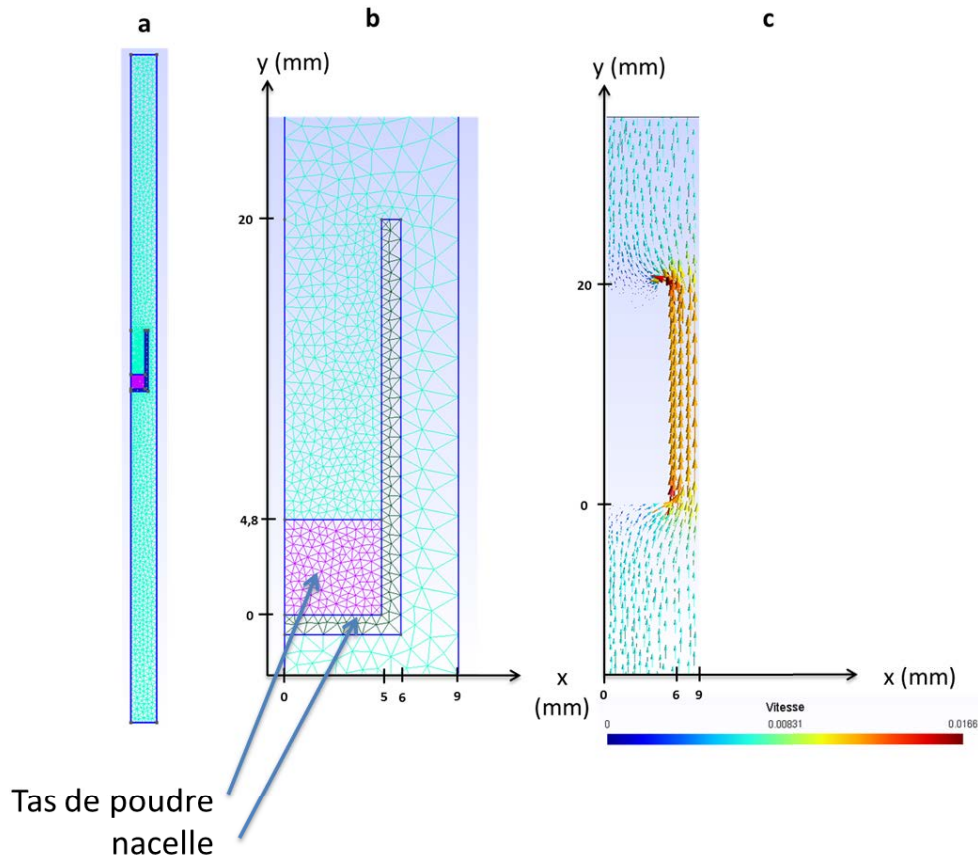


Figure 100. Représentation du four de la thermobalance. a) four complet b) zoom sur le maillage dans la zone proche de la nacelle c) Vitesse d'écoulement des gaz autour de la nacelle exprimés en  $\text{m.s}^{-1}$ .

Le maillage est plus fin dans les zones où les gradients de pression sont susceptibles d'être importants (Figure 100b), en particulier dans le milieu poreux, et dans toute la zone au sein de la nacelle.

La vitesse de gaz est fixée par le débit de gaz ( $7\text{L.h}^{-1}$ ) à l'entrée basse de la thermobalance à  $6,7 \text{ mm.s}^{-1}$ . Le profil des vitesses renseigne sur les modes de transfert de la matière (Figure 100c). Au sein du creuset, les vitesses de gaz sont très faibles, comprises entre  $10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  dans la partie haute du creuset et  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  dans la partie qui surplombe le tas de poudre. Ainsi le transfert de matière dans le creuset se fait principalement par diffusion. Il est donc primordial d'avoir déterminé de manière précise les coefficients de diffusion dans la phase gazeuse et dans le milieu poreux pour obtenir de bons résultats en simulation. Le terme convectif, représenté par  $\frac{\varepsilon}{RT} \vec{u} \cdot \vec{\nabla} P_i$  dans l'équation (63), est extrêmement faible, et la valeur de la perméabilité du milieu poreux n'a donc que peu d'influence sur le bilan de matière.

B.2.1.iii Résultats et comparaison expérience-modèle

Les simulations ont été réalisées sur une durée de 10800 secondes avec un pas de temps de 1 seconde. Toutes les courbes expérimentales présentées dans la partie B.1.1.ii de ce chapitre ont été simulées. Les courbes cinétiques expérimentales et simulées pour les trois hauteurs de poudre étudiées sont représentées sur la Figure 101.

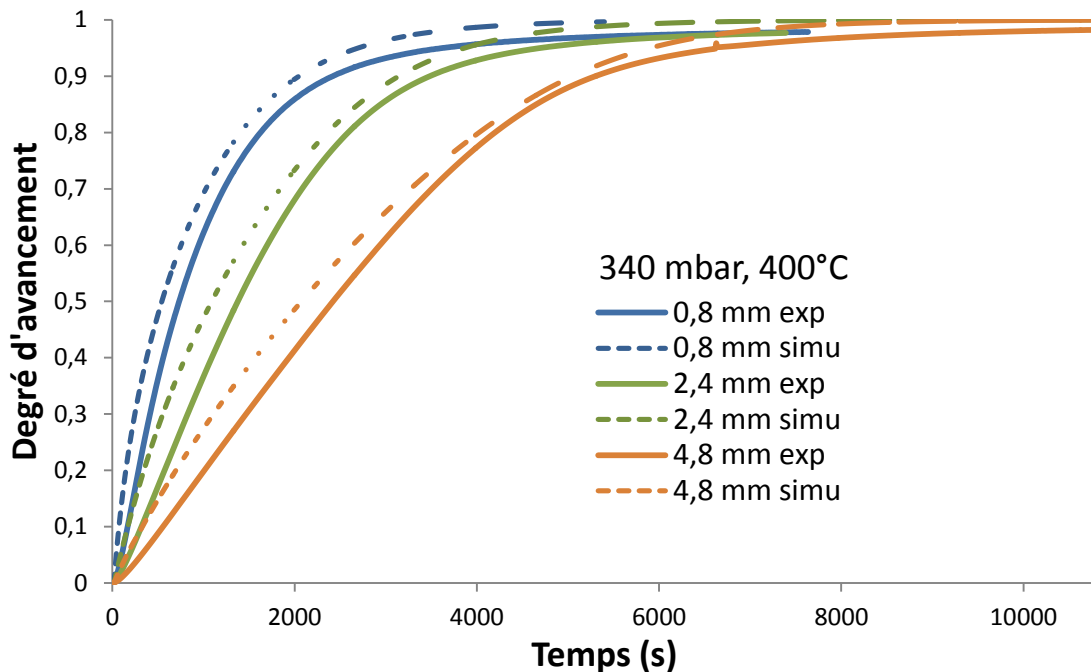


Figure 101. Variations du degré d'avancement en fonction du temps pour trois hauteurs de poudre différentes. Les courbes expérimentales sont en trait plein et les courbes simulées sont en pointillés.

D'une manière générale, les courbes simulées présentent une allure similaire aux courbes expérimentales. De plus, de la même manière que pour les expériences, la transformation de la poudre est plus lente lorsque l'épaisseur du tas augmente, ce qui indique que les phénomènes de diffusion des gaz, de consommation et de production des gaz sont plutôt bien appréhendés par le modèle.

La Figure 102 met en évidence le fait que les différences entre l'expérience et le modèle se font essentiellement en début de réaction. La vitesse calculée est beaucoup plus grande que la vitesse expérimentale jusqu'à un degré d'avancement compris entre 0,3 et 0,5 en fonction de la hauteur du tas.

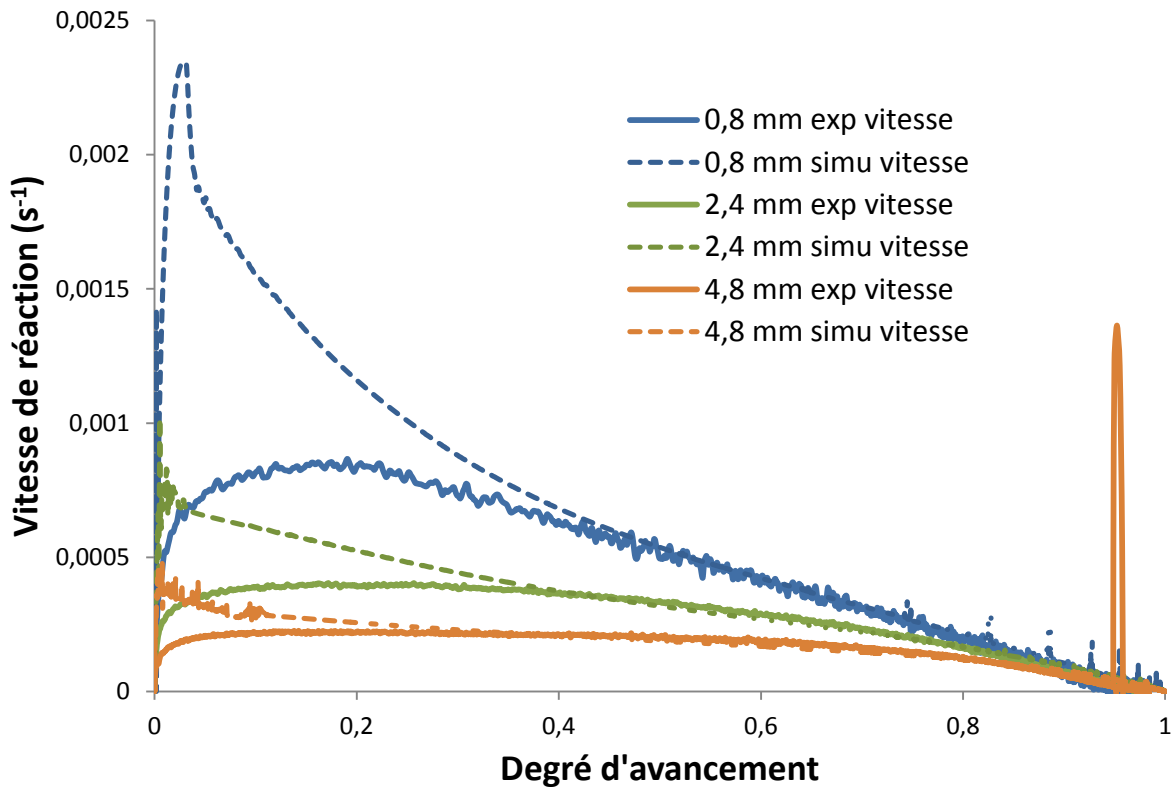


Figure 102. Variations de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement pour trois hauteurs de poudre différentes. Les courbes expérimentales sont en trait plein et les courbes simulées sont en pointillés

Ce phénomène peut s'expliquer par l'absence de prise en compte de la chaleur dégagée par la réaction. D'après les précédentes études [73, 78] présentées dans la Chapitre 1, l'élévation de température est importante en début de réaction. Elle est comprise entre 200 et 400°C pour une pastille de 13 g (cf Figure 30). Or l'obtention d'une température trop élevée nuit à la cinétique réactionnelle car même si le terme d'Arrhenius augmente, le terme d'écart à l'équilibre qui intervient dans l'équation de vitesse (Equation 43) diminue et peut de rapprocher de valeurs très faibles, voire même devenir nul.

La simulation des courbes cinétiques à différentes températures comprises entre 375 et 450°C illustre bien ce phénomène, comme le montre La Figure 103.



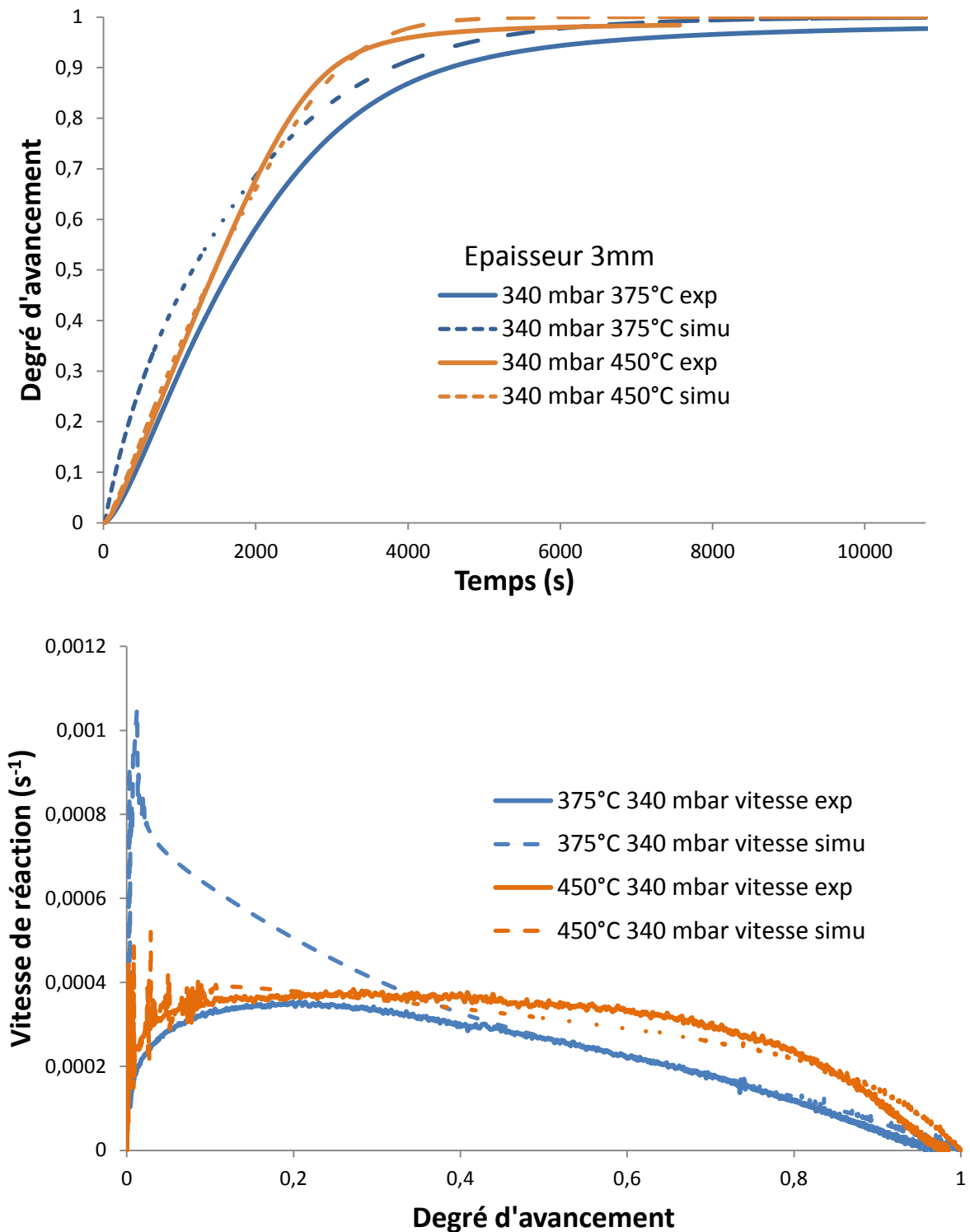


Figure 103. Courbes cinétiques de la transformation d'un tas de poudre de 3 mm à 340 mbar d'HF et à différentes températures. a) variations du degré d'avancement en fonction du temps b) variations de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que les vitesses expérimentales sont sensiblement les mêmes en début de réaction pour les deux températures. A partir d'un degré d'avancement de 0,35, la vitesse de réaction devient plus élevée à 450°C.

Concernant les simulations, les courbes de vitesses simulées à 450°C reproduisent mieux l'expérience que pour 375°C, en particulier en début de réaction. A 450°C, même si la production de chaleur est négligée, la température est assez élevée pour que le terme d'écart à l'équilibre s'éloigne de 1, et la réaction est ralentie, ce qui explique la qualité de cette simulation par rapport à celles menées à plus faible température.

Afin d'appuyer ces interprétations, le terme d'écart à l'équilibre, égal à  $1 - K^{-\frac{1}{4}} \frac{P_{H_2O}^{1/2} P_0^{1/2}}{P_{HF}}$  a été calculé à intervalle de temps régulier pour les deux simulations. Les valeurs des pressions partielles proviennent des simulations et sont prises au centre du tas de poudre de coordonnées (2,5 ; 1,2). Ses variations sont reportées sur la Figure 104.

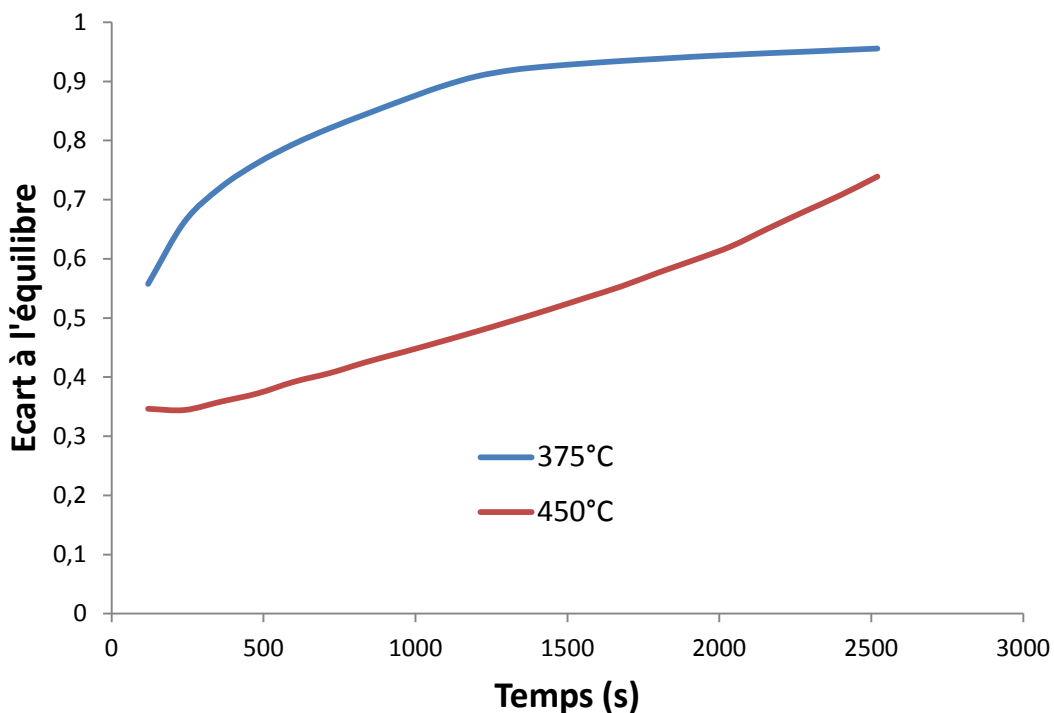


Figure 104. Variations du terme d'écart à l'équilibre en fonction du temps pour les deux simulations à 375°C et 450°C.

A 450°C, la vitesse est donc fortement impactée par l'équilibre thermodynamique pendant un temps très long, ce qui n'est pas le cas de la simulation à 375°C dont le terme d'écart à l'équilibre dépasse 0,8 au bout de seulement 10 minutes. Ces résultats montrent bien qu'il reste primordial de tenir compte de la production de chaleur de la réaction pour obtenir des simulations plus proches de la réalité expérimentale.

En fin de réaction, lorsque le degré d'avancement est supérieur à 0,9, les vitesses expérimentales sont plus faibles que les vitesses simulées. A ces degrés d'avancement, les écarts expérience/modèle ne peuvent pas être expliqués par des variations de températures ou par l'équilibre thermodynamiques car la vitesse de réaction a fortement diminué et la production de chaleur et de vapeur d'eau est faible. Une hypothèse pour expliquer les écarts

entre l'expérience et le modèle est la variation de porosité de la poudre qui n'est pas prise en compte dans le modèle. En effet, la porosité baisse et la tortuosité du milieu poreux augmente, ce qui impacte la valeur du coefficient de diffusion des gaz à la baisse. A titre d'exemple, en se basant sur les équation (46) et (47), à un degré d'avancement de 0,9, la porosité serait de 0,59 (au lieu de 0,77) et la tortuosité de 1,57 (au lieu de 1,25).

La Figure 105 montre l'évolution des pressions partielles et du degré d'avancement au sein de la nacelle pour la transformation d'un tas de poudre de 4,8 mm d'épaisseur à 400°C et 340 mbar d'HF. On voit que le degré d'avancement de la réaction n'est pas uniforme, la partie haute du tas de poudre se transforme rapidement alors que la bas du tas n'a pas commencé à réagir. Les conditions de température et de pressions partielles de gaz ne permettent pas à la réaction de se produire dans le bas du creuset du fait de l'équilibre thermodynamique.

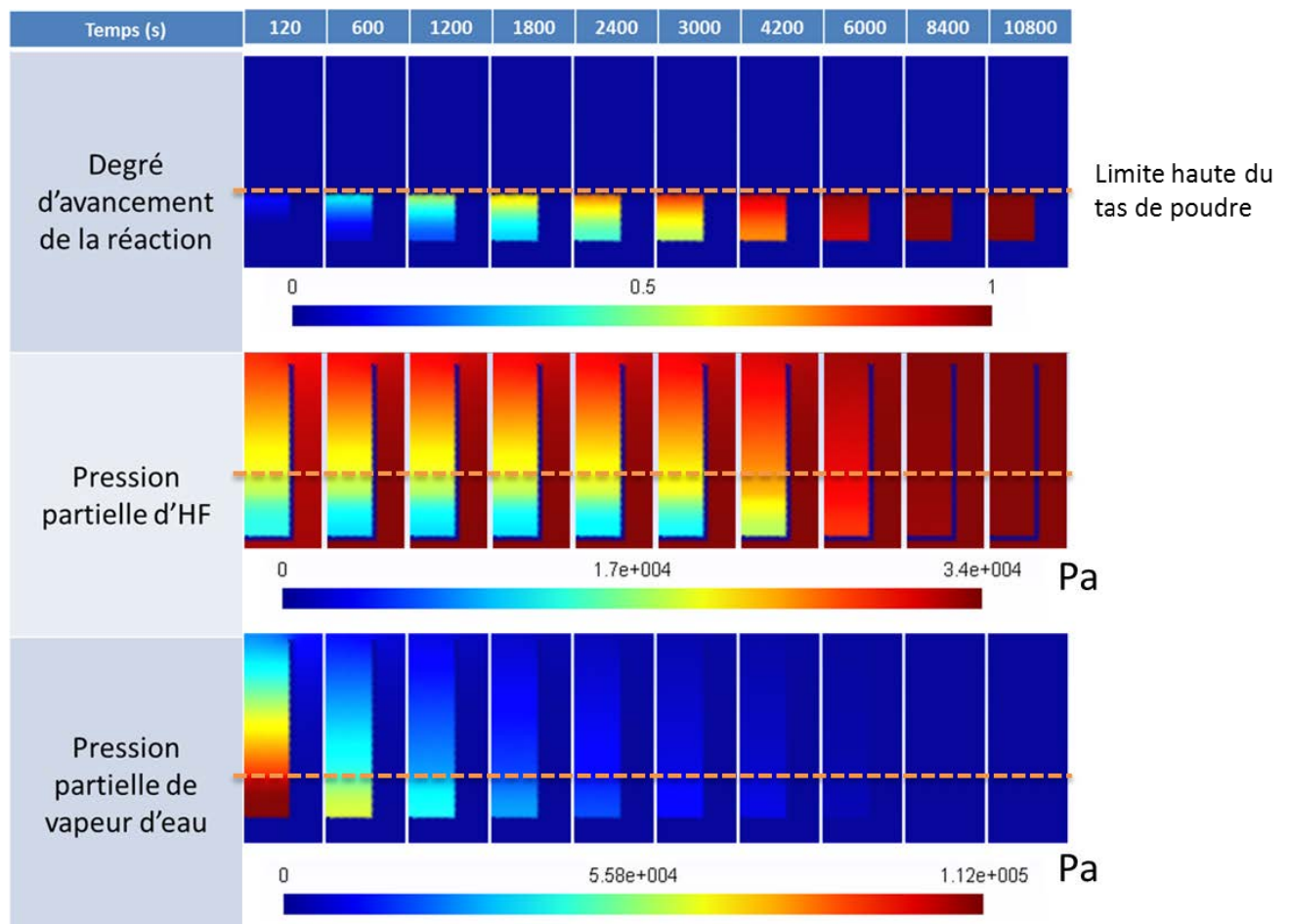


Figure 105. Résultats de simulation montrant l'évolution du degré d'avancement et des pressions partielles de gaz au sein du creuset en fonction du temps lors de la transformation d'un tas de poudre d'épaisseur 4,8 mm à 400°C et 340 mbar d'HF.

La valeur de pression partielle de vapeur d'eau paraît très élevée en début de réaction dans le tas de poudre, elle dépasse même 1 bar. Cette valeur paraît aberrante et se retrouve dans l'ensemble des simulations. Les figures représentant l'évolution de ces paramètres pour les autres simulations sont présentées en Annexe D. Afin de mieux comprendre quelle est l'origine de cette valeur, il serait intéressant d'étudier les premiers instants de la réaction, et d'utiliser un pas de temps plus petit, comme cela a été fait à l'échelle de l'agglomérat.

### B.2.2 Transformation des pastilles

La modélisation de la transformation des pastilles compactées de poudre d' $\text{UO}_2$  voit un certain nombre de paramètres changer, tels que la porosité initiale, les coefficients de diffusion, ainsi que la géométrie du milieu réactionnel.

Expérimentalement, la pastille est déposée dans une nacelle grillagée qui permet le passage des gaz. Afin de faciliter la modélisation de l'écoulement des gaz, la nacelle grillagée a été négligée comme le montre la Figure 106.

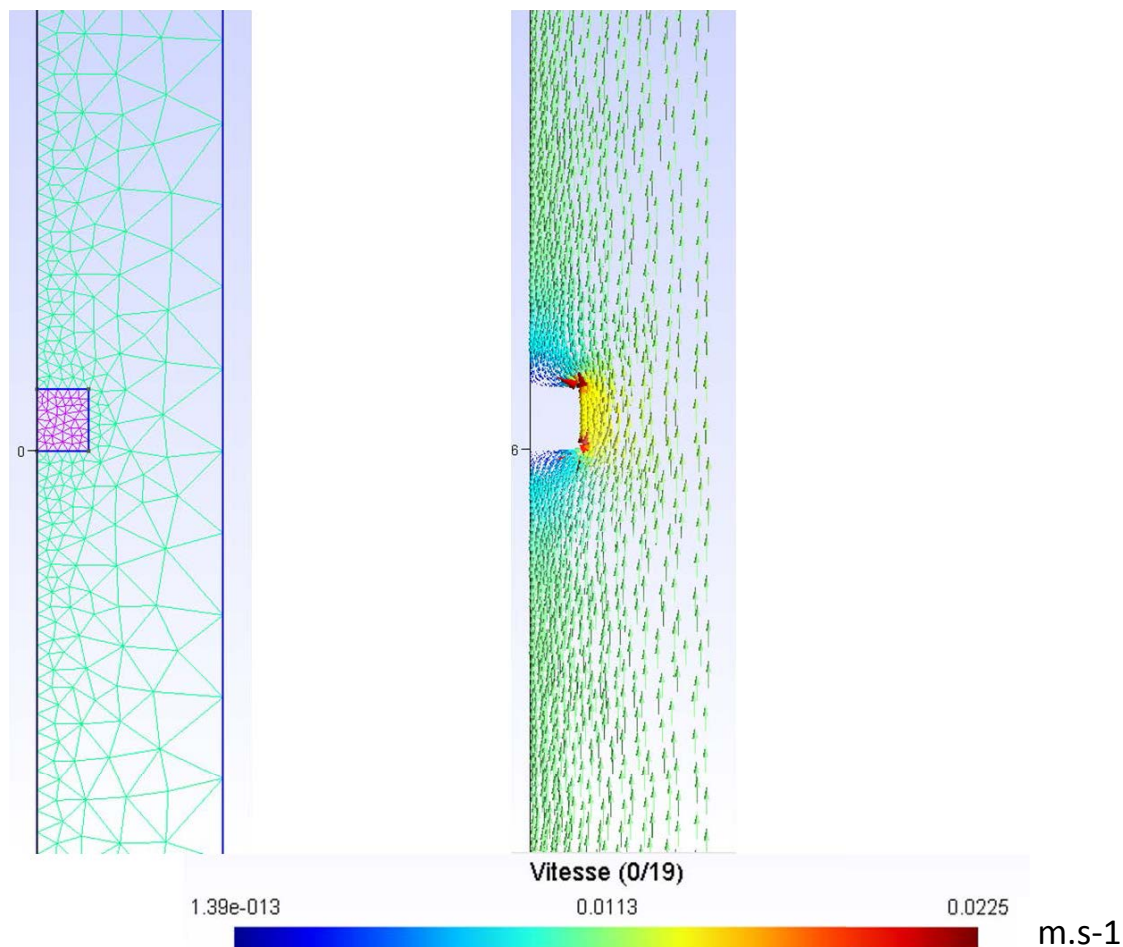


Figure 106. Maillage et écoulement des gaz pour la modélisation de l'hydrofluoration d'une pastille compactée d' $\text{UO}_2$

La porosité initiale provient des mesures effectuées dans la partie B.1.2.iii. Elle vaut 0,4 et donc la tortuosité est égale à 2,17. Le diamètre moyen des pores est pris égal à celui des agglomérats, c'est-à-dire 200 nm. Ce choix peut être justifié par le fait que le compactage supprime toute la porosité inter agglomérat. Ainsi le régime de diffusion dans la pastille est essentiellement celui de Knudsen.

Avec ces valeurs, le calcul du coefficient de diffusion effectif des gaz dans la pastille aboutit à :

$$D = 3,6.10^{-7} m^2.s^{-1}$$

L'ensemble des autres paramètres du modèle explicités dans le Tableau 21 restent inchangés.

### B.2.2.i Résultats de simulation

La simulation a été réalisée pendant 5400 secondes avec un pas de temps de 1 seconde. La Figure 107 montre les courbes cinétiques expérimentales et simulées pour la transformation à 400°C et 340 mbar d'HF d'une pastille de poudre préparée dans les conditions citées en B.1.2.i.

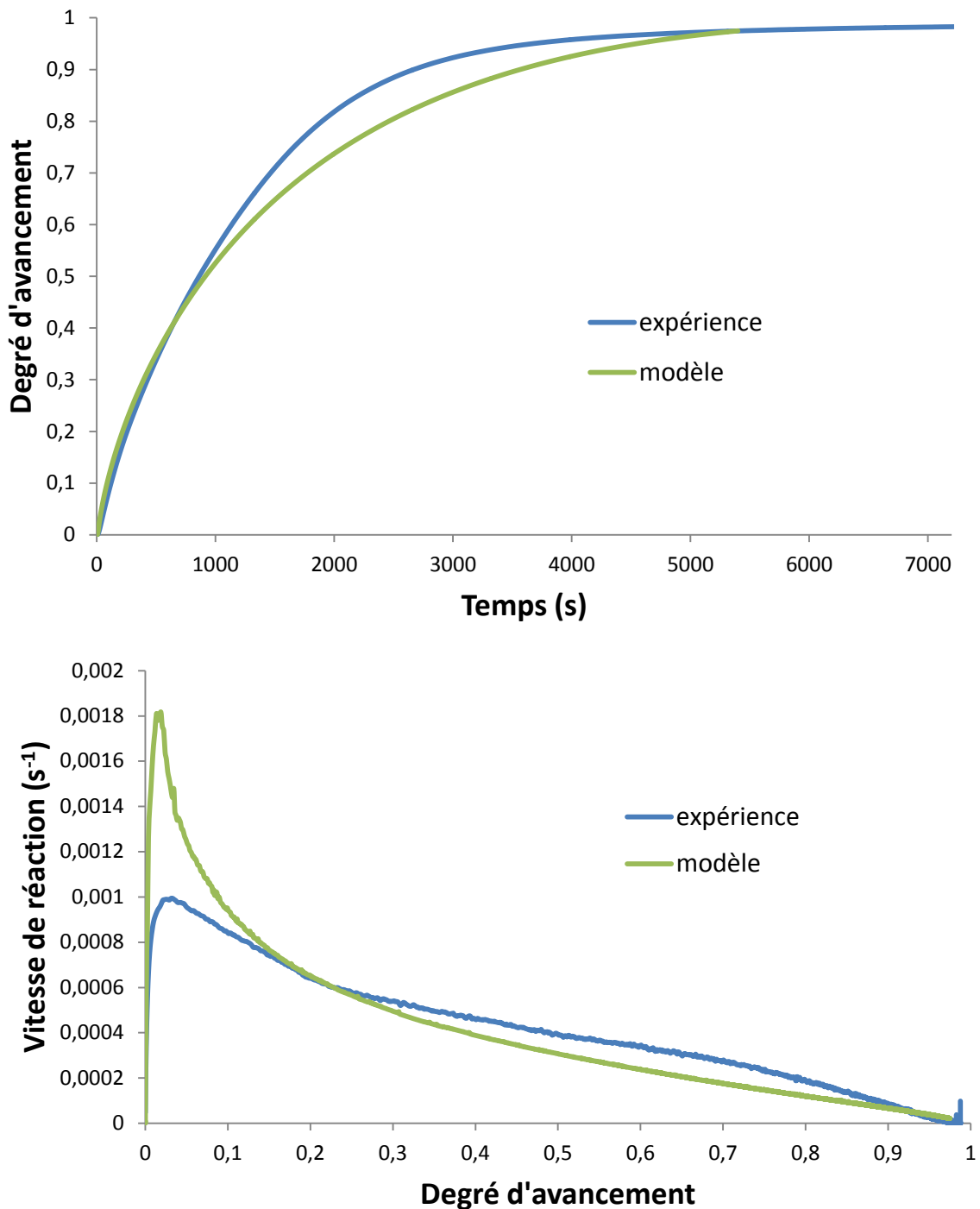


Figure 107. Comparaison expérience-modèle des courbes cinétiques pour la transformation d'une pastille de poudre à 400°C et 340 mbar d'HF

Bien que la première partie des courbes se superposent, leurs allures sont différentes. La vitesse calculée par le modèle est d'abord plus élevée que la vitesse expérimentale, puis à partir d'un degré d'avancement de 0,2, elle devient plus faible.

La Figure 108 montre l'évolution au sein de la pastille du degré d'avancement local ainsi que des pressions partielles de gaz en fonction du temps.

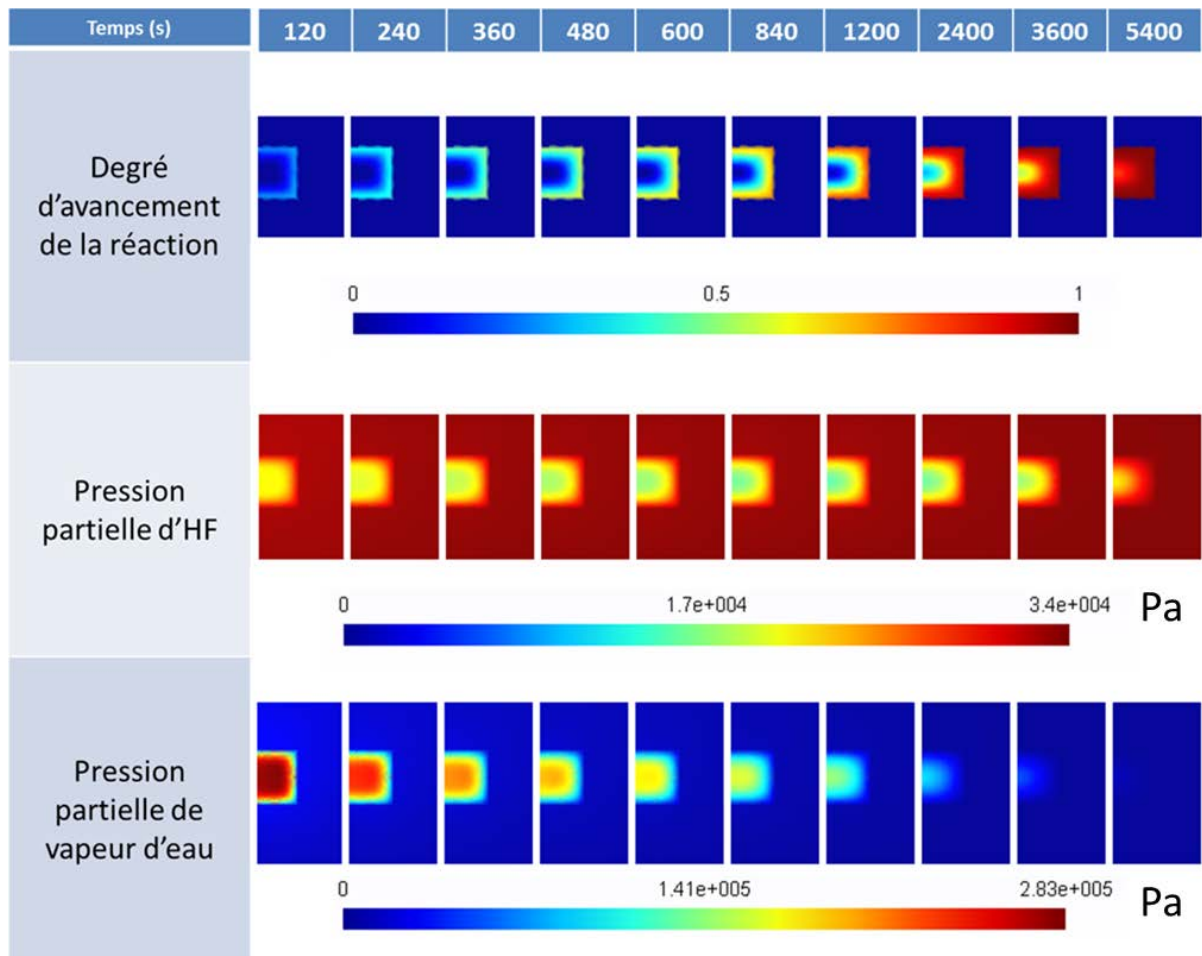


Figure 108. Evolution des pressions partielles de gaz et du degré d'avancement local en fonction du temps au sein de la pastille.

Certains résultats sont cohérents avec ce que l'on peut attendre qualitativement : la réaction comme sur les bords de la pastille, le centre de la pastille se transforme moins vite que les bords. De plus, la pression partielle d'eau diminue avec le temps dans la pastille, en accord avec la diminution de la vitesse et donc de la production d'eau.

La pression partielle d'eau possède un maximum au centre de la pastille, et ce résultat est valable dès les premiers instants de la réaction où la transformation se déroule uniquement sur les bords de la pastille. On a vu à l'échelle de l'agglomérat que ce résultat est plausible. Par contre la valeur de la pression de vapeur d'eau est une nouvelle fois extrêmement élevée (jusqu'à 2,8 bars), et semble peu réaliste. Des simulations complémentaires doivent être réalisées pour comprendre pourquoi la production d'eau est si importante. La pression partielle en HF augmente durant les 240 premières secondes, puis diminue et se stabilise pendant près de 20 minutes avant de réaugmenter à nouveau sans jamais atteindre la pression extérieure de consigne de 340 mbars. Cette observation fait penser à un phénomène de limitation dû à l'apport des gaz car une partie de l'HF qui arrive au centre de la pastille est consommé instantanément, ce qui l'empêche d'atteindre la valeur de consigne.

En outre, les hypothèses faites pour la modélisation à l'échelle de la thermobalance atteignent dans ce cas leurs limites.

- Compte tenu de la faible porosité et de la faible conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$ , la prise en compte de la chaleur de la réaction devient indispensable pour assurer des simulations correctes.
- De plus, pour les mêmes raisons liées à la porosité qui passe de 0,4 à 0,2, les variations de tortuosité, et par conséquent du coefficient de diffusion deviennent importantes et impactent les vitesses de réactions, de manière plus prononcée que pour les tas de poudre où la porosité initiale est plus élevée et où la tortuosité évolue moins vite avec l'avancement de la réaction.

Il s'avère que le code de calcul requiert encore de nombreuses évolutions pour pouvoir prédire le comportement d'une pastille d' $\text{UO}_2$  en cours d'hydrofluoruration. De plus, des problèmes liés à la méthode de résolution numérique sont apparus pour les premiers pas de temps de la simulation : les dernières investigations, non présentées ici, ont montré que le code calcule en début de réaction une production d'eau et de chaleur alors que la vitesse de réaction est nulle et que la réaction n'a pas encore débuté. Des évolutions dans ce domaine permettraient d'une part d'éviter les pressions de vapeur d'eau importantes au centre de la pastille ou du tas de poudre, et d'autre part de tenir compte des aspects thermiques.

### B.3 Conclusion

Ce chapitre a traité du couplage entre la cinétique de réaction et les phénomènes de transferts thermiques et de matière. Deux échelles ont été étudiées : celle de l'agglomérat de poudre (méso), puis l'échelle du tas de poudre ou de la pastille (macro). Après avoir exprimé les propriétés physico-chimiques des différentes phases mises en jeu dans la réaction, les simulations ont montré que :

- à l'échelle des agglomérats, les transferts thermiques et de matière se font de manière très rapide, même pour des agglomérats de  $100\ \mu\text{m}$  de rayon. Les variations des propriétés initiales de l'agglomérat telles que la porosité, la taille moyenne des pores ou encore la taille de l'agglomérat peuvent, dans certains cas, impacter de manière significative les vitesses de réactions,
- à l'échelle du tas de poudre ou de la pastille, les phénomènes de transfert de matière deviennent prépondérants. La consommation d'HF et la production de vapeur d'eau influencent à plusieurs titres la vitesse de réaction :
  - o la pression partielle d'HF dans le milieu poreux n'atteint la pression de consigne qu'en fin de réaction en raison des coefficients de diffusion de gaz parfois faibles et d'une consommation molaire de gaz importante (le



coefficient stoechiométrique d'HF est égal à quatre. Ainsi on a une limitation cinétique liée à l'apport de gaz réactif,

- la pression de vapeur d'eau atteint des valeurs suffisamment élevées dans le milieu poreux pour que le terme d'écart à l'équilibre et donc la vitesse de réaction s'annule. Ainsi la réaction est stoppée localement, comme c'est le cas au centre de la pastille pour la simulation présentée sur la Figure 108,
- les courbes cinétiques simulées pour la transformation des tas de poudre présentent un profil assez proche des courbes expérimentales, quelle que soit la hauteur du tas de poudre ou les conditions de température et de pression. Les principaux écarts se font en début de réaction et sont sans doute liés au dégagement de chaleur de la réaction non pris en compte dans la simulation,
- les courbes cinétiques simulées pour la transformation des pastilles ne présentent pas une allure similaire à celle des courbes expérimentales. Dans ce cas, en plus des phénomènes thermiques, l'évolution de la porosité et donc du coefficient de diffusion des gaz en cours de réaction ne permet pas au modèle de bien simuler ce type de transformation.

## Conclusion générale

---

Cette étude a eu pour objectif la recherche d'un modèle cinétique pour la réaction d'hydrofluoration du dioxyde d'uranium, réaction solide-gaz intervenant dans l'amont du cycle du combustible nucléaire. Elle répond à une demande industrielle, afin de permettre à terme de mieux piloter cette étape du procédé. En effet, compte tenu des évolutions potentielles sur le procédé industriel, il est important de disposer d'un modèle robuste adapté aux différents types d'obtention des poudres d'oxyde d'uranium impliquées dans le procédé.

Ainsi après avoir établi l'état de l'art sur la réaction d'hydrofluoration, une méthodologie d'étude de la réaction a été mise en place afin d'obtenir des données cinétiques fiables nécessaires à sa modélisation. Dans un premier temps le choix d'un solide d'étude simple a été fait parmi les différents oxydes candidats. Le dioxyde d'uranium choisi provient d'un trioxyde d'uranium ayant subi une calcination à haute température puis une réduction sous hydrogène. Les expériences thermogravimétriques ont été menées sur des échantillons de poudre de masse suffisamment faible pour s'assurer de la validité des hypothèses, en l'occurrence les conditions isothermes et isobares pour l'ensemble des grains. Les mesures de variations de masse effectuées à différentes températures et pressions partielles du gaz réactif procurent des informations sur l'impact de ces variables sur la vitesse de réaction. L'examen morphologique de la poudre par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse d'image a permis d'obtenir la distribution de la taille des grains de poudre ainsi que leur forme qui peut être considérée proche d'une géométrie sphérique. La caractérisation par microscopie et microanalyse (MEB-EDS) du solide avant, pendant et après la réaction a permis de déterminer certains paramètres du modèle. Enfin plusieurs tests expérimentaux ont été réalisés par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle afin de s'assurer de la pseudo-stationnarité de la réaction et de l'unicité de l'étape limitante.

L'ensemble des éléments de cette méthodologie d'étude a abouti à la définition du modèle cinétique qui suit une loi de Carter-Valensi : les grains sphériques se transforment par germination instantanée et croissance anisotrope, avec un développement interne de la nouvelle phase solide ; c'est une étape de diffusion qui limite la vitesse de croissance. Le tracé de l'évolution de la réactivité surfacique de croissance en fonction de la température et de la pression partielle de fluorure d'hydrogène a montré que la réaction était d'ordre 1 par rapport au fluorure d'hydrogène et qu'elle suit une loi d'Arrhenius entre 375 et 475°C. Un mécanisme réactionnel faisant intervenir des défauts ponctuels dans les solides se transformant lors d'étapes élémentaires de diffusion ou de réactions d'interfaces a été proposé. Il rend compte des résultats expérimentaux obtenus précédemment.

Les simulations cinétiques effectuées avec CIN4 sont tout à fait satisfaisantes entre 375 et 475°C et pour des pressions partielles d'HF comprises entre 42 et 720 mbar. Le modèle proposé présente toutefois une limite car il est basé sur une hypothèse de grain dense, or certains matériaux sont poreux, même à l'échelle du grain, rendant alors difficile la définition de la forme et de la taille du grain. C'est le cas de l'UO<sub>3</sub> ex-ADU, et il serait intéressant d'étudier la fiabilité du modèle sur ce type de matériau mésoporeux par des travaux complémentaires.

La seconde partie de l'étude concerne la vitesse de transformation de la poudre selon qu'elle se trouve sous forme d'agglomérats, de tas de poudre ou encore de pastilles compactées. Afin de modéliser la transformation de la poudre à ces échelles, l'équation cinétique a été couplée avec les phénomènes de transferts de matière et de chaleur. Le couplage à l'échelle de l'agglomérat a montré que les transferts de matière diffusifs et les transferts de chaleur par conduction sont très rapides dans l'agglomérat d'UO<sub>2</sub> étudié. Malgré l'évolution de sa structure poreuse au cours de la réaction, les conditions peuvent être considérées isothermes et isobares à cette échelle, et les gradients de pression qui apparaissent durant les premiers instants deviennent vite négligeables. Les simulations ont aussi montré que des changements dans la structure poreuse de l'agglomérat (porosité initiale, diamètre moyen des pores, diamètre de l'agglomérat) peuvent engendrer des vitesses de diffusion gazeuse plus faibles qui elles-mêmes font baisser la vitesse de réaction. Ainsi la prise en compte de l'échelle de l'agglomérat peut s'avérer nécessaire selon le type de poudre.

La dernière partie de l'étude consistait donc à modéliser le four de la thermobalance afin de simuler la vitesse de transformation d'un tas de poudre ou d'une pastille compactée. Des expériences thermogravimétriques ont été menées sur des tas de poudre de diverses épaisseurs, ainsi qu'à plusieurs températures et pressions partielles d'HF. De même, un protocole de pastillage a été choisi et les pastilles ont été transformées. La porosité de la pastille a été mesurée à plusieurs degrés d'avancement par MEB couplée à l'analyse d'image.

Pour les tas de poudre, l'allure des courbes cinétiques simulées est assez proche des courbes expérimentales, et les variations de vitesses expérimentales liées aux effets de la hauteur du tas, de la température et de la pression d'HF sont plutôt bien reproduits. Le modèle appréhende bien les effets de l'équilibre thermodynamique. L'impact de ce dernier sur la vitesse de réaction devient très important lorsque les tas de poudre sont épais. Pour la pastille, les courbes simulées et expérimentales ont une corrélation moins bonne. Le couplage entre les échelles du grain et de la thermobalance possède encore d'importantes limitations qui ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants :

- la production de chaleur liée à la réaction est négligée,
- la porosité est constante tout au long de la réaction,
- le calcul du coefficient de diffusion des gaz se fait avec un rayon de pore moyen.

De plus, on a vu dans le dernier chapitre que des problèmes liés à la production de chaleur et de vapeur d'eau doivent être résolus afin d'obtenir des résultats plus réalistes.

L'étude de la réaction d'hydrofluoration qui consiste à faire intervenir plusieurs gaz dans CIN4 constitue une première tentative de modélisation dans cette configuration. Les résultats sont encourageants et les perspectives d'améliorations potentielles du code sont nombreuses pour aboutir à la modélisation d'un four industriel :

- élucider les problèmes numériques cités précédemment à propos de la production de chaleur et de vapeur d'eau, notamment lors des premiers pas de temps,
- mettre en place un couplage triple entre les trois échelles de modélisation (grain, agglomérat, four) qui permettrait de prendre en compte la distribution de taille de pores, les variations de porosité au cours de la réaction, ainsi que les variations toutes les propriétés physico-chimiques de la poudre et des gaz en fonction de la température et du degré d'avancement : coefficient de diffusion, conductivité thermique, masses volumiques etc.,
- valider le modèle pour plusieurs géométries de nacelle, pressions partielles de gaz et températures,
- extrapoler à l'échelle du four industriel, d'abord en statique, puis en tenant compte du déplacement du solide dans le four.

Enfin, outre les modifications apportées à CIN4, il serait intéressant de tester le modèle cinétique à toutes ces échelles (grain, agglomérat, pastille ou tas de poudre) sur des dioxydes d'uranium de provenances différentes et qui possèdent des propriétés morphologiques et texturales variées. C'est le cas de l' $\text{UO}_3$  ex-ADU qui est une poudre mésoporeuse décrite dans le Chapitre 2, ou encore de l'oxyde ex- $\text{UO}_4$  qui se présente sous forme d'aiguilles. Cela permettrait de vérifier si seul le modèle géométrique est amené à changer ou si le modèle physico-chimique, et donc le mécanisme réactionnel diffère aussi en fonction de la poudre d' $\text{UO}_2$ .

En ce qui concerne l'extrapolation vers la conduite du four industriel, on pourrait penser qu'il est important d'avoir une poudre très réactive avec une surface spécifique élevée pour faciliter la conversion. Cependant, une cinétique trop rapide implique des difficultés à gérer la température dans le four. Compte tenu de la vitesse d'écoulement du solide dans le four, la chaleur dégagée par une poudre trop réactive serait concentrée dans un volume faible, et des phénomènes de frittage peuvent apparaître. De plus, l'obtention de températures élevées bloque la réaction du fait de l'équilibre thermodynamique. Tous ces éléments ne facilitent donc pas la conduite du four. Il est donc important que la réaction commence lentement, c'est-à-dire à basse température (<400°C) et faible pression d'HF sur une poudre peu réactive, puis que la température et la pression partielle d'HF augmente au fur et à mesure de la réaction pour s'assurer d'une conversion plus douce qui aboutisse à un produit de grande pureté.

# Annexes

## A. Etude thermodynamique de la réaction

Cette annexe détaille les calculs thermodynamiques qui permettent d'obtenir les courbes d'équilibre à partir des données thermodynamiques de la réaction telles que les enthalpies de formation, les entropies et les capacités thermiques des composés impliqués dans la réaction.

### A.1 Equation bilan et données thermodynamiques

L'équation bilan de la réaction d'hydrofluoruration s'écrit de la manière suivante :



La variance de ce système est définie par :

$$v = (n - r) + p - \varphi$$

Où  $v$  représente la variance du système,  $n$  le nombre de constituants,  $r$  le nombre de réactions,  $p$  le nombre de paramètres (Tet P) et  $\varphi$  le nombre de phases. On obtient :

$$v = (4 - 1) + 2 - 3 = 2$$

Ainsi on obtient un système divariant, ce qui signifie qu'il suffit de fixer deux paramètres intensifs de la réaction pour définir l'équilibre thermodynamique du système.

Les enthalpies de formation des composés impliqués dans la réaction, ainsi que leurs entropies à 298K sont résumées dans le tableau ci-dessous [72] :

Donnée	UO <sub>2</sub>	UF <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> O
$\Delta_f H^\circ (298K) (kJ.mol^{-1})$	-1085	-1914,2	-273,3	-241,8
$S^\circ (298K) (J.mol^{-1}.K^{-1})$	77	151,7	173,7	188,8

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_f H^\circ (UF_4) + 2 \Delta_f H^\circ (H_2O) - \Delta_f H^\circ (UO_2) - 4 \Delta_f H^\circ (HF)$$

$$\Delta_r S^\circ(298K) = S^\circ (UF_4) + 2 S^\circ (H_2O) - S^\circ (UO_2) - 4S^\circ (HF)$$

Les capacités thermiques s'écrivent sous la forme [72]:

$$C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Le tableau suivant donne les coefficients a, b et c pour les 4 composés :

Coefficient	UO <sub>2</sub>	UF <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> O
a	77,898	123,558	26,359	34,376
b	8,979e-03	9,623e-03	3,828e-03	7,841e-03
c	-1,51e-06	-9,25e-07	0,172e-07	-4,23e-07

## A.2 Calcul de la variation d'enthalpie libre standard et de la constante d'équilibre de la réaction

L'enthalpie libre standard d'une réaction à une température donnée s'exprime selon :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \Delta_r S^\circ(298) - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

La figure ci-dessous montre la variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température :

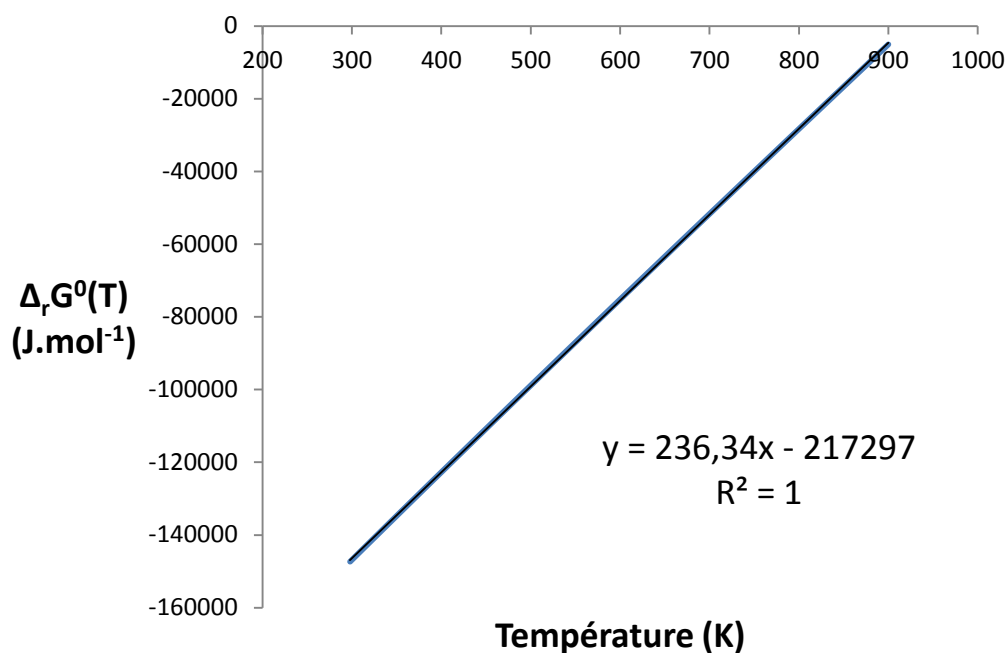


Figure 109. Variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température

La constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K_p = \frac{P_{H_2O(eq)}^2 P_0^2}{P_{HF(eq)}^4}$$

Où  $P_0$ ,  $P_{H_2O(eq)}$  et  $P_{HF(eq)}$  représentent respectivement la pression standard (1 atm), la pression partielle de vapeur d'eau à l'équilibre et pression partielle d'HF à l'équilibre.

En outre elle est aussi égal à :

$$K_p = \frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}$$

Ainsi en fixant la température et la pression partielle en HF, on peut connaître la pression partielle d'eau à l'équilibre thermodynamique.

La figure ci-dessous montre le tracé des courbes d'équilibre en fonction de la pression partielle en HF pour différentes températures comprises entre 600 et 900 K. Les points de fonctionnement situés en dessous des courbes signifient que c'est l'hydrofluoruration qui se produit. Au-delà c'est l'hydrolyse de l' $UF_4$  qui a lieu.

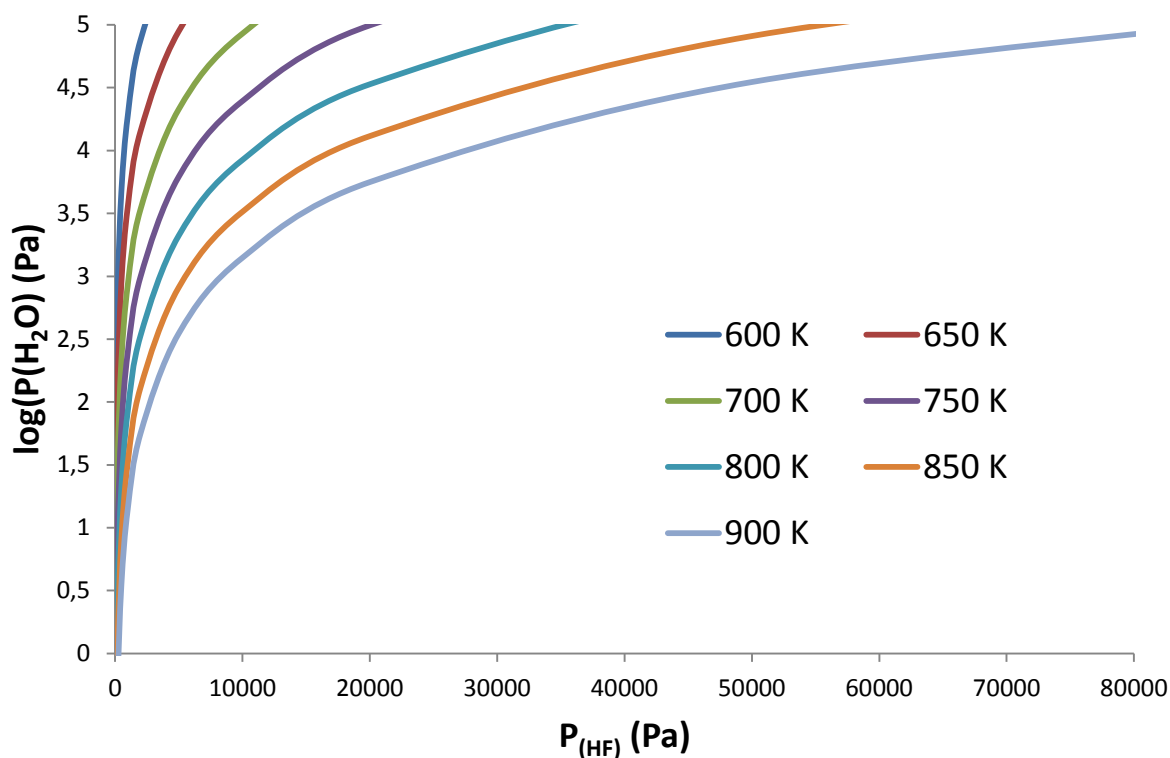


Figure 110. Courbes d'équilibre thermodynamique à différentes températures entre 600 K et 900 K.

## B. Caractérisation des poudres par microscopie couplée à l'analyse d'image

La caractérisation des poudres nécessite des techniques de préparation qui permettent de visualiser l'intérieur des grains et des agglomérats afin d'en déterminer la structure poreuse, la distribution granulométrique ou encore la répartition chimique élémentaire au sein des grains. Les différentes techniques d'imagerie (2D et 3D) sont développées dans cette annexe. La Figure 111 illustre les différentes voies de préparation d'une poudre. Suite à l'enrobage à froid dans une résine époxy, il est possible de réaliser une section polie grâce à un polissage ionique. L'analyse d'image sur ces sections permet d'obtenir des informations 2D sur la porosité, la granulométrie ou la répartition des phases. Le FIB (Focused Ion Beam), permet de créer des lames minces pour analyse MET (en particulier par diffraction électronique) ou bien créer des séries d'images qui permettent de reconstruire un volume de poudre en 3D. L'analyse du volume 3D permet d'obtenir des informations telles que la distribution de taille de pores, la porosité ou encore la tortuosité du milieu poreux.

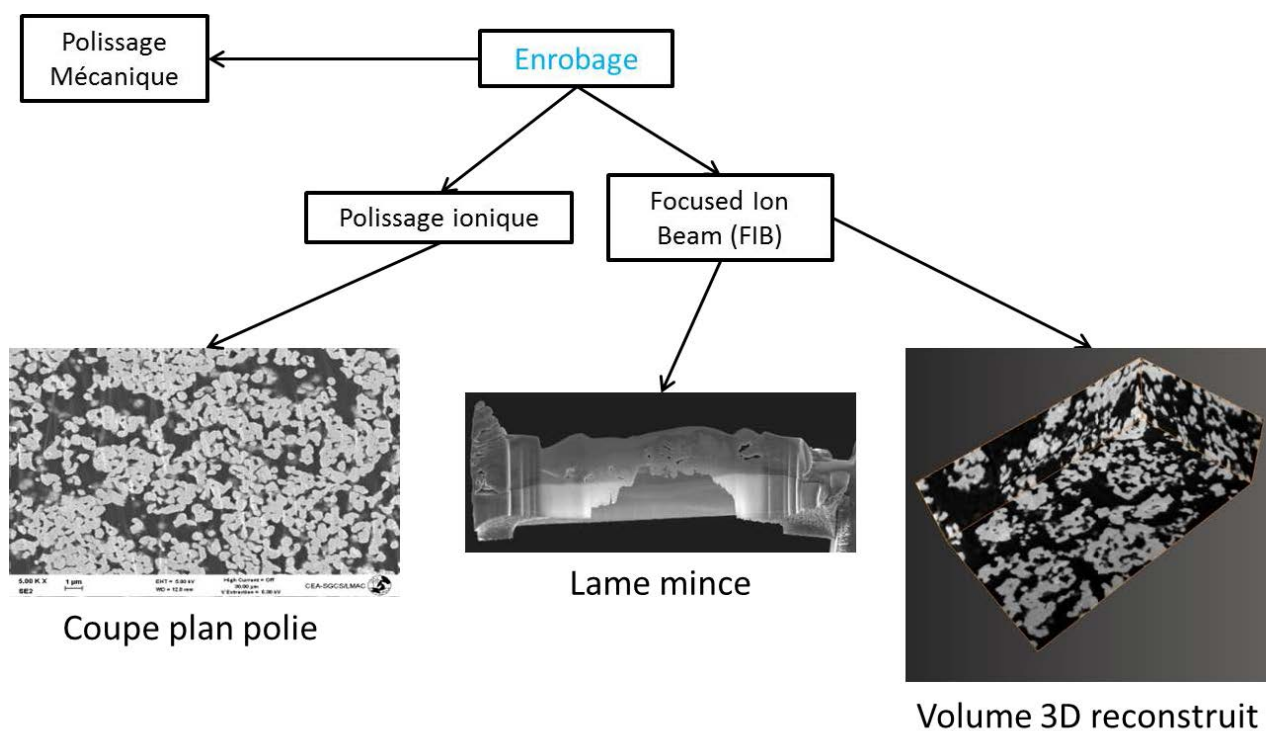


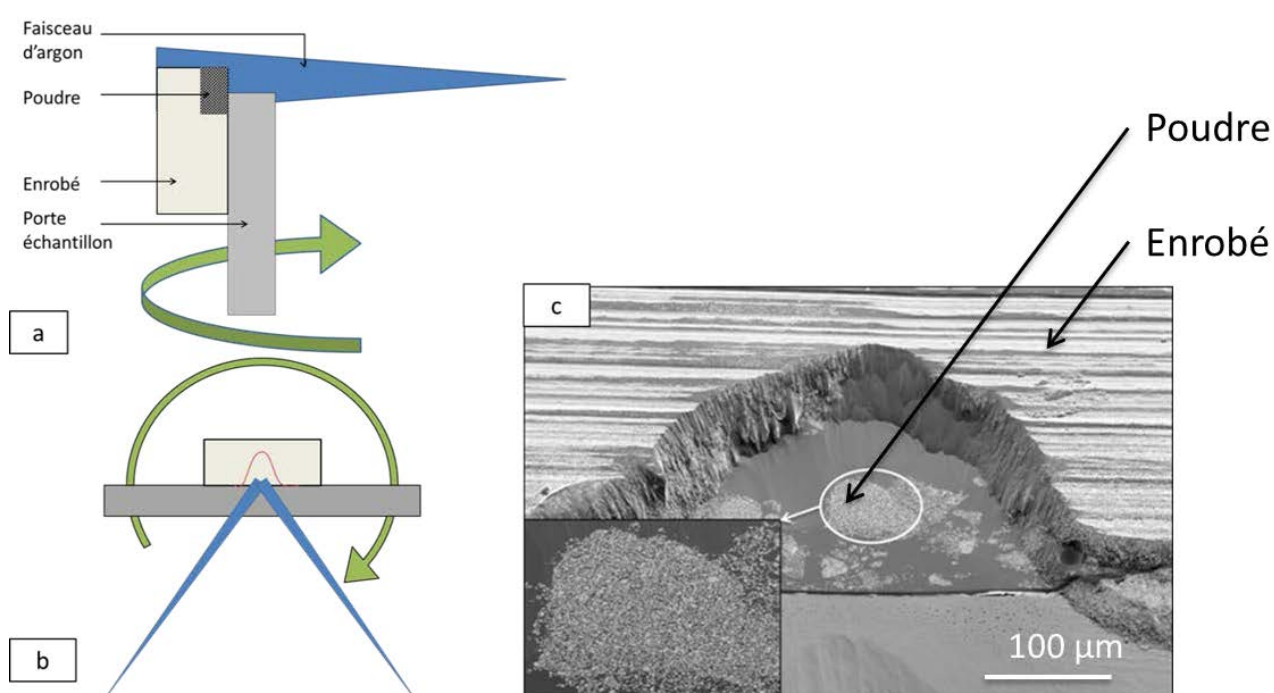
Figure 111. Schéma des différentes voies de préparation d'une poudre



## B.1 Caractérisation 2D sur coupe polie

### B.1.1 Préparation des coupes polies

Le polissage ionique requiert l'utilisation d'un appareillage spécifique qui découpe la matière via un faisceau d'argon ionisé. La Figure 112 illustre le principe de fonctionnement d'un polisseur ionique. L'appareil utilisé est un Ilion fourni par Gatan. Après 2 à 5h de polissage sous une tension de 5 kV, il permet l'obtention d'une section plane et polie d'un échantillon de poudre (Figure 112c).



### B.1.2 Acquisition et reconstruction des images

L'acquisition des images se fait par microscopie électronique à balayage avec un détecteur d'électrons secondaires, à un grossissement de 7500X. L'appareil utilisé est un Carl Zeiss Supra55. La tension d'accélération est fixée à 10 kV et le courant de sonde est d'environ 1 nA.

Le logiciel Esprit (Bruker) permet l'acquisition automatique d'une série d'images sur une zone préalablement configurée. Une série d'une centaine d'images (10\*10) est obtenue avec un recouvrement de 20%. Ces images seront fusionnées pour former une seule et unique

grande image qui représente une zone d'environ  $200 \times 150 \mu\text{m}$ . Afin de réaliser cette fusion, le logiciel gratuit ImageJ est utilisée avec un plug-in spécial permettant la reconstruction d'image (Stitching [96]). La Figure 113 illustre la reconstruction pour une série de deux images.

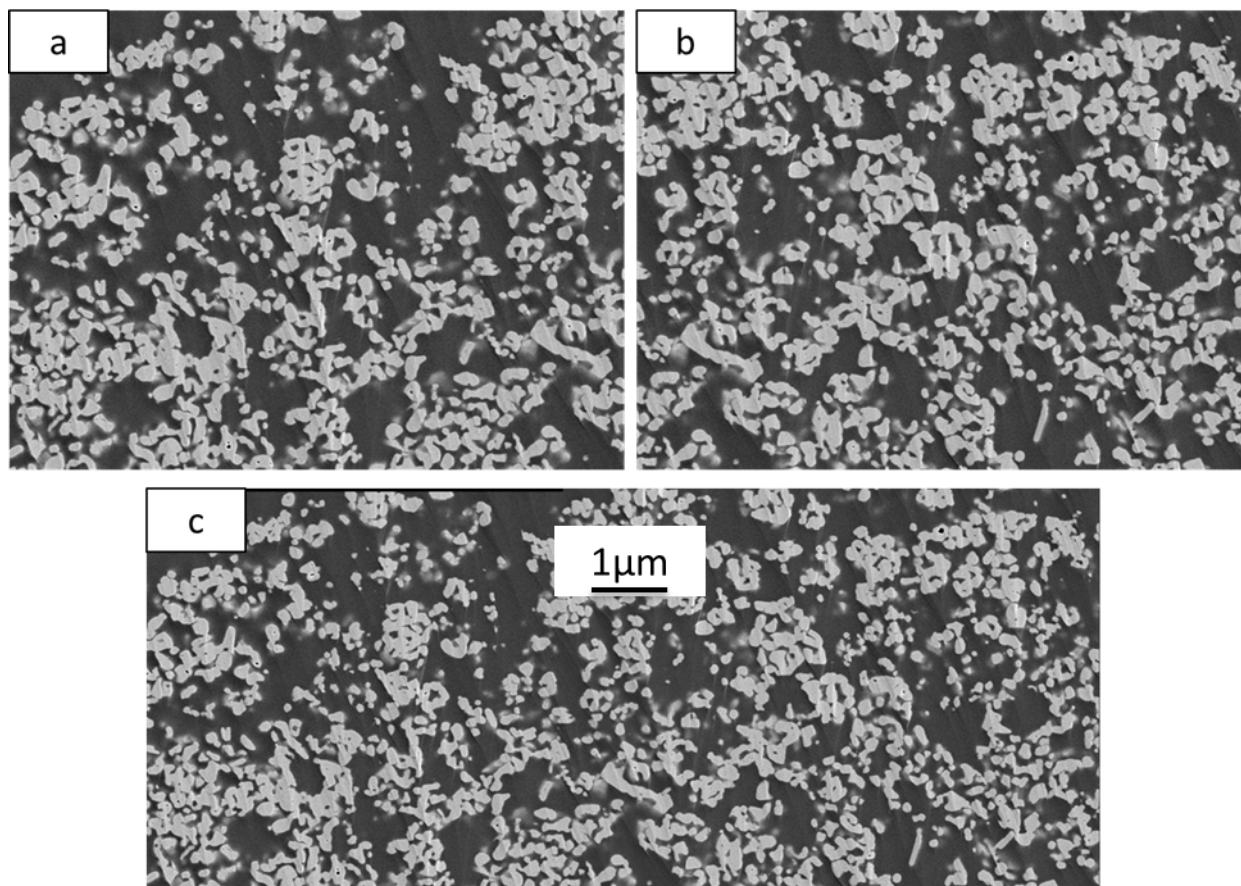


Figure 113. Image MEB possédant un recouvrement de 20% (a et b), et image reconstruite avec ImageJ (c)

### B.1.3 Transformation et analyse d'image

Une fois l'image reconstruite, il est possible d'en tirer trois informations :

- la porosité
- la distribution de taille de pores
- la distribution de taille des grains

Dans les trois cas, il faut d'abord seuiller l'image en noir et blanc. On utilise l'algorithme d'Otsu, un des plus utilisé dans le seuillage des images en niveaux de gris [97].

La détermination de la porosité consiste alors à mesurer le rapport du nombre de pixels noirs sur le nombre total de pixels.

Pour mesurer la distribution de taille de pores, il est nécessaire de détecter et labelliser tous les pores. ImageJ permet de faire cette analyse. La Figure 114 illustre les étapes de traitement et d'analyse qui permettent d'obtenir la distribution en deux dimensions de la taille des pores. Toutefois, cette information quantitative est à prendre avec précaution car on ne connaît pas la nature des pores (ouvert ou fermés), et on comptabilise uniquement les pores qui sont fermés en deux dimensions, c'est-à-dire qu'ils sont entourés de matière dans le plan de coupe.

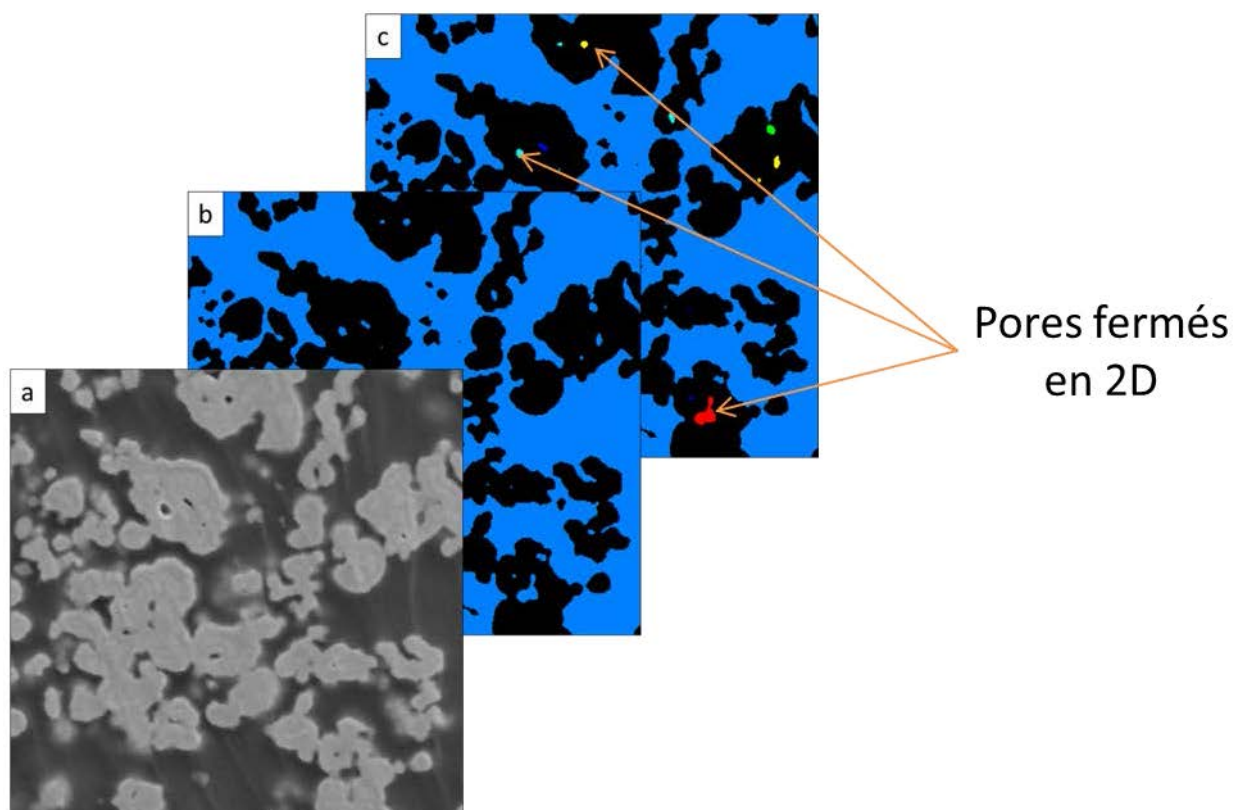


Figure 114. Image brute (a), et étapes de seuillage (b) et de labellisation (c) qui permettent d'obtenir une distribution de taille de pores en 2D.

Pour accéder à la distribution de taille des grains, il faut au préalable séparer les grains les uns des autres. ImageJ, via sa fonction « Watershed », permet d'effectuer ce traitement illustré Figure 115. La fonction Watershed est un algorithme qui simule l'inondation de l'image et permet d'effectuer la séparation des grains. Il suffit ensuite de comptabiliser tous les grains et de mesurer leurs aires. Les grains étant considérés sphériques, il est alors possible de calculer leurs rayons et tracer une distribution de taille de grains. En toute rigueur, il faudrait aussi tenir compte des relations stéréologiques qui permettent de calculer les distributions en 3D à partir d'analyses faites en 2D, mais notre étude se limitera aux résultats de l'analyse 2D.



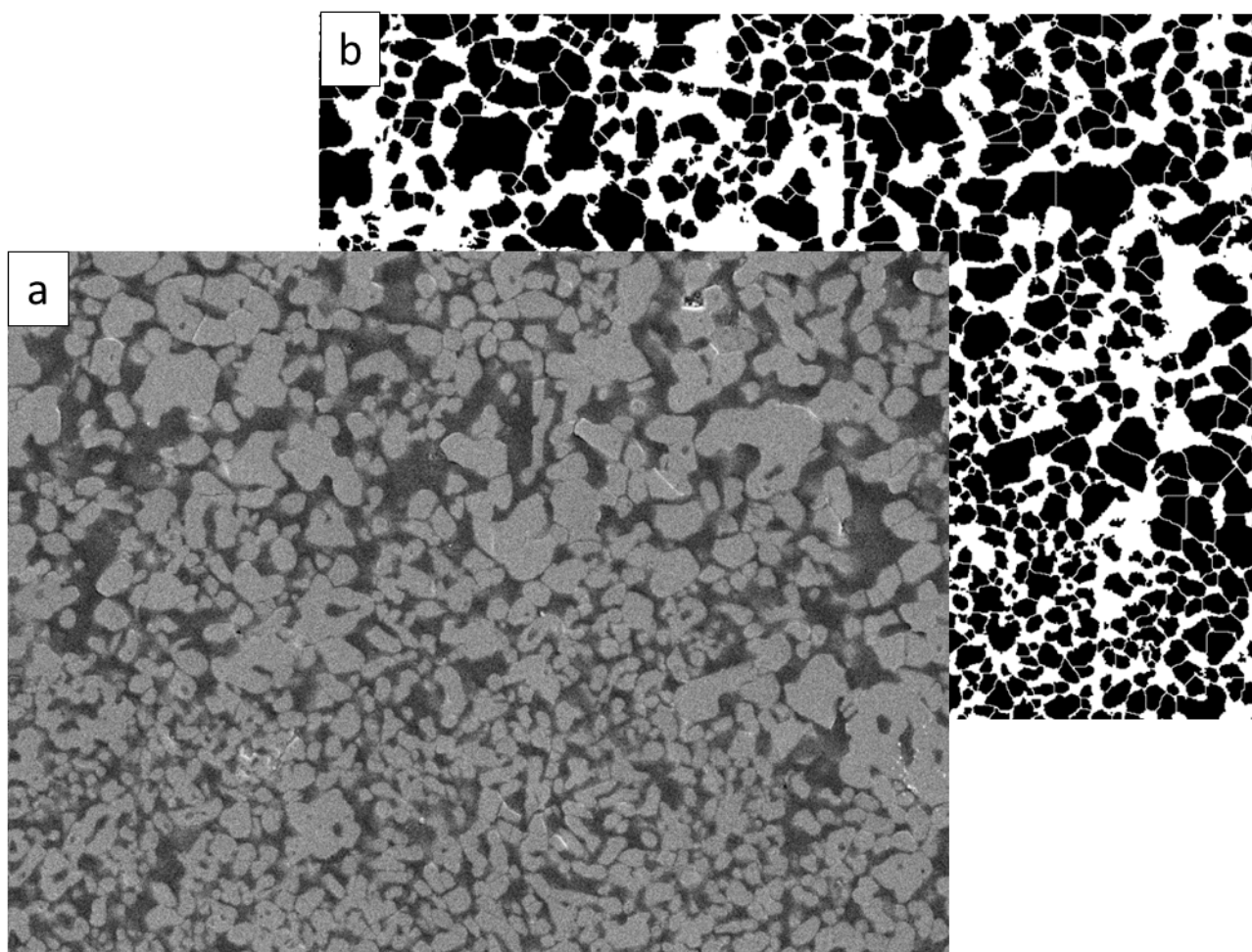


Figure 115. Image brute (a) et image seuillée ayant subi un algorithme de séparation des grains (b) permettant de mesurer une distribution de taille des grains, représentés en noir.

## B.2 Caractérisation 3D par tomographie FIB-SEM couplé à l'analyse d'image

### B.2.1 Principe du FIB-SEM

La tomographie FIB-SEM [98-102] est une technique de caractérisation qui permet la reconstruction en 3D du volume d'un échantillon. C'est une technique destructive qui est complémentaire à d'autres types de tomographie comme la tomographie électronique ou la tomographie X dans le sens où elle couvre un domaine de résolution intermédiaire entre ces deux techniques. La Figure 116 résume les différentes techniques existantes et leurs résolutions.

Cette technique, illustrée par la Figure 117, consiste en une succession d'étapes de polissage ionique (grâce à un faisceau d'ions gallium  $\text{Ga}^+$ ) et d'imagerie électronique qui permet d'obtenir une série d'images (la distance entre 2 images peut atteindre 10 nm), qui une fois alignées et superposées donne naissance au volume reconstruit en 3D. Cette procédure

d'ablation-acquisition est effectuée dans un microscope dual Beam doté d'un faisceau électronique (SEM) et d'un faisceau d'ions focalisé (FIB). Le modèle utilisé est un FEI Helios Nanolab. La reconstruction et l'analyse du volume ont été effectuées à l'aide des logiciels ImageJ et AVIZO Fire.

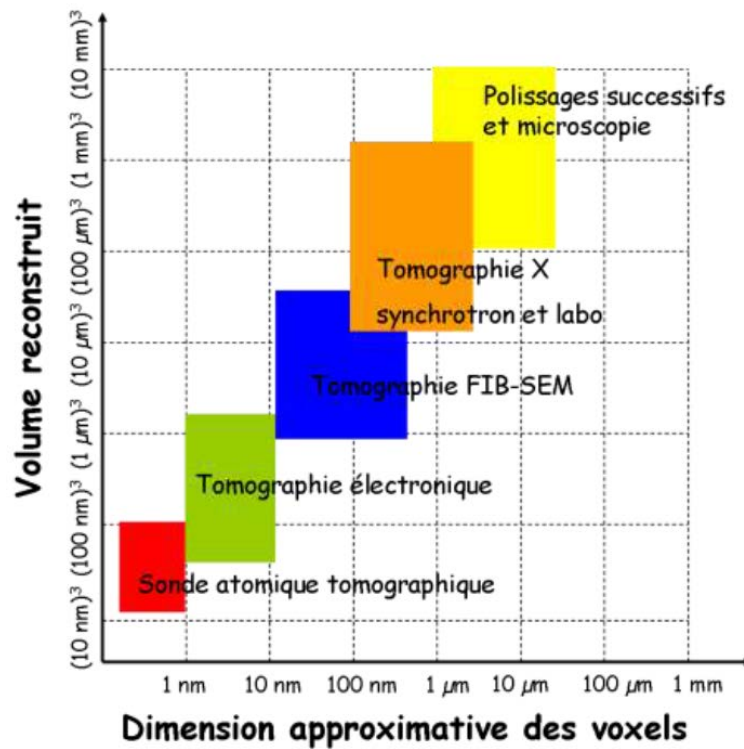


Figure 116. Techniques d'analyse 3D et leurs résolutions respectives [103]

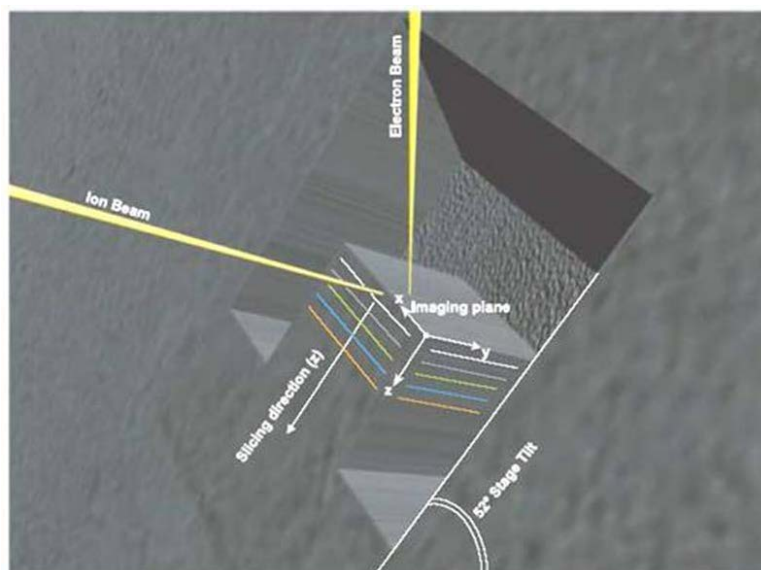


Figure 117. Schémas de principes du FIB-SEM. Le faisceau ionique frappe l'échantillon à la perpendiculaire tandis que le faisceau électronique possède un angle de 52° [103]

### B.2.2 Procédure expérimentale et application aux poudres de dioxyde d'uranium

La première étape consiste en un dépôt de platine protecteur à la surface de l'échantillon. Il permet d'éviter les artefacts de polissage liés aux interactions entre les ions Gallium et le matériau étudié.

Puis le volume d'étude est dégagé afin d'obtenir un pilier illustré par la Figure 118 .

Une séquence alternative d'ablation ionique et d'images MEB est lancée. On obtient une série de 60 images MEB espacées d'environ 50 nm. Certains appareils automatisés permettent d'obtenir une résolution entre deux images de l'ordre de 10 nm.

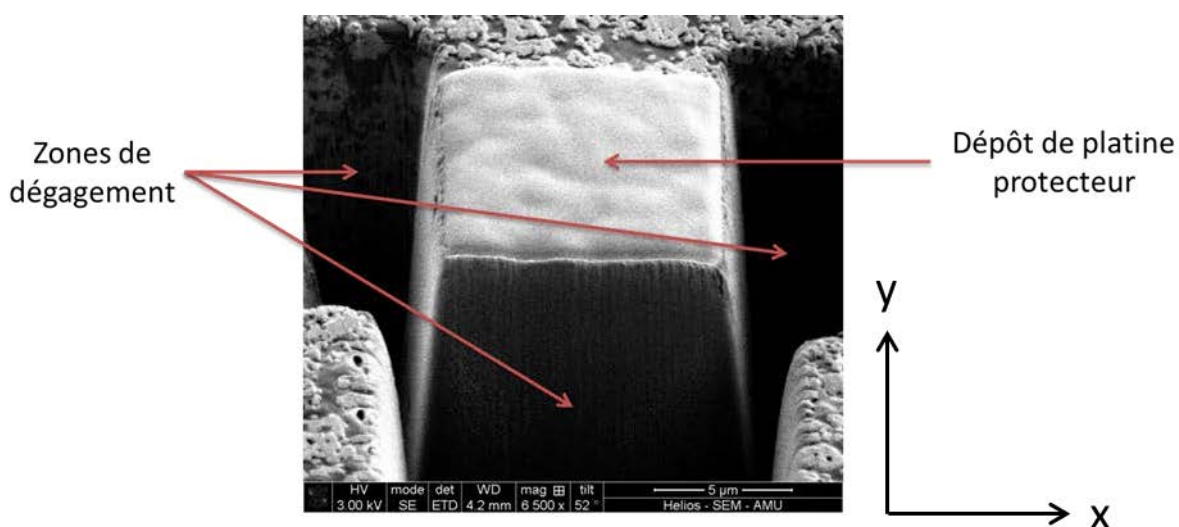


Figure 118. Visualisation du pilier apparaissant après dépôt de platine protecteur et dégagement des zones alentour

### B.2.3 Reconstruction du volume 3D

La reconstruction du volume s'effectue en quatre étapes :

- la première consiste à aligner toutes les images et s'effectue grâce au plug-in StackReg [104] du logiciel libre ImageJ,
- la seconde permet de redimensionner les pixels. Comme les images électroniques sont prises avec un angle de 52°, il est nécessaire de redimensionner les pixels selon l'axe y, grâce à l'équation suivante :

$$y_{réel} = y_{mesuré} \frac{1}{\sin(52^\circ)}$$

- la troisième est la binarisation des images afin d'identifier la phase poudre et la phase résine,
- la dernière étape est l'interpolation entre deux images. La résolution en x et y est de 12,5 nm, or deux images successives ont une résolution en z de 50 nm, il est donc nécessaire d'interpoler 3 images pour obtenir une taille de voxel (pixel cubique) homogène dans toutes les directions de l'espace.

Il est alors possible de reconstruire en trois dimensions le volume qui est de l'ordre de  $10*5*5 \mu\text{m}$ , afin d'en déterminer les propriétés structurales recherchées telle que la porosité, la distribution de taille des pores, ou encore la tortuosité.

Pour effectuer ces mesures, on utilise le logiciel AVIZO qui possède des fonctions de calcul de la porosité ou de la tortuosité. En ce qui concerne la distribution de taille des pores, on utilise un algorithme qui trace le squelette poreux du réseau de pores comme le montre la Figure 119 . Ainsi chaque pore est représenté par un cylindre dont on connaît les dimensions (longueur et diamètre). Il est ainsi possible de tracer une distribution de diamètre de pores.

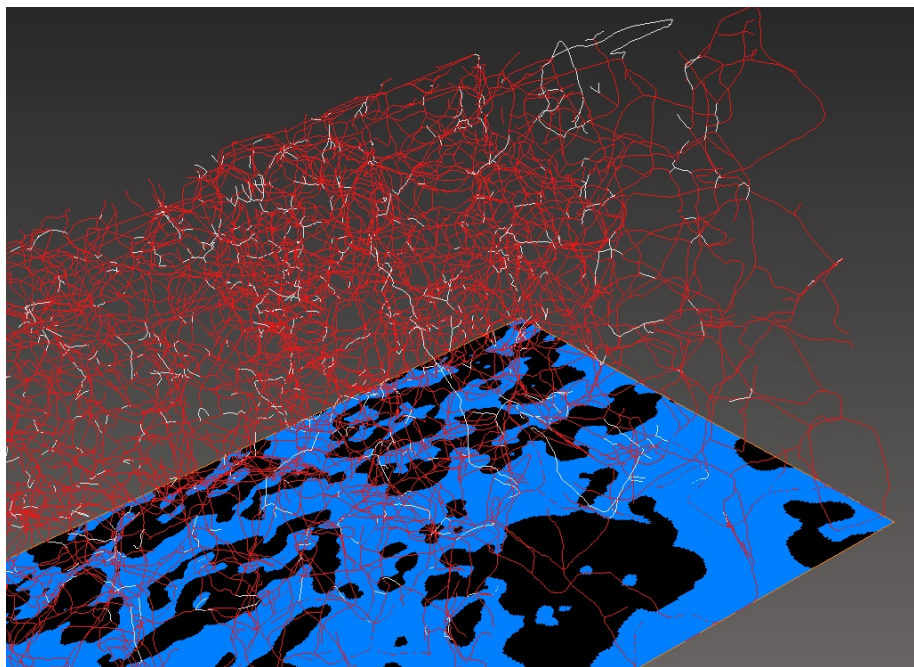


Figure 119. Visualisation du réseau de pores. Tous les pores dont la longueur est comprise entre 10 et 100 nm sont en rouge et les autres sont en gris.



## C. Démonstration de la loi de Carter-Valensi [89, 90]

On considère un grain sphérique de rayon initial  $r_0$  qui se transforme selon une germination instantanée, une croissance anisotrope, un développement interne et une étape limitante de diffusion. A un instant  $t$ , on note  $r_i$  le rayon du grain d' $\text{UO}_2$  non transformé, et  $r_e$  le rayon total du grain (Figure 120).

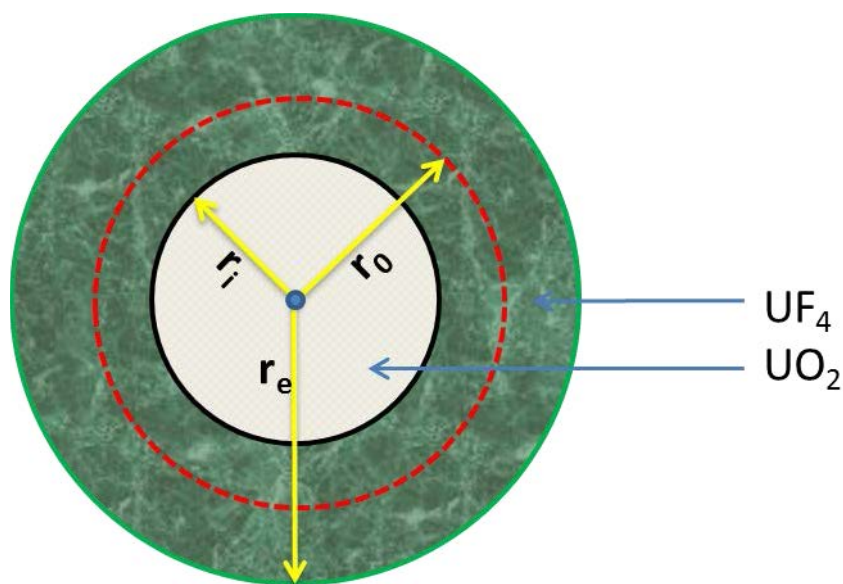


Figure 120. Représentation du grain partiellement transformé.  $r_0$  est le rayon initial du grain,  $r_i$  le rayon du grain d' $\text{UO}_2$  non transformé, et  $r_e$  le rayon total du grain

Le calcul des flux de diffusion à travers la couche d' $\text{UF}_4$  s'effectue par la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D(\overrightarrow{\text{grad}C})$$

où  $J$  représente le flux de diffusion à travers une surface ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), et  $C$  la concentration en défaut diffusant ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

En faisant l'hypothèse d'une diffusion exclusivement radiale, l'équation précédente se simplifie en coordonnées sphérique selon :

$$J_r = -D \frac{\partial C}{\partial r}$$

Toujours en considérant une diffusion radiale, l'application de la seconde loi de Fick permet d'écrire :



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

En se plaçant en régime stationnaire ( $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ), on obtient :

$$D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0$$

Cette équation différentielle du second ordre peut être résolue en imposant des conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} r = r_i &\Rightarrow C = C_i \\ r = r_e &\Rightarrow C = C_e \end{aligned}$$

La solution s'écrit alors :

$$C = C_1 + \frac{(C_e - C_i)}{(r_e - r_i)} \left( r_i - \frac{r_i r_e}{r} \right)$$

Puis sa dérivée selon le rayon :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{(r_i r_e)(C_e - C_i)}{(r_e - r_i)} \frac{1}{r^2}$$

On injecte cette solution dans la première équation de Fick. Ainsi le flux de diffusion à l'interface interne ( $r=r_i$ ) vaut :

$$J_i = D \frac{r_e (C_e - C_i)}{r_i (r_e - r_i)}$$

Pour une réaction avec étape limitante de diffusion, la vitesse de réaction peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{J_i S_i}{n_0} = \frac{D r_e (C_e - C_i)}{n_0 r_i (r_e - r_i)} 4\pi r_i^2$$

Les expressions des rayons  $r_i$  et  $r_e$  en fonction du rayon initial  $r_0$ , du degré d'avancement  $\alpha$  et du coefficient d'expansion volumique  $Z$  font appel à des considérations géométriques. On rappelle que :

$$\alpha = 1 - \frac{n_{UO_2}}{n_{UO_2(i)}} = 1 - \frac{\frac{V_{UO_2}}{V_{MUO_2}}}{\frac{V_{UO_2(i)}}{V_{MUO_2}}} = 1 - \frac{\frac{4r_i^3}{3\pi}}{\frac{4r_0^3}{3\pi}} \Rightarrow r_i = r_0(1 - \alpha)^{1/3}$$

$$\alpha = \frac{n_{UF_4}}{n_{UO_2(i)}} = \frac{\frac{V_{UF_4}}{V_{MUF_4}}}{\frac{V_{UO_2(i)}}{V_{MUO_2}}} = \frac{1}{Z} \frac{\frac{4r_e^3}{3\pi} - \frac{4r_i^3}{3\pi}}{\frac{4r_0^3}{3\pi}} = \frac{1}{Z} \left( \frac{r_e^3 - r_0^3(1 - \alpha)}{r_0^3} \right)$$

$$\Rightarrow r_e = r_0(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3}$$

En injectant ces expressions dans l'équation de vitesse, on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{4\pi D}{n_0} \Delta C \frac{r_0(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3}(1 - \alpha)^{1/3}}{(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3}}$$

Or

$$\frac{4\pi r_0}{n_0} = \frac{3V_{m_A}}{r_0^2}$$

Et que pour une étape limitante de diffusion, la réactivité surfacique de croissance équivaut à un flux de diffusion qui suit la première loi de Fick :

$$\Phi = \frac{D\Delta C}{l_0}$$

Ainsi on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi \frac{3V_{m_A} l_0}{r_0^2} \frac{(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3}(1 - \alpha)^{1/3}}{(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3}}$$

La vitesse de réaction s'écrit comme le produit de la réactivité surfacique de croissance  $\Phi$  et d'une fonction d'espace  $S_m$  avec :

$$S_m = \frac{3V_{m_A} l_0}{r_0^2} \frac{(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3} (1 - \alpha)^{1/3}}{(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3}}$$

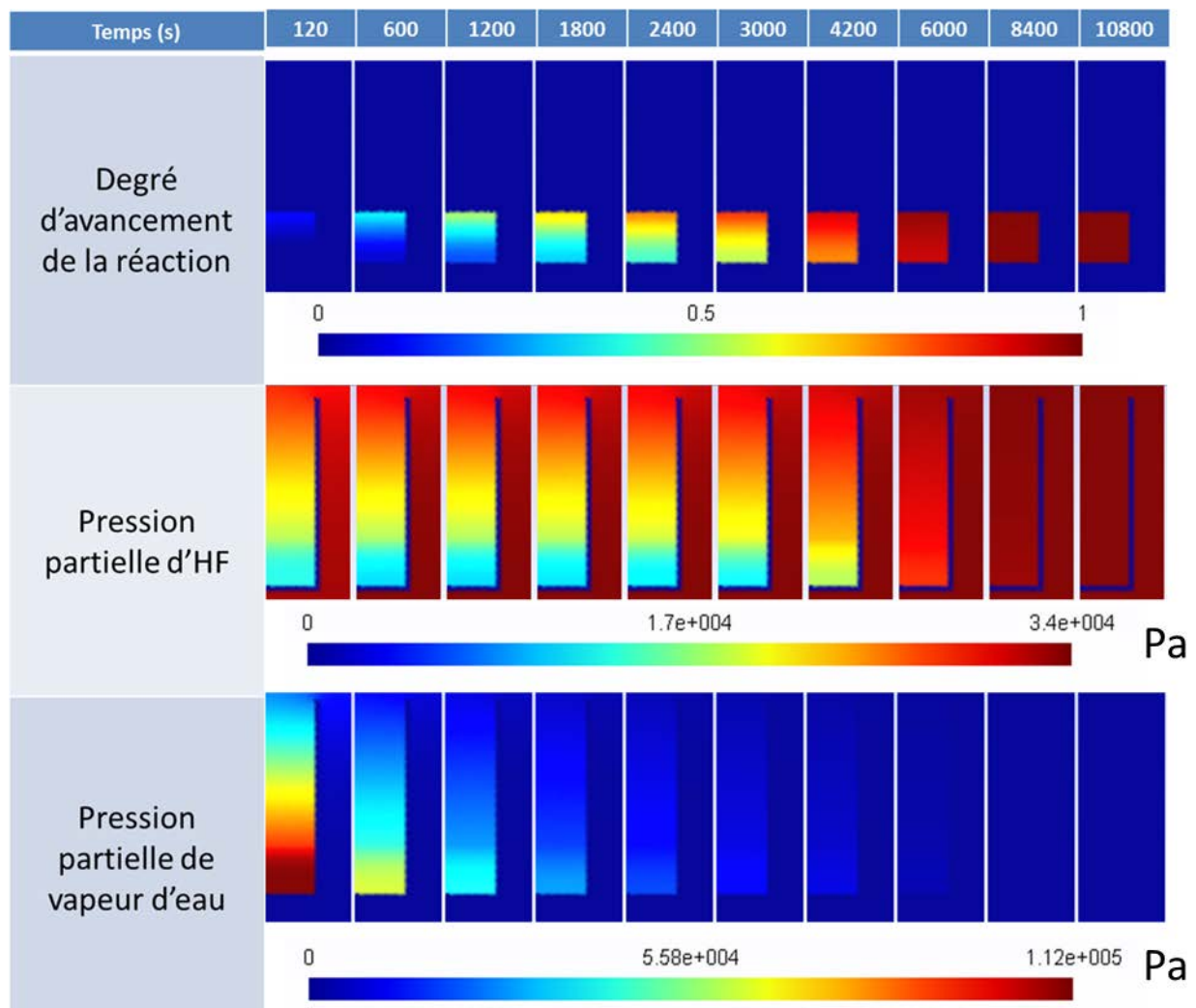
## D. Résultats de simulation à l'échelle macro

Cette annexe regroupe l'ensemble des résultats de simulation à l'échelle macro. Pour chaque simulation, le degré d'avancement ainsi que les pressions partielles locales sont présentées en fonction du temps.

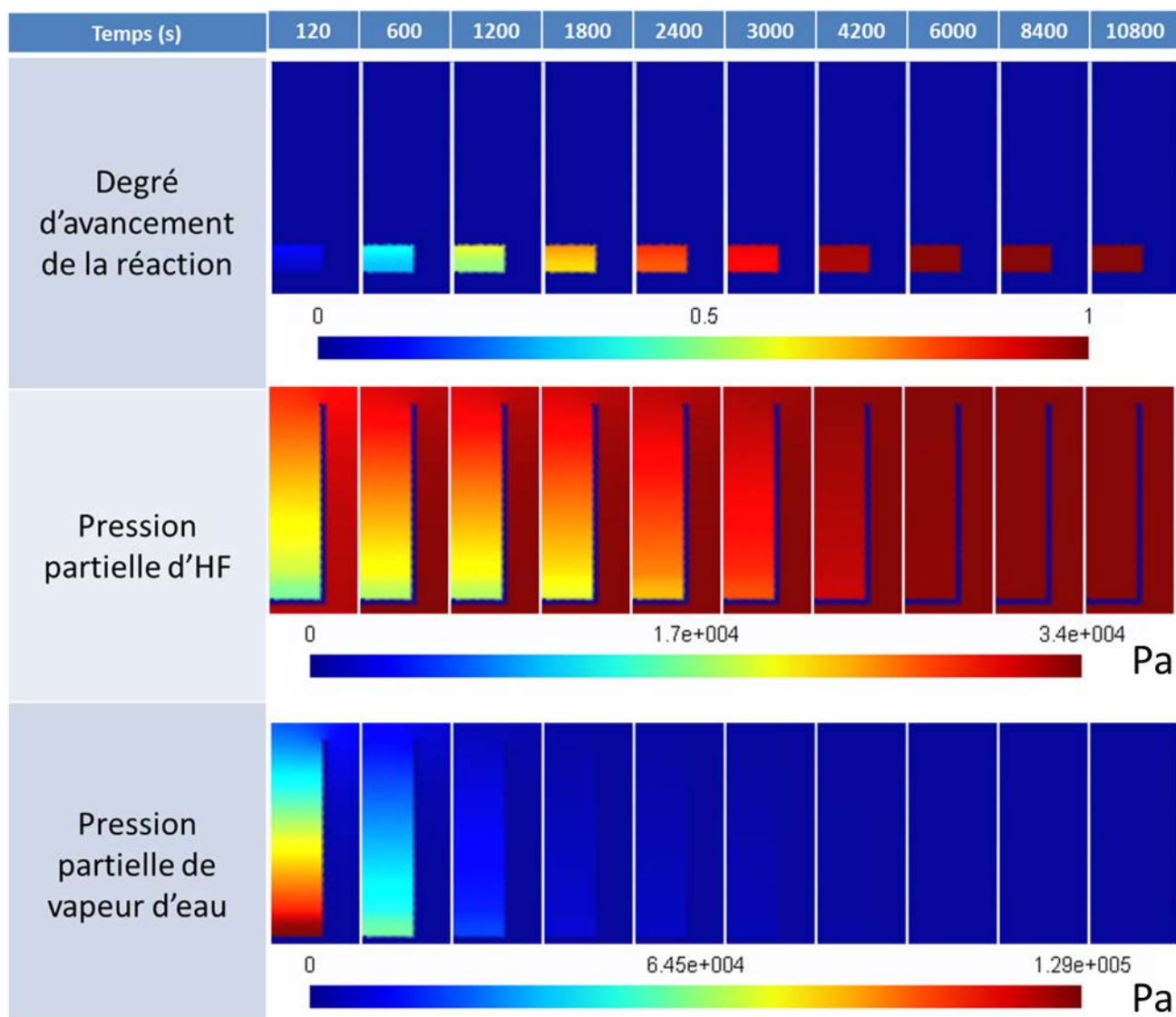
Toutes les simulations n'ont pas les mêmes échelles de temps car les vitesses sont parfois bien différentes. La même remarque peut être effectuée pour les échelles de pression de vapeur d'eau.

### D.1 Simulation sur tas de poudre

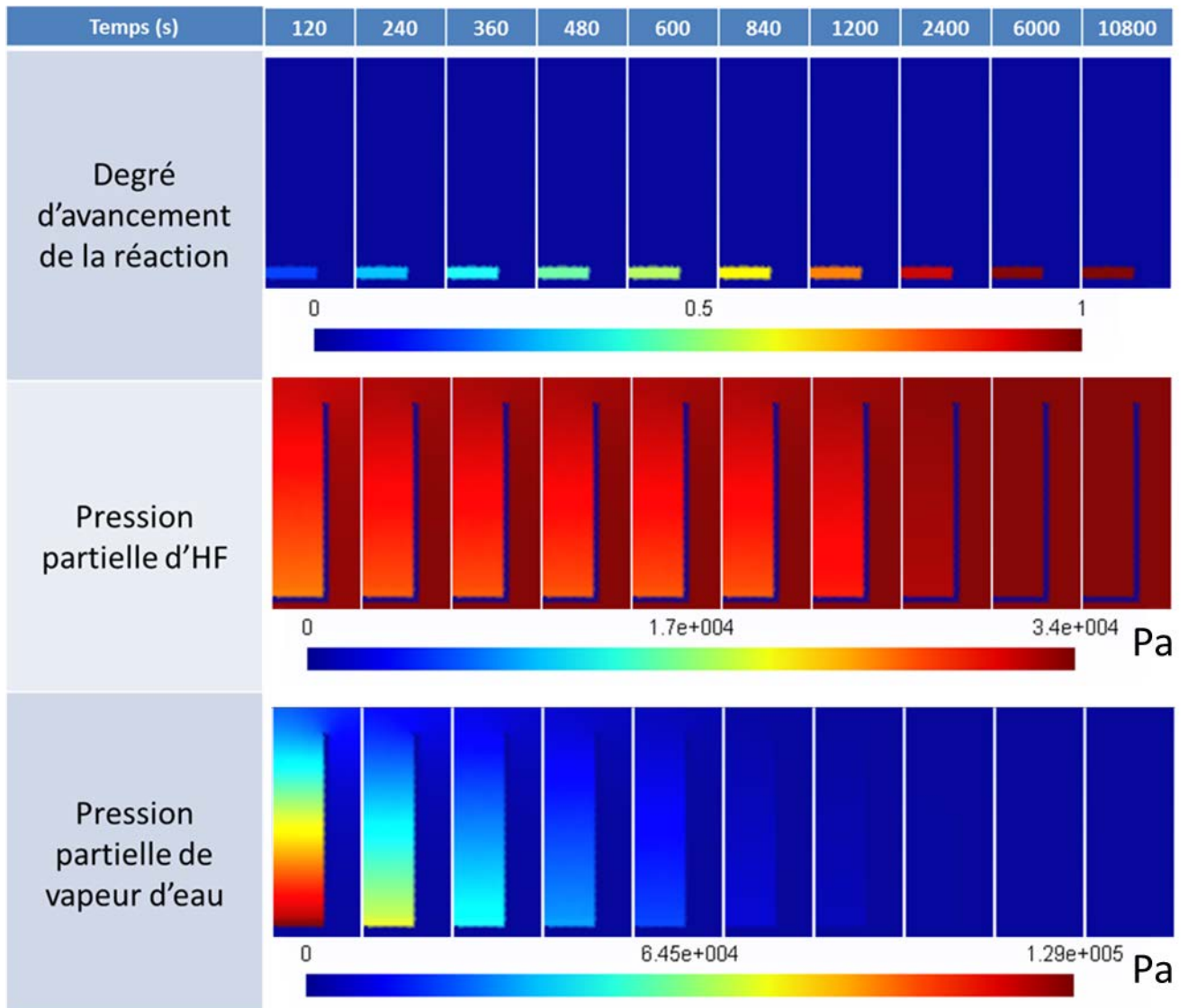
#### D.1.1 Influence de la hauteur du tas à 400°C et 340 mbar d'HF



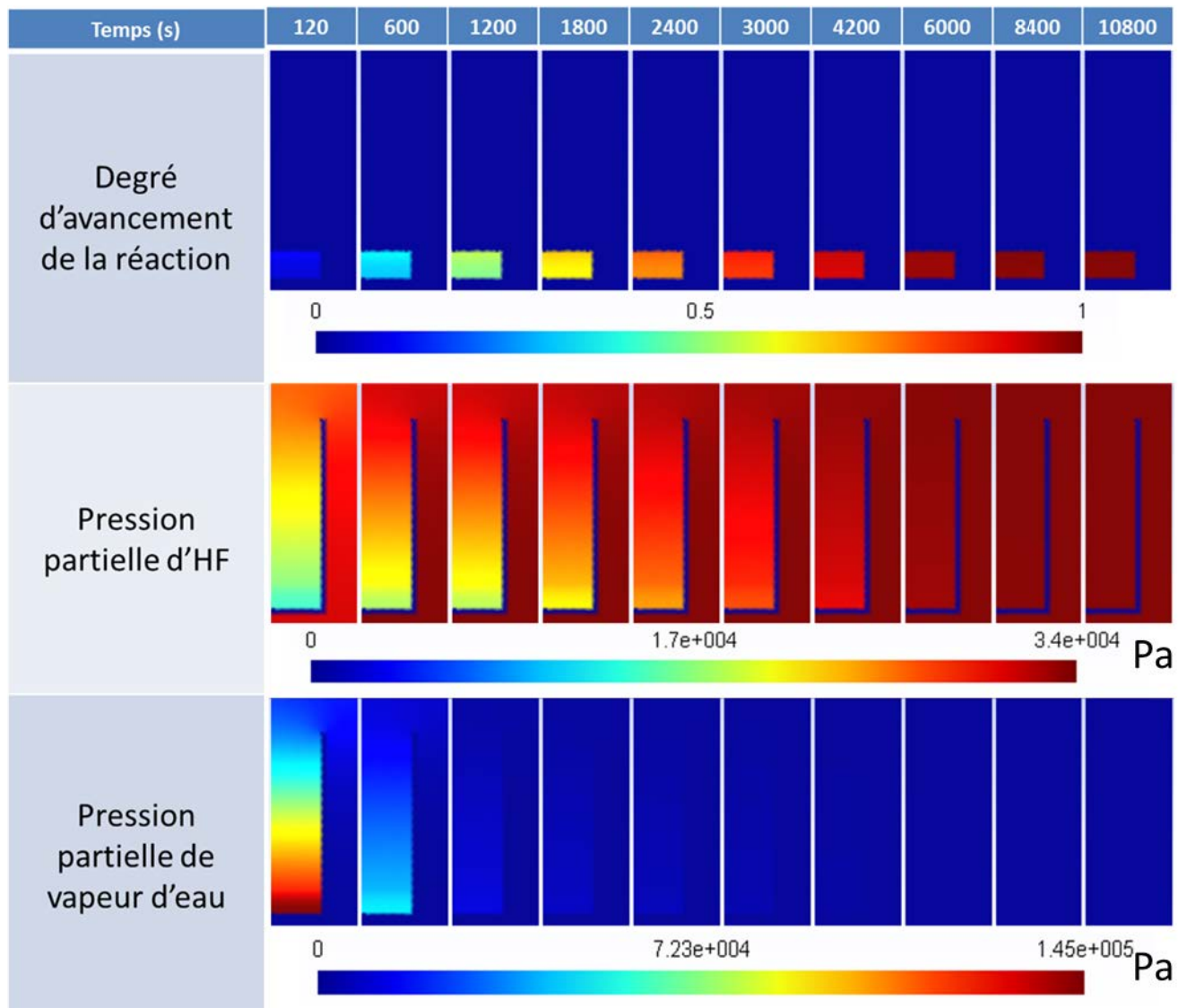
23. Epaisseur de 4,8 mm



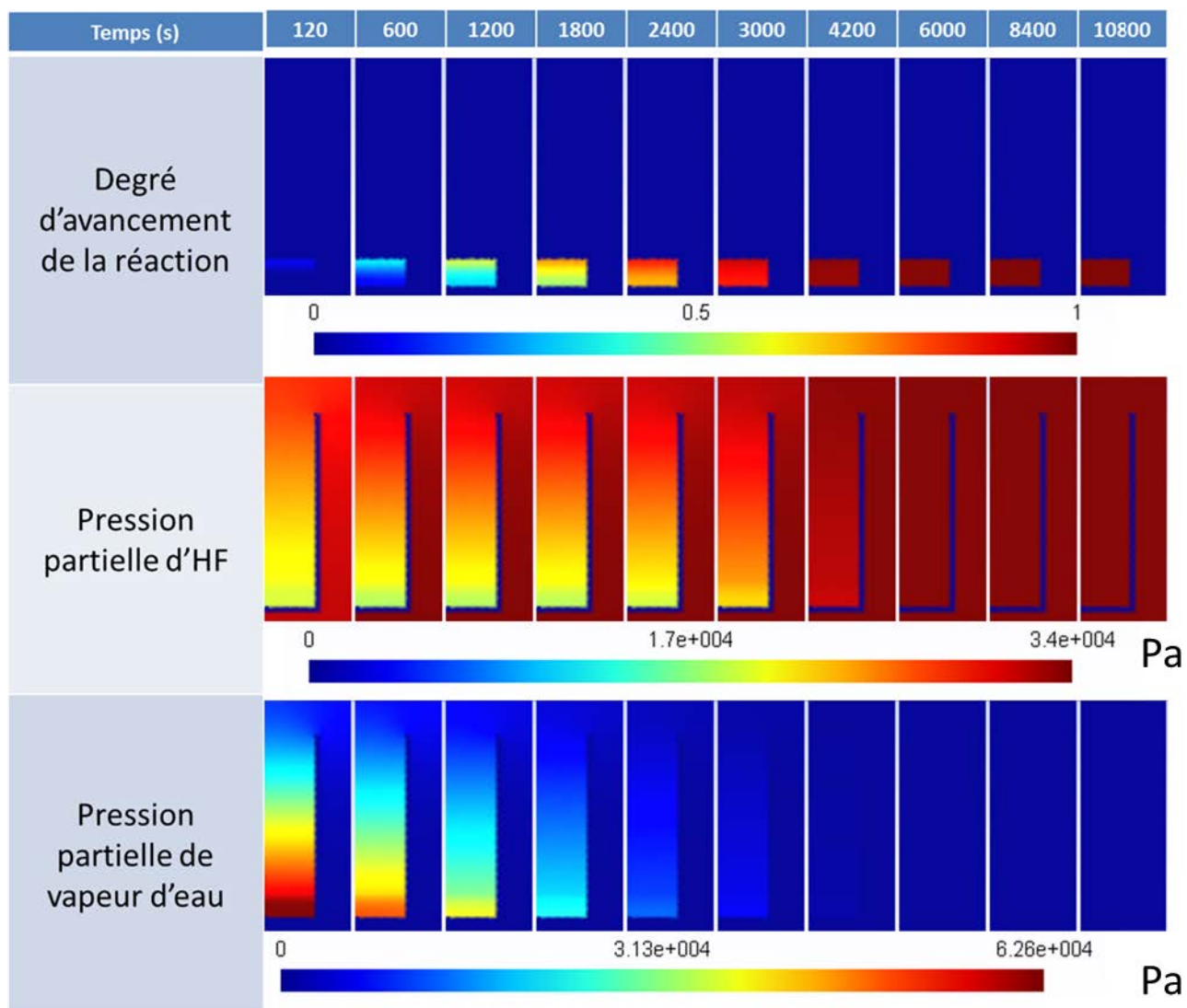
24. Epaisseur de 2,4 mm



25. Epaisseur de 0,8 mm

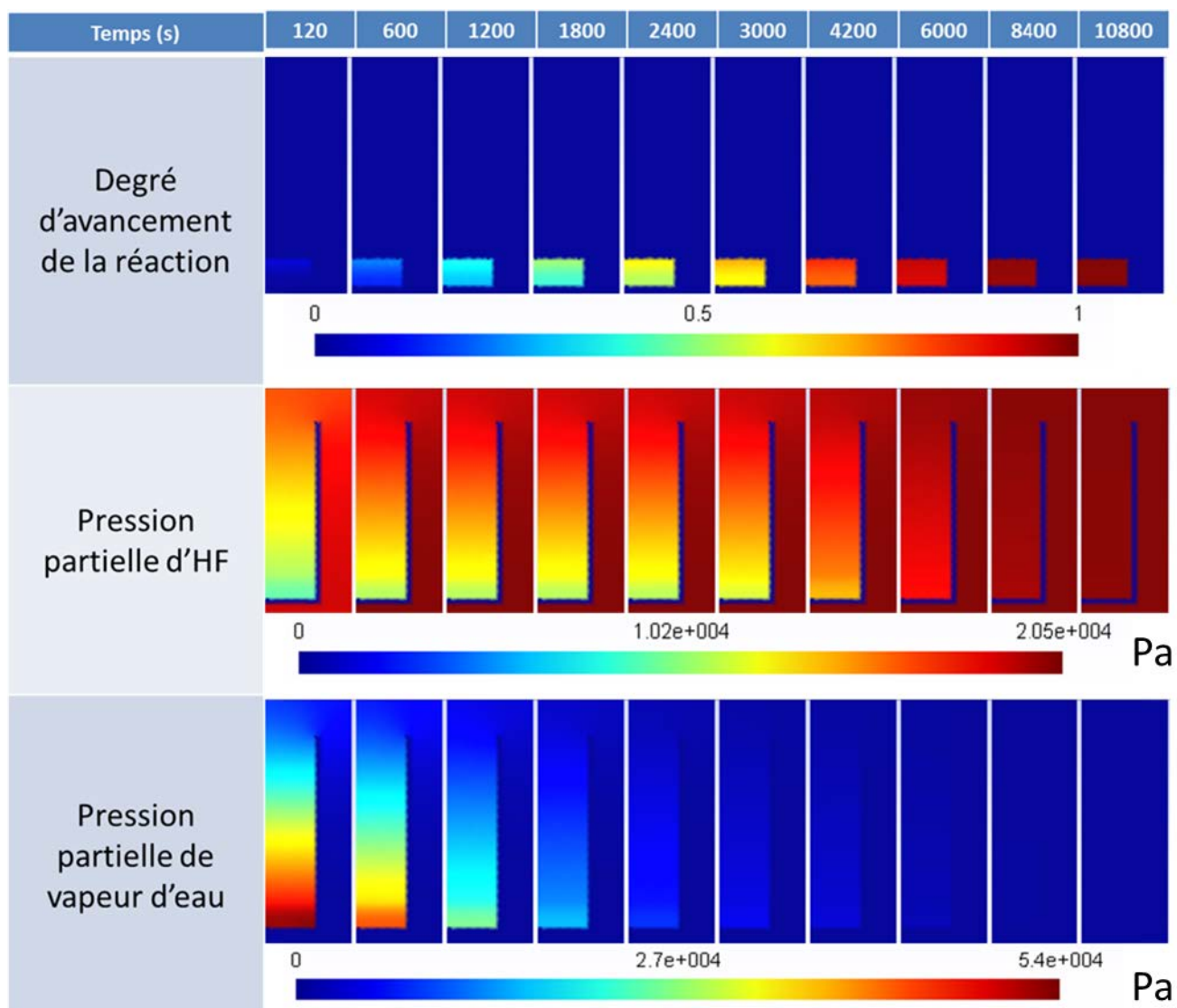
*D.1.2 Influence de la température pour un tas de 2,4 mm sous 340 mbar d'HF*

26. Température de 375°C



27. Température de 450°C



*D.1.3 Influence de la pression d'HF pour un tas de 2,4 mm à 400°C*

28. Pression de 205 mbar

## E. Calcul des propriétés de transport des gaz

### E.1 Calcul des coefficients de diffusion moléculaire des mélanges gazeux

Le tableau ci-dessous rassemble les données nécessaires au calcul des propriétés de transport des gaz [95]:

	Ar	HF	H <sub>2</sub> O
$\sigma$ (Å)	3,542	3,148	2,641
$\varepsilon/k$ (K)	93,3	330	809,1
moment dipolaire $\delta$ (Debye)	0	1,8	1,8
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	40	20	18
$\sigma_{HF/Ar}$ (Å)	3,34		
$\sigma_{H_2O/Ar}$ (Å)	3,09		

Pour un mélange de gaz A et B, le coefficient de diffusion moléculaire s'écrit [47]:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-7} \frac{[T^3(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}^{(1,1)*}}$$

Avec  $D_{AB}$  le coefficient de diffusion moléculaire du mélange A-B (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$M_A$  et  $M_B$  les masses molaires de A et de B (g.mol<sup>-1</sup>)

$T$  la température (K)

$p$  la pression (bar)

$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$  la distance caractéristique (Å)

$\Omega_{AB}^{(1,1)*}$  l'intégrale double de collision qui peut être calculée de la façon suivante quelle que soit la polarité du gaz [47]:

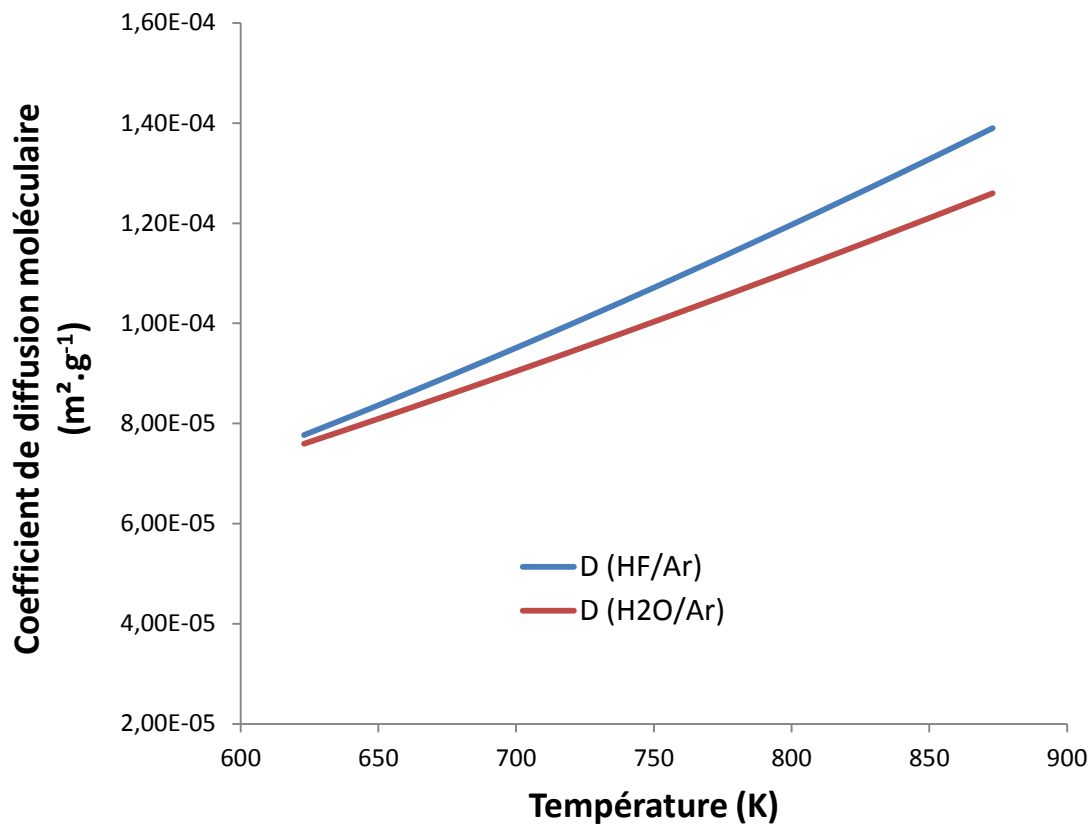
$$\Omega_{AB}^{(1,1)*} = 1,06036(T^*)^{-0,1561} + 0,19300e^{(-0,47635T^*)} + 1,03587e^{(-1,52996T^*)} + 1,76474e^{(-3,89411T^*)} + 0,19 \frac{\delta^2}{T^*}$$

$$\text{avec } T^* = \frac{k}{\varepsilon_{AB}} T \text{ et } \frac{k}{\varepsilon_{AB}} = \left( \frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{k} \right)^{-1/2}$$

Ainsi les variations des coefficients de diffusion HF/Ar et H<sub>2</sub>O/Ar sont représentées sur la figure ci-dessous et suivent les lois suivantes entre 350 et 600°C :

$$D_{HF/Ar} = 1,09.10^{-10}T^2 + 8,20.10^{-8}T - 1,58.10^{-5}$$

$$D_{H_2O/Ar} = 6,71.10^{-11}T^2 + 9,99.10^{-8}T - 1,23.10^{-5}$$



## E.2 Calcul de la viscosité des gaz purs

La viscosité d'un gaz pur A est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\eta_A = 2,6693.10^{-6} \frac{\sqrt{M_A T}}{\sigma_A^2 \Omega_A^{(2,2)*}}$$

Avec  $\eta_A$  la viscosité du gaz (Pa.s)

$M_A$  la masse molaire du gaz (g.mol<sup>-1</sup>)

$T$  la température (K)

$\sigma_A$  la distance caractéristique (Å)

$\Omega_A^{(2,2)*}$  l'intégrale double de collision qui peut être calculée de la façon suivante quel que soit la polarité du gaz [47] :

$$\Omega_A^{(2,2)*} = 1,16145(T^*)^{-0,14874} + 0,52487e^{(-0,77320T^*)} + 2,16178e^{(-2,43787T^*)} + 0,19\frac{\delta^2}{T^*}$$

avec  $T^* = \frac{k}{\varepsilon}$

### E.3 Calcul de la conductivité thermique des gaz purs

La conductivité thermique d'un gaz pur polyatomique polaire s'écrit [47] :

$$\lambda = \frac{R}{M} \left[ \frac{15}{4} + f_p f_{int} \left( \frac{C_p^0}{R} - \frac{5}{2} \right) \right] \eta$$

avec  $\lambda$  la conductivité thermique du gaz (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$M$  la masse molaire du gaz (kg.mol<sup>-1</sup>)

$R$  la constante des gaz parfait (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$C_p^0$  la capacité thermique massique à pression constante (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$f_p$  et  $f_{int}$  deux facteurs liés à la polarité du gaz et qui s'exprime selon [47]:

$$f_{int} = 1 + \left( \frac{6\Omega_A^{(2,2)*}}{5\Omega_A^{(1,1)*}} - 1 \right) e^{\left[ -\frac{10 h^*}{\sqrt{T^*}} \right]}$$

$$f_p = e^{\left[ \frac{11 h^{*2} \delta}{T^*} \right]}$$

$$\text{avec } h^* = \frac{43,764}{\sigma \sqrt{M_k^\varepsilon}}$$

Pour un gaz monoatomique comme l'argon, l'expression de la conductivité thermique est simplifiée :

$$\lambda = \frac{15R}{4M} \eta$$

# Liste des figures

---

Figure 1. Représentation schématique du cycle du combustible nucléaire en France.....	3
Figure 2. Schéma du procédé Comurhex. ....	7
Figure 3. Schéma de procédé du four à lit coulant de l'usine de Malvési dans lequel se déroule la réduction d' $UO_3$ en $UO_2$ puis l'hydrofluoration en $UF_4$ . ....	8
Figure 4. Clichés MEB d'oxydes d'uranium issus de la calcination à 500°C (a), 600°C (b), 800°C (c) et 1000°C (d) [10]. ....	9
Figure 5. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur la poudre initiale, la poudre à demi-réaction et la poudre finale [4]. ....	11
Figure 6. Structure 3D du $\beta-UO_3$ [22].....	13
Figure 7. Structure 3D de l'hydroxyde d'uranyle [24].....	13
Figure 8. Diagramme température-pression des domaines de stabilité du trioxyde d'uranium, de l'hydroxyde d'uranyle et de l'hydroxyde d'uranyle monohydraté [5].....	14
Figure 9. Structure 3D de l'octooxyde de triuranium $U_3O_8$ ( $\alpha$ ) [25].....	14
Figure 10. Structure 3D du dioxyde d'uranium $UO_2$ .....	15
Figure 11. Diagramme de phase du système U-O [26].....	16
Figure 12. Structure 3D du tétrafluorure d'uranium $UF_4$ [27].....	17
Figure 13. Diffractogrammes de la forme cubique du tétrafluorure d'uranium hydraté. 1) $UF_4 \cdot 0,5H_2O$ préparé par déshydratation d' $UF_4 \cdot 1,5H_2O$ (a) et par hydratation d' $UF_4 \cdot 0,8H_2O$ (b) ; 2) $UF_4 \cdot H_2O$ préparé comme 1 (b) : a) 2h après préparation b) 2 ans après préparation [42].....	18
Figure 14. Structure 3D du fluorure d'uranyle $UO_2F_2$ [43].....	18
Figure 15. Apparence des grains de poudre pour un modèle à un processus: germination instantanée (a), croissance instantanée (b).....	20
Figure 16. Visualisation des zones réactionnelles.....	20
Figure 17. Modèles de croissance : croissance anisotrope : la vitesse tangentielle est grande devant la vitesse radiale (a), croissance isotrope : les vitesses radiales et tangentielles sont égales (b).....	21
Figure 18. Sens de développement de la nouvelle phase a) développement interne b) développement externe avec formation d'une cavité à l'intérieur du grain. Les flèches représentent le sens de diffusion des défauts.....	22
Figure 19. Méthodologie de l'étude d'une réaction. Les zones bleues correspondent aux hypothèses de modélisation, les rouges à la modélisation géométrique, et les vertes à la modélisation physico-chimique [45].....	25
Figure 20. Représentation schématique du modèle de grains selon Szekely [50].....	29
Figure 21. Comparaison modèle expérience pour la réduction de l'oxyde de nickel [55].....	29
Figure 22. Carbonatation de CaO prédite par le changing grain size model [57].....	30
Figure 23. Evolution des pores dans le Random pore model de Bhatia [60, 61].....	31
Figure 24. Evolution des pores dans le Random pore model évolué pour $Z>1$ (A) et $Z<1$ (B) [62].....	31
Figure 25. Comparaison modèle-expérience pour la sulfuration de la chaux. Les traits noirs sont les résultats de simulation [62]. ....	31

Figure 26. Représentation des pores selon le modèle de Bhatia [64] .....	34
Figure 27. Diagramme d'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrofluoration [36] .	35
Figure 28. Courbes d'équilibre thermodynamique pour quelques températures comprises entre 600 K et 900 K .....	36
Figure 29. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport à HF [78].....	38
Figure 30. Courbes de températures expérimentales et prédites par le modèle de Costa et Smith à 150°C en surface et au centre de la pastille [73].....	40
Figure 31. Comparaison de la réactivité de différents oxydes : ex-ADU, ex-peroxyde et ex-uranium métal [79].....	41
Figure 32. Distribution de taille des pores pour les dioxydes ex-ADU et ex-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> [79] .....	42
Figure 33. Comparaison modèle-expérience et paramètres d'optimisation pour les deux oxydes : ex-peroxyde (a), ex-ADU (b) [79].....	42
Figure 34. Comparaison expérience-modèle pour les deux oxydes D et T [66].....	43
Figure 35. Comparaison expérience (trait plein) modèle (pointillés) pour la déshydroxylation de la kaolinite. a) 420°C P(H <sub>2</sub> O)=7hPa ; b) 460°C P(H <sub>2</sub> O)=7hPa [6] .....	48
Figure 36. Comparaison expérience - modèle pour la déshydroxylation d'un tas de poudre de kaolinite [6].....	49
Figure 37. Simulation avec CIN4 de la carbonatation de l'oxyde de calcium à différentes températures et différentes porosités initiales sous 5Kpa de CO <sub>2</sub> . Comparaison expérience (rouge) modèle (vert) [81].....	50
Figure 38. Comparaison expérience-modèle avec CIN4 pour l'oxydation du cuivre à 140°C, ε <sub>0</sub> =0.72, R <sub>agg</sub> =5μm. a) 2kPa, b) 3kPa, c) 4kPa [82] .....	51
Figure 39. Etapes de transformation de la poudre industrielle.....	55
Figure 40. Images au microscope électronique à transmission des trois oxydes : UO <sub>3</sub> , U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et UO <sub>2</sub> .....	56
Figure 41. Microstructure des trois oxydes prises au MEB à deux grossissements : X5000 et X20000.....	57
Figure 42. Etat d'agglomération des trois oxydes (X5000) .....	58
Figure 43. Diffractogrammes des trois oxydes.....	59
Figure 44. Résultats d'adsorption d'azote pour l'UO <sub>3</sub> ex-ADU. a) Isotherme complet adsorption/désorption b) Distribution de taille des mésopores par la méthode BJH .....	60
Figure 45. Isothermes complets d'adsorption d'azote pour U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et UO <sub>2</sub> . Les isothermes sont de type II, les poudres ne contiennent pas de mésopores.....	61
Figure 46. Distribution de taille des agglomérats pour le trioxyde et le dioxyde d'uranium ...	63
Figure 47. Distribution de taille des grains denses d'UO <sub>2</sub> .....	64
Figure 48. Schéma de la thermobalance Setaram Setsys fonctionnant sous HF .....	66
Figure 49. Protocole expérimental en analyse thermogravimétrique (ATG) .....	67
Figure 50. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps pour 10, 20 et 50 mg de poudre à 300°C et 140 mbar d'HF .....	68
Figure 51. Courbes permettant de mettre en évidence la répétabilité des expériences. a) Degré d'avancement en fonction du temps b) Vitesse en fonction du degré d'avancement ..	69
Figure 52. Courbes cinétique du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse en fonction du degré d'avancement (b) pour différentes températures à 140 mbar d'HF.....	70
Figure 53. Vitesses de réaction en fonction du temps à différentes températures .....	71
Figure 54. Répétabilité des expériences à 475°C et 140 mbar en HF.....	72

Figure 55. Courbes du degré d'avancement (a) et de vitesse (b) pour différentes pressions partielles d'HF.....	74
Figure 56. Diffractogrammes X des poudres en cours d'hydrofluoration à 375°C pour cinq degrés d'avancement : 0,27 – 0,47 – 0,63 – 0,83 et 0,93. ....	76
Figure 57. Diffractogrammes X des poudres en cours d'hydrofluoration à 300°C pour trois degrés d'avancement : 0,25 – 0,5 et 0,75. ....	76
Figure 58. Mise en évidence de l'intermédiaire hydraté à 250°C et 280°C. ....	77
Figure 59. Cartographies élémentaires Oxygène/Fluor mettant en évidence l'évolution des interfaces réactionnelles en cours d'hydrofluoration à plusieurs degrés d'avancement : 0,27 (a), 0,47 (b), 0,83 (c) et 0,93 (d). Les parties vertes et rouges représentent respectivement l'UF <sub>4</sub> et l'UO <sub>2</sub> .....	78
Figure 60. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote d'échantillons transformés à 375°C et 140 mbar d'HF à plusieurs degrés d'avancement : 0,27 – 0,63 et 0,93.....	79
Figure 61. Evolution de la surface spécifique des poudres transformées à 375°C et 140 mbar d'HF avec le degré d'avancement de la réaction. ....	79
Figure 62. Evolution de la porosité et de la tortuosité en fonction du degré d'avancement pour des agglomérats transformés à 375°C et 140 mbar d'HF. La détermination est effectuée par tomographie FIB-SEM. ....	80
Figure 63. Evolution de la distribution de taille de pores en nombre pour UO <sub>2</sub> initial et deux échantillons partiellement transformés à 375°C et 140 mbar d'HF de degrés d'avancement respectifs 0,5 et 0,93. ....	81
Figure 64. Evolution de la distribution volumique de taille de pores pour UO <sub>2</sub> initial et deux échantillons partiellement transformés à 375°C et 140 mbar d'HF de degrés d'avancement respectifs 0,5 et 0,93. ....	81
Figure 65. Superposition des courbes de vitesse massique et de flux de chaleur pour le test de pseudo-stationnarité.....	83
Figure 66. Calcul des vitesses avant et après décrochement par ajustement avec deux polynômes de degré 3. ....	85
Figure 67. Rapport des vitesses avant et après décrochement en fonction du degré d'avancement pour un décrochement de 72 à 139 mbar d'HF à 375°C. ....	86
Figure 68. Courbes de vitesses représentant le test du cas limite.....	87
Figure 69. Cartographie Oxygène/Fluor sur une coupe polie de grain de poudre partiellement transformé. ....	88
Figure 70. Clichés MET du réactif UO <sub>2</sub> (a) et du produit de la réaction UF <sub>4</sub> (b).....	89
Figure 71. Comparaison entre l'expérience (400°C, 140 mbar HF) et les courbes ajustées selon les trois lois du Tableau 18. <b>r<sub>0</sub> = 220 nm, V<sub>mA</sub> = 2,45.10<sup>-5</sup>, Z = 1.88</b> .....	90
Figure 72. Evolution de $\Phi$ en fonction de la pression partielle en HF à 375°C. ....	93
Figure 73. Représentation en coordonnées d'Arrhenius de l'influence de la température sur les valeurs de $\Phi$ .....	94
Figure 74. Courbes cinétiques du degré d'avancement en fonction du temps à 400°C et 140 mbar d'HF : courbe expérimentale (bleu), courbe simulée avec un rayon moyen de grain de 220 nm (rouge) et courbe simulée avec une distribution de taille de grain (vert).....	95
Figure 75. Comparaison entre expérience et modèle pour 3 essais menés à 140 mbar en HF et à des températures comprises entre 375 et 475°C : a) courbes du degré d'avancement en fonction du temps b) courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement.....	97



Figure 76. Comparaison entre expérience et modèle pour 3 essais menés à 375°C et à des pressions en HF comprises entre 140 et 720 mbar : a) courbes du degré d'avancement en fonction du temps b) courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement.....	98
Figure 77. Représentation géométrique de la thermobalance (a), ainsi que le zoom sur le maillage autour du creuset (b) et les vitesses d'écoulement du gaz en $m.s^{-1}$ (c) dans la zone autour du creuset. ....	99
Figure 78. Evolution de la pression d'HF avec le temps dans la thermobalance. La courbe rouge a été simulée avec CIN4, et la bleue est une fonction sigmoïdale représentative.....	100
Figure 79. Courbes cinétiques comparatives entre expérience et modèle avec prise en compte du remplissage de la thermobalance. ....	101
Figure 80. Représentation schématique du mécanisme réactionnel de croissance de $UF_4$ ...	102
Figure 81. Evolution des coefficients de diffusion de Knudsen (bleu), moléculaire (rouge) et de Bosanquet (vert) en fonction du diamètre de pore à 475°C pour l'HF. ....	112
Figure 82. Variation de la conductivité thermique du mélange gazeux en fonction de la température pour trois compositions de mélange. Les valeurs de la légende sont respectivement les fractions molaires d'Argon, d'HF et de vapeur d'eau.....	114
Figure 83. Comparaison entre l'expérience, la simulation à l'échelle micro et la simulation méso de référence : degré d'avancement en fonction du temps (a), vitesse en fonction du degré d'avancement (b). ....	116
Figure 84. Evolution de la pression d'HF (a), d' $H_2O$ (b), de la température (c), du degré d'avancement sur toute la réaction (d) et durant les premiers instants (e) en fonction de la distance radiale dans l'agglomérat et à différents instants (cf légende) pour la simulation de référence.....	118
Figure 85. Variation du terme d'écart à l'équilibre thermodynamique en fonction du temps et de la position radiale dans l'agglomérat.....	119
Figure 86. Courbes cinétiques du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse en fonction du degré d'avancement (b) pour la simulation de référence, et deux simulations où la pression extérieure de vapeur d'eau est fixée à 500 et 5000 Pa. ....	120
Figure 87. Variations de la pression partielle d'HF, d' $H_2O$ et du terme d'écart à l'équilibre en fonction de la position radiale dans l'agglomérat à différents instants pour une pression extérieure fixée à 5000 Pa. ....	121
Figure 88. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour les trois tailles d'agglomérat de rayon 25, 50 et 100 $\mu m$ . ....	122
Figure 89. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour les quatre diamètres moyens de pore : 50, 100, 200 et 400 nm. ....	123
Figure 90. Courbes du degré d'avancement en fonction du temps (a) et de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour les trois porosités initiales : 0,6 - 0,5 et 0,4.....	124
Figure 91. Comparaison entre la simulation de référence (bleu) et celle faite avec l'hypothèse d'une porosité initiale égale à 0,4 et un rayon d'agglomérat de 100 $\mu m$ (rouge) : degré d'avancement en fonction du temps (a), vitesse en fonction du degré d'avancement (b). ....	125
Figure 92. Evolution de la pression d'HF (a), d' $H_2O$ (b), du degré d'avancement (c) et du terme d'écart à l'équilibre (d) en fonction de la position radiale dans l'agglomérat et du	

<i>temps (cf légende) pour une simulation avec une porosité initiale de 0,4 et un rayon d'agglomérat de 100µm.....</i>	<i>126</i>
<i>Figure 93. Variation du degré d'avancement en fonction du temps (a) et variation de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour trois tas de poudre d'épaisseur variable : 0,8 – 2,4 et 4,8 mm. ....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 94. Variations du degré d'avancement en fonction du temps pour un tas de poudre de 2,4 mm d'épaisseur se transformant à différentes températures et pressions partielles d'HF.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 95. Variation du degré d'avancement en fonction du temps (a) et variation de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement (b) pour l'hydrofluoration d'une pastille à 400°C et 340 mbar d'HF. ....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 96. Evolution du degré d'avancement en fonction du temps sur plusieurs essais réalisés dans les mêmes conditions de température, de pression (400°C, 340 mbar d'HF) et de compactage. ....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 97. Schéma illustrant la zone d'analyse pour la mesure de porosité. La pastille est polie jusqu'au trait orange, les images MEB sont prises par le haut de la pastille.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 98. Courbes d'évolution de la porosité des pastilles durant la transformation d'UO<sub>2</sub> en UF<sub>4</sub> au centre de la pastille (rouge) et au bord de la pastille (bleu). ....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 99. Micrographie MEB d'une pastille d'UF<sub>4</sub>. Le diamètre de la pastille est égal à 5 mm, et une partie externe de la pastille s'est fissurée puis s'est désolidarisée.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 100. Représentation du four de la thermobalance. a) four complet b) zoom sur le maillage dans la zone proche de la nacelle c) Vitesse d'écoulement des gaz autour de la nacelle exprimés en m.s<sup>-1</sup>. ....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 101. Variations du degré d'avancement en fonction du temps pour trois hauteurs de poudre différentes. Les courbes expérimentales sont en trait plein et les courbes simulées sont en pointillés.....</i>	<i>138</i>
<i>Figure 102. Variations de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement pour trois hauteurs de poudre différentes. Les courbes expérimentales sont en trait plein et les courbes simulées sont en pointillés.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 103. Courbes cinétiques de la transformation d'un tas de poudre de 3 mm à 340 mbar d'HF et à différentes températures. a) variations du degré d'avancement en fonction du temps b) variations de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement.....</i>	<i>140</i>
<i>Figure 104. Variations du terme d'écart à l'équilibre en fonction du temps pour les deux simulations à 375°C et 450°C. ....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 105. Résultats de simulation montrant l'évolution du degré d'avancement et des pressions partielles de gaz au sein du creuset en fonction du temps lors de la transformation d'un tas de poudre d'épaisseur 4,8 mm à 400°C et 340 mbar d'HF. ....</i>	<i>142</i>
<i>Figure 106. Maillage et écoulement des gaz pour la modélisation de l'hydrofluoration d'une pastille compactée d'UO<sub>2</sub>.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 107. Comparaison expérience-modèle des courbes cinétiques pour la transformation d'une pastille de poudre à 400°C et 340 mbar d'HF.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 108. Evolution des pressions partielles de gaz et du degré d'avancement local en fonction du temps au sein de la pastille.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 109. Variation de l'enthalpie libre standard en fonction de la température.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 110. Courbes d'équilibre thermodynamique à différentes températures entre 600 K et 900 K.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 111. Schéma des différentes voies de préparation d'une poudre.....</i>	<i>155</i>

Figure 112. Principe de fonctionnement d'un polisseur ionique. a) vue de côté b) vue de dessus c) Micrographie d'une section obtenue par polissage ionique.....	156
Figure 113. Image MEB possédant un recouvrement de 20% (a et b), et image reconstruite avec ImageJ (c).....	157
Figure 114. Image brute (a), et étapes de seuillage (b) et de labellisation (c) qui permettent d'obtenir une distribution de taille de pores en 2D. ....	158
Figure 115. Image brute (a) et image seuillée ayant subi un algorithme de séparation des grains (b) permettant de mesurer une distribution de taille des grains, représentés en noir.	159
Figure 116. Techniques d'analyse 3D et leurs résolutions respectives [103] .....	160
Figure 117. Schémas de principes du FIB-SEM. Le faisceau ionique frappe l'échantillon à la perpendiculaire tandis que le faisceau électronique possède un angle de 52° [103] .....	160
Figure 118. Visualisation du pilier apparaissant après dépôt de platine protecteur et dégagement des zones alentour .....	161
Figure 119. Visualisation du réseau de pores. Tous les pores dont la longueur est comprise entre 10 et 100 nm sont en rouge et les autres sont en gris.....	162
Figure 120. Représentation du grain partiellement transformé. $r_0$ est le rayon initial du grain, $r_i$ le rayon du grain d' $UO_2$ non transformé, et $r_e$ le rayon total du grain.....	163

## Liste des tableaux

---

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des oxydes issus de la calcination en fonction de la température de calcination [8].....	9
Tableau 2. Evolution de la surface spécifique en fonction du degré d'avancement [4].....	10
Tableau 3. Données cristallographiques pour les cinq polymorphes du trioxyde d'uranium. .	12
Tableau 4. Paramètres structuraux du tétrafluorure d'uranium .....	16
Tableau 5. Expressions de la fonction $S_m$ pour quelques cas limites de réactions à germination instantanée - croissance anisotrope [45] .....	23
Tableau 6. Classement des pores en fonction de leur diamètre [49].....	28
Tableau 7. Principales équations du modèle boulet [64] .....	33
Tableau 8. Conditions opératoires et énergies d'activation apparente de l'hydrofluoration ..	37
Tableau 9. Paramètres d'optimisation du modèle boulet pour les deux oxydes ex-ADU et ex-peroxyde [79].....	43
Tableau 10. Paramètres d'optimisation du modèle Boulet pour les oxydes D et T [66] .....	44
Tableau 11. Récapitulatif des techniques de caractérisation, ainsi que des principales informations qu'elles délivrent.....	54
Tableau 12. Evolution de taille des domaines cohérents pour les trois oxydes étudiés.....	59
Tableau 13. Résultats de l'analyse par BET et BJH sur les trois oxydes. La surface spécifique diminue lors de la calcination, et les mésopores disparaissent. On note l'absence de micropores.....	62
Tableau 14. Débit de gaz porteur, et pression partielle en HF correspondante .....	73
Tableau 15. Valeurs des degrés d'avancement calculés par pesée et par analyse d'image pour les 4 essais.....	78
Tableau 16. Valeurs des paramètres expérimentaux avant et après décrochement .....	84
Tableau 17. Conditions du test du cas limite.....	86

Tableau 18. Expression des fonctions d'espace selon la zone de l'étape limitant la croissance, où $V_{mA}$ , $r_0$ , $Z$ et $l_0$ sont respectivement le volume molaire d' $UO_2$ , le rayon moyen des grains, le coefficient de Pilling et Bedworth et une longueur arbitraire égale à 1 m.....	89
Tableau 19. Valeurs de Phi obtenues par le module d'optimisation de CIN4 .....	92
Tableau 20. Paramètres d'entrée du modèle qui servent de référence .....	115
Tableau 21. Valeurs numériques des paramètres d'entrée du modèle pour la transformation des tas de poudre.....	136
Tableau 22. Coefficients de diffusion moléculaire et effectif du fluorure d'hydrogène et de la vapeur d'eau.....	136
23. Epaisseur de 4,8 mm .....	167
24. Epaisseur de 2,4 mm .....	168
25. Epaisseur de 0,8 mm .....	169
26. Température de 375°C.....	170
27. Température de 450°C.....	171
28. Pression de 205 mbar.....	172

## Liste des références bibliographiques

---

- [1] L. Patarin, *Cycle du combustible nucléaire*, 2012, EDP Sciences.
- [2] J. Jourde, *Modélisation numérique du four à lit coulant réalisant la conversion du trioxyde d'uranium en tétrafluorure*, 2000, Thèse, Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [3] C. Nicole, *Etude et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium en four tournant*, 1996, Thèse, Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [4] S. Perrin, *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octo-oxyde de triuranium par l'hydrogène*, 2002, Thèse, Saint-Etienne, Ecole des Mines de St-Etienne.
- [5] C. Brun, *Modélisation de la cinétique de réduction des oxydes d'uranium par l'hydrogène. Réactivité de germination et de croissance*, 1997, Thèse, St-Etienne, Ecole des Mines de St-Etienne.
- [6] L. Favergeon, J. Morandini, M. Pijolat et M. Soustelle, *A General Approach for Kinetic Modeling of Solid-Gas Reactions at Reactor Scale: Application to Kaolinite Dehydroxylation*. Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, 2013. **68**(6): p. 1039-1048.
- [7] B. Narasimha Murty, P. Balakrishna, R.B. Yadav et C. Ganguly, *Influence of temperature of precipitation on agglomeration and other powder characteristics of ammonium diuranate*. Powder Technology, 2001. **115**(2): p. 167-183.
- [8] S. Manna, P. Karthik, A. Mukherjee, J. Banerjee, S.B. Roy et J.B. Joshi, *Study of calcinations of ammonium diuranate at different temperatures*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **426**(1–3): p. 229-232.
- [9] S. Manna, S.B. Roy et J.B. Joshi, *Study of crystallization and morphology of ammonium diuranate and uranium oxide*. Journal of Nuclear Materials, 2012. **424**(1–3): p. 94-100.
- [10] Z.R. Ismagilov, S.V. Lazareva, N.V. Shikina, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, Y.V. Ostrovsky, N.A. Rudina, V.A. Rogov, and V.A. Ushakov, *Preparation and characterization of bulk uranium oxides for catalysis*. Mendeleev Communications, 2011. **21**(4): p. 209-211.
- [11] S. Aronson et J.C. Clayton, *Kinetics of the reduction of  $U_4O_9$  in hydrogen*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1958. **7**(4): p. 384-391.
- [12] R.E. DeMarco et M.G. Mendel, *The reduction of high surface area uranium trioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1960. **64**(1): p. 132-133.
- [13] K.J. Notz et M.G. Mendel, *X-ray and kinetic study of the hydrogen reduction of  $\gamma$ - $UO_3$* . Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1960. **14**(1–2): p. 55-64.
- [14] S.A. Morrow, S. Graves et L. Tomlinson, *Hydrogen reduction of low-surface area uranium trioxide*. Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**.
- [15] V.H. Heiskala, *Kinetics of Hydrogen Reduction of Uranium Trioxide*. The Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(6): p. 2012-2016.

- [16] A.H. Le Page et A.G. Fane, *The kinetics of hydrogen reduction of  $UO_3$  and  $U_3O_8$  derived from ammonium diuranate*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1974. **36**(1): p. 87-92.
- [17] T. Gilardi, *Etude par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée des mécanismes d'oxydation et de réduction des oxydes d'uranium*, 1993, Marseille, Université de Provence.
- [18] W.H. Zachariasen, *Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types*. Acta Crystallographica, 1948. **1**(5): p. 265-268.
- [19] D. P.C., *Interpretation of the X-ray powder pattern of  $\beta$ - $UO_3$* . Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(8): p. 1468-1470.
- [20] S. Siegel et H.R. Hoekstra, *Bond lengths in gamma-uranium trioxide*. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 1971. **7**(5): p. 455-459.
- [21] E. Wait, *A cubic form of uranium trioxide*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1955. **1**(4-5): p. 309-312.
- [22] P.C. Debets, *The structure of  $\beta$ - $UO_3$* . Acta Crystallographica, 1966. **21**(4): p. 589-593.
- [23] R. Thomas, *Réactivation des oxydes d'uranium en vue de leur hydrofluoration : influence des additifs et mécanismes*, 2011, Université Lille 1 Sciences et Technologies.
- [24] P. Taylor, D.D. Wood, A.M. Duclos et D.G. Owen, *Formation of uranium trioxide hydrates on  $UO_2$  fuel in air-steam mixtures near 200°C*. Journal of Nuclear Materials, 1989. **168**(1-2): p. 70-75.
- [25] B. Loopstra, *Neutron diffraction investigation of  $U_3O_8$* . Acta Crystallographica, 1964. **17**(6): p. 651-654.
- [26] J.D. Higgs, B.J. Lewis, W.T. Thompson et Z. He, *A conceptual model for the fuel oxidation of defective fuel*. Journal of Nuclear Materials, 2007. **366**(1-2): p. 99-128.
- [27] V.I. Bazhanov, *Refinement of the structural parameters and the structure of the uranium tetrafluoride molecule*. Journal of Structural Chemistry, 1990. **31**(6): p. 888-892.
- [28] G.V. Girichev, V.M. Petrov, N.I. Giricheva, E.Z. Zasorin, K.S. Krasnov et Y.M. Kiselev, *An electron diffraction study of the structure of the uranium tetrafluoride molecule*. Journal of Structural Chemistry, 1983. **24**(1): p. 61-65.
- [29] S. Kern, J. Hayward, S. Roberts, J. J. W. Richardson, F.J. Rotella, L. Soderholm, B. Cort, M. Tinkle, M. West, D. Hoisington, and G.H. Lander, *Temperature variation of the structural parameters in actinide tetrafluorides*. The Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(11): p. 9333-9337.
- [30] R.J.M. Konings, A.S. Booiij, A. Kovács, G.V. Girichev, N.I. Giricheva et O.G. Krasnova, *The infrared spectrum and molecular structure of gaseous  $UF_4$* . Journal of Molecular Structure: Theochem, 1996. **378**(2): p. 121-131.
- [31] J. Shankar, P.G. Khubchandani et V.M. Padmanabhan, *Crystallographic Data. 161. Uranium Tetrafluoride,  $UF_4$* . Analytical Chemistry, 1957. **29**(9): p. 1374-1374.
- [32] A.Y. Teterin, Y.A. Teterin, K.I. Maslakov, A.D. Panov, M.V. Ryzhkov et L. Vukcevic, *Electronic structure of solid uranium tetrafluoride  $UF_4$* . Physical Review B, 2006. **74**(4).
- [33] Y.A. Teterin, V.A. Terehov, M.V. Ryzhkov, I.O. Utkin, K.E. Ivanov, A.Y. Teterin et A.S. Nikitin, *The role of the  $U6p,5f$  electrons in chemical bonding of uranyl and uranium fluorides: X-ray photoelectron and X-ray emission studies*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **114-116**(0): p. 915-923.

- [34] E. Thibaut, J.P. Boutique, J.J. Verbist, J.C. Levet et H. Noel, *Electronic structure of uranium halides and oxyhalides in the solid state. An x-ray photoelectron spectral study of bonding ionicity*. Journal of the American Chemical Society, 1982. **104**(20): p. 5266-5273.
- [35] B. Morel et S. Chatain, *2.06 - The U-F System*, in *Comprehensive Nuclear Materials*, Rudy J. M. Konings, Editor 2012, Elsevier: Oxford. p. 197-215.
- [36] C.D. Harrington et A.E. Ruehle, *Uranium Production Technology*, 1959, Prepared Under Contract with the United States Atomic Energy Commission.
- [37] G.G. Briggs, *Chemical equilibria and reaction rates for hydrofluorination of UO<sub>2</sub> from "ammonium diuranate" and from UO<sub>3</sub>*, 1958, National Lead Company of Ohio.
- [38] L. Tomlinson, S.A. Morrow et S. Graves, *Kinetics of the hydrofluorination of uranium dioxide*. Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**: p. 1008-1018.
- [39] J.K. Dawson, R.W.M. D'Eye et A.E. Truswell, *The hydrated tetrafluorides of uranium and plutonium*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1954(0): p. 3922-3929.
- [40] Y.V. Gagarinskii, E.I. Khanaev, N.P. Galkin, L.A. Anan'eva et S.P. Gabuda, *The crystal hydrate UF<sub>4</sub>·4/3 H<sub>2</sub>O*. Soviet Atomic Energy, 1965. **18**(1): p. 43-48.
- [41] E.I. Khanaev, E.G. Teterin et L.A. Luk'yanova, *IR spectroscopic study of dehydration products of UF<sub>4</sub> and PUF<sub>4</sub> crystal hydrates in an anhydrous HF current*. Journal of Applied Spectroscopy, 1967. **6**(6): p. 533-538.
- [42] V.V. Bakakin, Y.V. Gagarinskii, S.V. Borisov, G.M. Zadneprovskii et S.A. Durasova, *Some crystallochemical peculiarities of the cubic form of hydrated uranium tetrafluoride*. Journal of Structural Chemistry, 1965. **6**(4): p. 536-539.
- [43] Q. Wang et R.M. Pitzer, *Structure and Spectra of UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and Its Hydrated Species*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(36): p. 8370-8375.
- [44] M. Pijolat et M. Soustelle, *Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions*. Thermochemica Acta, 2008. **478**(1-2): p. 34-40.
- [45] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène*, 2006, Hermès Science, Lavoisier.
- [46] E.A. Mason et A.P. Malinauskas, *Gas transport in porous media: the dusty-gas model*, 1983, Elsevier.
- [47] J. Gosse, *Propriétés de transport des gaz à pression modérée*. Techniques de l'ingénieur Équations d'états et constantes thermiques, 1991(ref. article : k425).
- [48] M. Sahimi, G.R. Gavalas et T.T. Tsotsis, *Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media*. Chemical Engineering Science, 1990. **45**(6): p. 1443-1502.
- [49] J. Rouquerol et F. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Techniques de l'ingénieur, 2003. **p1050**.
- [50] J. Szekely et J.W. Evans, *A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary*. Chemical Engineering Science, 1970. **25**(6): p. 1091-1107.
- [51] K.B. Bischoff, *Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems*. Chemical Engineering Science, 1963. **18**(11): p. 711-713.
- [52] S.K. Bhatia, *On the pseudo steady state hypothesis for fluid solid reactions*. Chemical Engineering Science, 1985. **40**(5): p. 869-872.
- [53] H.Y. Sohn et H.-J. Sohn, *The Effect of Bulk Flow Due to Volume Change in the Gas Phase on Gas-Solid Reactions: Initially Nonporous Solids*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1980. **19**(2): p. 237-242.

- [54] J. Szekely et J.W. Evans, *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II: The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets*. Chemical Engineering Science, 1971. **26**(11): p. 1901-1913.
- [55] J. Szekely, C.I. Lin et H.Y. Sohn, *A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary—V an experimental study of the reduction of porous nickel-oxide pellets with hydrogen*. Chemical Engineering Science, 1973. **28**(11): p. 1975-1989.
- [56] J. Szekely et M. Propster, *A structural model for gas solid reactions with a moving boundary—VI: The effect of grain size distribution on the conversion of porous solids*. Chemical Engineering Science, 1975. **30**(9): p. 1049-1055.
- [57] C. Georgakis, C.W. Chang et J. Szekely, *A changing grain size model for gas—solid reactions*. Chemical Engineering Science, 1979. **34**(8): p. 1072-1075.
- [58] P.V. Ranade et D.P. Harrison, *The grain model applied to porous solids with varying structural properties*. Chemical Engineering Science, 1979. **34**(3): p. 427-432.
- [59] E.E. Petersen, *Reaction of porous solids*. AIChE Journal, 1957. **3**(4): p. 443-448.
- [60] S.K. Bhatia et D.D. Perlmutter, *A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control*. AIChE Journal, 1980. **26**(3): p. 379-386.
- [61] S.K. Bhatia et D.D. Perlmutter, *A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects*. AIChE Journal, 1981. **27**(2): p. 247-254.
- [62] S.K. Bhatia et D.D. Perlmutter, *Unified treatment of structural effects in fluid-solid reactions*. AIChE Journal, 1983. **29**(2): p. 281-289.
- [63] F. Patisson, F. Galant et D. Ablitzer, *A non-isothermal, non-equimolar transient kinetic model for gas-solid reactions*. Chemical Engineering Science, 1998. **53**(4): p. 697-708.
- [64] F. Patisson, *Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide*, 2005, HDR, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [65] H. Sohn, *The law of additive reaction times in fluid-solid reactions*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1978. **9**(1): p. 89-96.
- [66] F. Scaffo, F. Patisson, J.L. Houzelot et D. Ablitzer, *Modelling of a gas-solid reaction with porosity changes*. Rev. Met. Paris, 2000. **97**(12): p. 1463-1470.
- [67] G.R. Gavals, *A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates*. AIChE Journal, 1980. **26**(4): p. 577-585.
- [68] I.B. Johns, *Equilibrium constants and heats of reaction for the hydrofluorination of uranium dioxide and plutonium dioxide*, in LA-381, 1945.
- [69] C.W. Kuhlman, *Reaction rate of the fluorination of uranium dioxide at a continuously increasing temperature*, in OSTI MCW-121, 1948.
- [70] R.W.L.e. al., *Green salt moving bed process*, 1955, USAEC Report NBL-105.
- [71] G.J. Petretic et H. Bertram, *Summary Report on the Long Range program for the period ending February 15, 1953*, USAEC Report NYO-2039. p. 6-37.
- [72] O. Knacke, O. Kubaschewski et K. Hesselmann, *Thermochemical properties of inorganic substances*, 1991, Springer-Verlag.
- [73] E.C. Costa et J.M. Smith, *Kinetics of noncatalytic, nonisothermal, gas-solid reactions: Hydrofluorination of uranium dioxide*. AIChE Journal, 1971. **17**(4): p. 947-958.
- [74] R.M. Dell et V.J. Wheeler, *Chemical reactivity of uranium trioxide. Part 1.-Conversion to U3O8, UO2 and UF4*. Transactions of the Faraday Society, 1962. **58**: p. 1590-1607.
- [75] R.F. DeMarco, D.C. Bonfer et R.C. Abbott, *A kinetic study of the reaction  $UO_2+4HF \Rightarrow UF_4+2H_2O$* , US Atomic Energy Comm., Editor, 1957.



- [76] W.P. Ellis et B.W. Roberts, *Fluoride Interference Films on Uranium Dioxide. II. Kinetics of the Hydrofluorination Reaction*. The Journal of Chemical Physics, 1963. **39**(5): p. 1176-1181.
- [77] G.G. Briggs, *A thermobalance investigation of starch as a reducing agent in the conversion of uranium trioxide to uranium tetrafluoride*, 1956, National Lead Company Ohio.
- [78] C. Nicole, F. Patisson, D. Ablitzer et J.L. Houzelot, *A thermogravimetric study of the kinetics of hydrofluorination of uranium dioxide*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(23): p. 5213-5222.
- [79] F. Scaffo, *Cinétique et modélisation d'une réaction gaz-solide avec évolution de la porosité : l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium*, 1998, DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine: Nancy.
- [80] L. Sabatier, *Le four à lit coulant réalisant la transformation du trioxyde d'uranium en tétrafluorure d'uranium. Etude et modélisation cinétique*, 1994, Thèse, Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [81] L. Rouchon, *Etude cinétique expérimentale et modélisation de la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium*, 2012, Thèse, Saint-Etienne, Ecole des Mines, SPIN.
- [82] M. Mansour, *Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre*, 2013, Thèse, Saint-Etienne, Ecole des Mines, SPIN.
- [83] L. Rouchon, L. Favergeon et M. Pijolat, *Analysis of the kinetic slowing down during carbonation of CaO by CO<sub>2</sub>*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013. **113**(3): p. 1145-1155.
- [84] B. Jouffrey et M. Kariik, *Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Microscope, échantillons et diffraction*, in *Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages*, 2008, Editions T.I.
- [85] J. Chatelet, *Systèmes optroniques semi-actifs : Application du laser à la granulométrie*, 1996, Editions T.I.
- [86] J.-L. Daudon, *Thermogravimétrie*, in *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*, 2001, Editions T.I.
- [87] M. Pijolat, L. Favergeon et M. Soustelle, *From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$  rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid-gas reactions*. Thermochimica Acta, 2011. **525**(1-2): p. 93-102.
- [88] M. Pijolat, F. Valdivieso et M. Soustelle, *Experimental test to validate the rate equation " $da/dt=kf(\alpha)$ " used in the kinetic analysis of solid state reactions*. Thermochimica Acta, 2005. **439**(1-2): p. 86-93.
- [89] G. Valensi, *Comptes rendus Académie des Sciences*, 1936. **202**: p. 309.
- [90] R.E. Carter, *Kinetic Model for Solid-State Reactions*. The Journal of Chemical Physics, 1961. **34**(6): p. 2010-2015.
- [91] J.-L. Houzelot, *Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques*. Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques, 2013(ref. article : j4014).
- [92] N. Epstein, *On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media*. Chemical Engineering Science, 1989. **44**(3): p. 777-779.
- [93] P. Marc et B. Serge, *Transferts de chaleur dans les milieux poreux*. 1995(ref. article : b8250).
- [94] *Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors*. IAEA-TECDOC-1496, 2006.

- [95] B.E. Poling, J.M. Prausnitz et J.O. Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 2000, McGraw-Hill Education.
- [96] S. Preibisch, S. Saalfeld et P. Tomancak, *Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions*. *Bioinformatics*, 2009. **25**(11): p. 1463-1465.
- [97] X. Xu, S. Xu, L. Jin et E. Song, *Characteristic analysis of Otsu threshold and its applications*. *Pattern Recognition Letters*, 2011. **32**(7): p. 956-961.
- [98] P.R. Munroe, *The application of focused ion beam microscopy in the material sciences*. *Materials Characterization*, 2009. **60**(1): p. 2-13.
- [99] N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, T. Piquero, P.L. Pommier, D. Rochais et E. Bruneton, *3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(18): p. 7541-7549.
- [100] J. Joos, T. Carraro, A. Weber et E. Ivers-Tiffée, *Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(17): p. 7302-7307.
- [101] P.R. Shearing, J. Golbert, R.J. Chater et N.P. Brandon, *3D reconstruction of SOFC anodes using a focused ion beam lift-out technique*. *Chemical Engineering Science*, 2009. **64**(17): p. 3928-3933.
- [102] J.R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J.M. Hiller, D.J. Miller, K. Thornton, P.W. Voorhees, S.B. Adler, and S.A. Barnett, *Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode*. *Nat Mater*, 2006. **5**(7): p. 541-544.
- [103] N. Vivet, *Microstructure de matériaux entrant dans la composition de piles à combustible de type SOFC*, 2011, CEA le Ripault.
- [104] P. Thevenaz, U.E. Ruttimann et M. Unser, *A pyramid approach to subpixel registration based on intensity*. *Image Processing, IEEE Transactions on*, 1998. **7**(1): p. 27-41.
- [105] C.Geuzaine, J.F.Remacle, *Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities*, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2009, **79** (11) : p.1309-1331

École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Simon PAGES

Experimental study and modeling of the hydrofluorination of uranium dioxide

Speciality : Process engineering

Keywords : uranium, hydrofluorination, mechanism, diffusion, porosity, kinetics, thermogravimetry.

Abstract :<

A kinetic study of hydrofluorination of uranium dioxide was performed between 375 and 475°C under partial pressures of HF between 42 and 720 mbar. The reaction was followed by thermogravimetry in isothermal and isobaric conditions. The kinetic data obtained coupled with a characterization of the powder before, during and after reaction by SEM, EDS, BET and XRD showed that the powder grains of  $\text{UO}_2$  are transformed according a model of instantaneous germination, anisotropic growth and internal development. The rate limiting step of the growth process is the diffusion of HF in the  $\text{UF}_4$  layer. A mechanism of growth of the  $\text{UF}_4$  layer has been proposed. In the temperature and pressure range studied, the reaction is of first order with respect to HF and follows an Arrhenius law. A rate equation was determined and used to perform kinetic simulations which have shown a very good correlation with experience.

Coupling of this rate equation with heat and mass transport phenomena allowed to perform simulations at the scale of a powder's agglomerate. They have shown that some structures of agglomerates influence the rate of diffusion of the gases in the porous medium and thereby influence the reaction rate. Finally kinetic simulations on powder's beds and pellets were carried out and compared with experimental rates. The experimental and simulated kinetic curves have the same paces, but improvements in the simulations are needed to accurately predict rates: the coupling between the three scales (grain, agglomerate, oven) would be a good example.

École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne

NNT : *Communiqué le jour de la soutenance*

Simon PAGES

Etude cinétique et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : uranium, hydrofluoration, cinétique, diffusion, mécanisme, porosité, thermogravimétrie.

Résumé :

Une étude cinétique de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium a été menée entre 375 et 475°C sous des pressions partielles d'HF comprises entre 42 et 720 mbar. La réaction a été suivie par thermogravimétrie isotherme et isobare. Les données cinétiques obtenues, couplées à une caractérisation de la poudre avant, pendant et après réaction par MEB, EDS, DRX et BET, ont montré que les grains de poudre d' $\text{UO}_2$  se transforment selon un modèle de germination instantané, croissance anisotrope et développement interne. L'étape limitant la vitesse de croissance est la diffusion d'HF dans la couche d' $\text{UF}_4$ . Un mécanisme de croissance de la couche d' $\text{UF}_4$  a été proposé. Dans le domaine de température et de pression étudié, la réaction est d'ordre 1 par rapport à HF et suit une loi d'Arrhénius. Une équation de vitesse a été déterminée et a servi à effectuer des simulations cinétiques qui ont toutes montré une très bonne corrélation avec l'expérience.

Le couplage de cette équation de vitesse avec les phénomènes de transport de chaleur et de matière a permis d'effectuer des simulations à l'échelle d'un agglomérat de poudre. Elles ont montré que certaines structures d'agglomérats influencent la vitesse de diffusion des gaz dans le milieu poreux et par conséquent influencent la vitesse de réaction. Enfin des simulations de vitesse de transformation de tas de poudre et de pastilles ont été réalisées et comparées aux vitesses expérimentales. Les courbes cinétiques expérimentales et simulées ont même allure, mais des améliorations dans les simulations sont nécessaires pour pouvoir prédire avec précision des vitesses : le couplage entre les trois échelles (grain, agglomérat, four) en est un exemple.